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

JULIANE NOGUEIRA DE ALBUQUERQUE

**PRODUÇÃO DE METANO EM ANSBBR TERMOFÍLICO A PARTIR DA
CODIGESTÃO DE GLICERINA, SORO DE QUEIJO E VINHAÇA DE CANA-DE-
AÇÚCAR**

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2020

JULIANE NOGUEIRA DE ALBUQUERQUE

**PRODUÇÃO DE METANO EM ANSBBR TERMOFÍLICO A PARTIR DA
CODIGESTÃO DE GLICERINA, SORO DE QUEIJO E VINHAÇA DE CANA-DE-
AÇÚCAR**

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

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2020

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.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

N345p	<p>Nogueira de Albuquerque, Juliane Produção de metano em AnSBBR termofílico a partir da codigestão de glicerina, soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar / Juliane Nogueira de Albuquerque; orientador José Alberto Domingues Rodrigues. São Carlos, 2020.</p> <p>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, 2020.</p> <p>1. Biogás. 2. Reator Anaeróbio. 3. Temperatura. 4. Bioenergia. 5. Agroindustrial. I. Título.</p>
-------	--

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenharia **JULIANE NOGUEIRA DE ALBUQUERQUE.**

Título da tese: " Produção de metano em AnSBBR termofílico a partir da codigestão de glicerina, soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar".

Data da defesa: 28/05/2020.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **José Alberto Domingues Rodrigues**
(Orientador)
(Instituto Mauá de Tecnologia/IMT-EEM)

Aprovado

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

Aprovado

Profa. Dra. **Suzana Maria Ralsznei**
(Instituto Mauá de Tecnologia/IMT-EEM)

Aprovado

Prof. Dr. **Eduardo Lucas Subtil**
(Universidade Federal do ABC/UFABC)

Aprovado

Prof. Dr. **Ronan Cleber Contrera**
(Escola Politécnica/EP-USP)

Aprovado

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

Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendiando**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sônia e Fernando, que são a base da minha existência, por todo o apoio, suporte, respeito e incentivo em cada fase desta trajetória. Às minhas irmãs, Fernanda e Amanda pela cumplicidade e apoio incondicional. Os amo e admiro muito.

Ao prof. Dr. José Alberto pela orientação, pela disponibilidade, pela amizade e, o mais importante, pelo incentivo durante os muitos momentos difíceis ao longo do projeto e confiança no meu trabalho. Obrigada por tudo!

À prof. Dra. Suzana Maria Ratusznei, pelo apoio e colaboração durante o projeto e pela amizade. Sempre disposta a ouvir e compartilhar boas histórias.

À dona Neusa pelo acolhimento e por suprir a falta da família.

À turma do laboratório, Ana Paula, Daher, Jéssica, Lia, Marina e Sandro pela ajuda nos experimentos, pelas muitas conversas e risadas e pela amizade.

À Dra. Giovanna e Dra. Roberta por todo o apoio durante os experimentos e pelas conversas.

Aos grandes amigos de longa data e os mais recentes, por acompanhar todo o processo, pelo apoio e pelas risadas. À todos os integrantes do Sancabadalada pela amizade desde o mestrado, por compartilhar e entender os altos e baixos da vida de pós-graduação e, o mais importante, por tornarem o processo muito mais alegre.

Ao departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo e à Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia pelo espaço e apoio para a realização deste projeto.

À CAPES e FAPESP, pelo financiamento do projeto.

À todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada.

RESUMO

ALBUQUERQUE, J. N. **Produção de metano em AnSBBR termofílico a partir da codigestão de glicerina, soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar.** 2020. 187 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Este trabalho investigou a aplicação de um reator anaeróbio termofílico operado em bateladas sequenciais ou em bateladas alimentadas sequenciais, contendo biomassa imobilizada em suporte inerte e agitação mecânica (AnSBBR) visando a adequação ambiental e a produção de metano a partir da codigestão, em pares, de resíduos gerados nas indústrias de biodiesel (glicerina), de laticínios (soro de queijo) e de etanol (vinhaça), no qual foram implementadas diferentes combinações entre os substratos (soro-vinhaça; glicerina-soro; e, glicerina-vinhaça). Os ensaios foram separados em etapas: (i) variação da composição da água residuária; (ii) elevação da carga orgânica com o aumento da concentração afluente; (iii) alteração da estratégia de alimentação; e, (iv) modificação da temperatura de operação (50 e 45 °C). O sistema foi avaliado em função da estabilidade operacional e dos indicadores de desempenho referentes à produtividade de metano (PrM) e rendimento entre metano gerado e matéria orgânica removida ($Y_{DQO-REM}$). Em termos experimentais, os resultados indicaram a viabilidade de produzir metano utilizando as combinações de substratos estudadas. As condições operadas em bateladas alimentadas sequenciais e temperatura de 55 °C apresentaram melhores resultados. Na codigestão entre soro e vinhaça, a condição de 25 % soro e 75 % vinhaça e COV_A de 24,4 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ atingiu 79 % de remoção de DQO, PrM de 272 $mol_{CH_4}.m^{-3}.d^{-1}$ e $Y_{DQO-REM}$ de 14,1 $mmol_{CH_4}.gDQO^{-1}$. Em relação à codigestão entre glicerina e soro, a condição de 75 % glicerina e 25 % soro e COV_A de 19,1 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ apresentou 64 % de remoção de DQO, PrM de 244 $mol_{CH_4}.m^{-3}.d^{-1}$ e $Y_{DQO-REM}$ de 15,6 $mmol_{CH_4}.gDQO^{-1}$. Considerando a aplicação do AnSBBR termofílico em um laticínio de porte médio, a recuperação de energia seria de, respectivamente, 94 $MWh.mês^{-1}$ e 120 $MWh.mês^{-1}$. No caso da codigestão entre glicerina e vinhaça, o aumento da COV_A para 11,1 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ só foi possível ao reduzir a proporção de glicerina de 25 % para 12,5 % e aumentar a proporção de 87,5 % vinhaça. O sistema apresentou remoção de DQO de 72 %, PrM de 73 $mol_{CH_4}.m^{-3}.d^{-1}$ e $Y_{DQO-REM}$ de 9,1 $mmol_{CH_4}.gDQO^{-1}$, cuja recuperação de energia estimada foi de 4.100 $MWh.mês^{-1}$. Em todas as condições estudadas o modelo cinético foi ajustado aos dados experimentais.

Palavras-chave: Biogás. Reator anaeróbio. Temperatura. Bioenergia. Agroindustrial.

ABSTRACT

ALBUQUERQUE, J. N. **Thermophilic AnSBBR for methane production by co-digestion of glycerin, cheese whey and sugarcane vinasse.** 2020. 187 p. Thesis (Doctor's degree in Hydraulics and Sanitation Engineering) – School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2020.

In this work, it was investigated the co-digestion, in pairs, of agro-industrial wastewater generated by dairy (cheese whey), biodiesel (glycerin) and ethanol (sugarcane vinasse) industry in a thermophilic anaerobic reactor with biomass immobilized on inert support, mechanically stirred and operated in sequential batch and fed-batch (AnSBBR) for environmental compliance and methane production. Different combinations between substrates were implemented (cheese whey-sugarcane vinasse; glycerin-cheese whey; and, glycerin-sugarcane vinasse). Assays were performed in steps: (i) wastewater composition; (ii) increase of organic load (AVOL) through the affluent concentration; (iii) changing the feeding strategy; and (iv) modification of the operating temperature. The system was evaluated according to operational stability and performance indicators related to methane productivity (MP_r) and the yield of methane generation relative to the amount of removed organic matter (Y_{COD-REM}). In experimental terms, the results indicated the feasibility of producing methane using the studied substrate combination. Best results were obtained at operation in fed-batch and at temperature of 55 °C. In co-digestion of cheese whey and sugarcane vinasse, assay conducted with 25 % cheese whey and 75 % sugarcane vinasse and AVOL 24,4 kgCOD.m⁻³.d⁻¹ reached 79 % of COD consumption, MP_r of 272 mol_{CH₄}.m⁻³.d⁻¹ and Y_{COD-REM} of 14,1 mmol_{CH₄}.gCOD⁻¹. Regarding co-digestion of glycerin and cheese whey, COD removal of 64 %, MP_r of 244 mol_{CH₄}.m⁻³.d⁻¹ and Y_{COD-REM} of 15,6 mmol_{CH₄}.gCOD⁻¹ were obtained in assay with 75 % glycerin and 25 % cheese whey and AVOL 19,1 kgCOD.m⁻³.d⁻¹. It was predict that the application of thermophilic AnSBBR in a medium-size dairy, the energy recovery would be 94 MWh.month⁻¹ and 120 MWh.month⁻¹, respectively. In the case of co-digestion of glycerin and sugarcane vinasse, the increase in AVOL to 11 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ was possible by reducing the proportion of glycerin from 25 % to 12,5 % and increasing the proportion of 87,5 % of sugarcane vinasse. The COD removal was 72 %, the MP_r was 73 mol_{CH₄}.m⁻³.d⁻¹ and Y_{COD-REM} of 9,1 mmol_{CH₄}.gDQO⁻¹, which estimated energy recovery was 4,100 MWh.month⁻¹. In all conditions studied, the kinetic model was adjusted to the experimental data.

Key-words: Biogas. Anaerobic reactor. Temperature. Bioenergy. Agro-industrial wastewater.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	13
LISTA DE SÍMBOLOS	15
LISTA DE TABELAS.....	17
LISTA DE FIGURAS	19
1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVOS	29
2.1 Objetivo Geral	29
2.2 Objetivos Específicos	29
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	31
3.1 Resíduos orgânicos produzidos na agroindústria.....	31
3.1.1 Glicerina: subproduto da produção de biodiesel.....	31
3.1.2 Soro de Queijo: subproduto da produção de queijo.....	33
3.1.3 Vinhaça de cana-de-açúcar: subproduto da produção de etanol.....	36
3.2 Processo de metanização da Matéria Orgânica.....	38
3.2.1 Codigestão anaeróbia de resíduos agroindustriais para a produção de biogás	39
3.2.2 Digestão anaeróbia em condição termofílica.....	44
3.3 Reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais	47
3.4 Considerações finais	49
4 MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1 AnSBBR com biomassa imobilizada e agitação mecânica.....	52
4.2 Água Residuária.....	54
4.2.1 Glicerina	56
4.2.2 Soro de queijo.....	56
4.2.3 Vinhaça de cana-de-açúcar	57
4.3 Inóculo, suporte inerte e procedimento de imobilização da biomassa anaeróbia	58
4.4 Análises físico-químicas e exame microbiológico	58
4.5 Fundamentos teóricos dos indicadores de desempenho.....	62
4.6 Fundamentos teóricos do modelo cinético.....	64
4.6.1 Modelo cinético da rota metabólica do Subprojeto (A).....	65
4.6.2 Modelo cinético da rota metabólica do Subprojeto (B).....	65
4.6.3 Modelo cinético da rota metabólica do Subprojeto (C).....	66
4.7 Estimativa do potencial energético	68
4.8 Procedimento experimental da operação do reator.....	71
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1 Subprojeto A: Soro de queijo e Vinhaça de cana-de-açúcar.....	77

5.1.1	Adaptação da biomassa.....	77
5.1.2	Etapa I – composição da água residuária	78
5.1.3	Etapa II – Otimização	85
5.1.4	Etapa III – Estratégia de Alimentação	93
5.1.5	Etapa IV – Temperatura.....	101
5.1.6	Exames microbiológicos.....	107
5.1.7	Estimativa do potencial energético	108
5.1.8	Comparação com a literatura	111
5.2	Subprojeto B: Glicerina e soro de queijo	113
5.2.1	Adaptação da biomassa.....	113
5.2.2	Etapa I – composição da água residuária	114
5.2.3	Etapa II – Otimização	121
5.2.4	Etapa III – Estratégia de Alimentação	129
5.2.5	Etapa IV – Temperatura.....	136
5.2.6	Exames microbiológicos.....	141
5.2.7	Estimativa do potencial energético	142
5.2.8	Comparação com a literatura	145
5.3	Subprojeto C: Glicerina e vinhaça de cana-de-açúcar	147
5.3.1	Adaptação da biomassa.....	147
5.3.2	Etapa I – Composição da água residuária	148
5.3.3	Etapa II –Estratégia de alimentação e otimização.....	155
5.3.4	Exames Microbiológicos.....	163
5.3.5	Estimativa do potencial energético	164
5.3.6	Comparação com a literatura	167
5.4	Considerações finais	168
6	CONCLUSÕES.....	171
7	SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS	173
8	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	175

LISTA DE ABREVIATURAS

AB	Alcalinidade a Bicarbonato
AcoD	<i>Anaerobic co-Digestion</i> (Codigestão Anaeróbia)
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
AnSBBR	<i>Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor</i> (Reator Anaeróbio em Bateladas Sequenciais com Biomassa Imobilizada)
ASBR	<i>Anaerobic Sequencing Batch Reactor</i> (Reator Anaeróbio em Batelada Sequencial)
B	Bateladas Sequenciais
BA	Bateladas Alimentadas Sequenciais
CNTP	Condição Normal de Temperatura e Pressão
CSTR	<i>Continuously Stirred-Tank Reactor</i> (Reator Anaeróbio de Agitação Contínua)
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
GEE	Gases do Efeito Estufa
IWA	<i>International Water Association</i> (Associação Internacional de Água)
NTK	Nitrogênio Total Kjeldhal
PCI	Poder Calorífico Inferior
PNPB	Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel
ProÁlcool	Programa Nacional do Alcool
TDH	Tempo de Detenção Hidráulico
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor</i> (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo)

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Denominação	Unidade
$\%_{\text{substrato}}$	Porcentagem do substrato (base DQO) na composição da água residuária	(%)
$(V_A)_{\text{IND}}$	Volume de água residuária alimentada por dia no reator industrial	$(\text{m}^3.\text{d}^{-1})$
$(V_{B+S})_{\text{IND}}$	Volume industrial ocupado pela biomassa imobilizada e suporte inerte	(m^3)
$(V_D)_{\text{IND}}$	Volume de diluição alimentado no reator industrial	(m^3)
$(V_R)_{\text{IND}}$	Volume total de meio líquido considerando os valores do volume alimentado por dia	(m^3)
$(V_{\text{RES}})_{\text{IND}}$	Volume residual industrial que permanece no reator após a descarga	(m^3)
$(V_T)_{\text{IND}}$	Volume de trabalho considerando o volume residual e o volume ocupado pela biomassa imobilizada em suporte inerte	(m^3)
$\Delta H_{\text{C-CH}_4}$	Entalpia de combustão de metano	$(\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$
AB	Alcalinidade a bicarbonato	$(\text{gCaCO}_3.\text{L}^{-1})$
AVT	Ácidos voláteis totais	$(\text{gHAc}.\text{L}^{-1})$
C^*_X	Quantidade de biomassa por massa de suporte inerte	$(\text{g.g-suporte}^{-1})$
C_{CAFL}	Concentração de matéria orgânica do afluente medida como Carboidrato	$(\text{gCarboidrato}.\text{L}^{-1})$
C_{CF}	Concentração de matéria orgânica do efluente medida como Carboidrato em amostra filtrada	$(\text{gCarboidrato}.\text{L}^{-1})$
C_{CI}	Concentração de compostos intermediários obtidos nos dados experimentais e no modelo cinético da rota metabólica	$(\text{mmol}.\text{L}^{-1})$
C_{COT}	Concentração de carbono orgânico total	$(\text{g}.\text{L}^{-1})$
C_{CT}	Concentração de matéria orgânica do efluente medida como Carboidrato em amostra não filtrada	$(\text{gCarboidrato}.\text{L}^{-1})$
C_{GAFL}	Concentração de matéria orgânica do afluente medida como Glicerina	$(\text{gGlicerina}.\text{L}^{-1})$
C_{GF}	Concentração de matéria orgânica do efluente medida como Glicerina em amostra filtrada	$(\text{gGlicerina}.\text{L}^{-1})$
C_M	Concentração de metano obtido nos dados experimentais e no modelo cinético da rota metabólica	$(\text{mmol}.\text{L}^{-1})$
C_{MOAFL}	Concentração de matéria orgânica do afluente medida como DQO	$(\text{gDQO}.\text{L}^{-1})$
C_{MOF}	Concentração de matéria orgânica do efluente medida como DQO em amostra filtrada	$(\text{gDQO}.\text{L}^{-1})$
C_{MOT}	Concentração de matéria orgânica do efluente medida como DQO em amostra não filtrada	$(\text{gDQO}.\text{L}^{-1})$
COE_A	Carga orgânica específica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO	$(\text{kgDQO}.\text{kgSVT}^{-1}.\text{d}^{-1})$
COE_R	Carga orgânica específica removida em termos de matéria orgânica na forma de DQO	$(\text{kgDQO}.\text{kgSVT}^{-1}.\text{d}^{-1})$
COV_A	Carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO	$(\text{kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1})$
COV_R	Carga orgânica volumétrica removida em termos de matéria orgânica na forma de DQO	$(\text{kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1})$
C_S	Concentração de substrato considerado no modelo cinético da rota metabólica, variando de acordo com a composição do afluente	$(\text{mmol}.\text{L}^{-1})$
$C_{\text{substrato}}$	Concentração de matéria orgânica medida como DQO no substrato	$(\text{kgDQO}.\text{m}^{-3})$
C_X	Quantidade de biomassa por volume de meio líquido do reator	$(\text{g}.\text{L}^{-1})$
EtOH	Concentração de etanol	$(\text{g}.\text{L}^{-1})$
ϵ_{CF}	Eficiência de remoção de matéria orgânica medida como carboidrato em amostra filtrada	(%)
ϵ_{CT}	Eficiência de remoção de matéria orgânica medida como carboidrato em amostra não filtrada	(%)
ϵ_{GT}	Eficiência de remoção de matéria orgânica medida como glicerina em amostra não filtrada	(%)
ϵ_{MOF}	Eficiência de remoção de matéria orgânica medida como DQO em amostra filtrada	(%)
ϵ_{MOT}	Eficiência de remoção de matéria orgânica medida como DQO em amostra não filtrada	(%)

Símbolo	Denominação	Unidade
$f_{\% \text{substrato } i}$	Fator volumétrico do substrato i	-
HAc	Concentração de ácido acético	(g.L ⁻¹)
HBu	Concentração de ácido butírico	(g.L ⁻¹)
HPr	Concentração de ácido propiônico	(g.L ⁻¹)
HVa	Concentração de ácido valérico	(g.L ⁻¹)
M_{A-SI+B}	Massa da amostra de suporte inerte contendo biomassa	(g)
M_{A-ST}	Massa de sólidos totais da amostra de biomassa	(g)
M_{A-SVT}	Massa de sólidos voláteis totais da amostra de biomassa	(g)
$MO_{\text{substrato}}$	Quantidade de matéria orgânica relativa ao substrato	(kgDQO.d ⁻¹)
M_{SVT}	Quantidade total de biomassa no interior do reator	(g)
M_{T-SI+B}	Massa total do suporte inerte e biomassa no interior do reator	(g)
η	Rendimento de conversão de metano em energia elétrica	(%)
n_{CH_4}	Vazão molar diária de metano	(mmol _{CH₄} .d ⁻¹)
N_{ciclo}	Número de ciclos por dia	(ciclos.d ⁻¹)
N_i	Número do ponto do perfil de biogás	-
N_{t-BA}	Número total de pontos do perfil durante a batelada alimentada	-
P	Pressão do ar	(atm)
P_a	Pressão do ar no local da medição	(mbar)
pH	Potencial hidrogeniônico	(u)
P_L	Pressão da coluna líquida	(mbar)
P_N	Pressão normal	(mbar)
PrM	Produtividade molar de metano	(mol _{CH₄} .m ⁻³ .d ⁻¹)
PrME	Produtividade molar específica	(mol _{CH₄} .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
PrV	Produtividade volumétrica de metano	(N-L _{CH₄} .m ⁻³ .d ⁻¹)
P_v	Pressão parcial de vapor d'água	(mbar)
R	Constante de Clapeyron	(atm.L.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
SST	Sólidos suspensos totais	(g.L ⁻¹)
SSV	Sólidos suspensos voláteis	(g.L ⁻¹)
ST	Sólidos totais	(g.L ⁻¹)
SVT	Sólidos voláteis totais	(g.L ⁻¹)
T_a	Temperatura no local da medição	(K)
t_{ciclo}	Tempo de ciclo	(h)
T_N	Temperatura normal	(K)
V_A	Volume de água residuária alimentado por ciclo	(L.ciclo ⁻¹)
V_{CH_4}	Volume de metano nas CNTP	(N-L _{CH₄} .ciclo ⁻¹)
V_{Gi-B}	Volume acumulado de biogás nas CNTP obtido na batelada	(N-L)
V_{Gi-BA}	Volume acumulado de biogás nas CNTP obtido na batelada alimentada	(N-L)
V_i	Volume de biogás medido (V_{Gi-BA} ou V_{Gi-B})	(L)
V_{LAB-A}	Volume de água residuária alimentada por ciclo, medido em laboratório	(L.ciclo ⁻¹)
$V_{LAB-RES}$	Volume residual de líquido mantido no reator após a descarga, medido em laboratório	(L)
V_{M-i}	Volume obtido no medidor de biogás	(L)
V_N	Volume de biogás na CNTP	(N-L)
$V_{P\text{substrato}}$	Produção real dos substratos a serem tratados	(m ³ .d ⁻¹)
V_R	Volume total de meio líquido no reator em escala de laboratório	(L)
V_{Res}	Volume de meio líquido residual no reator após a descarga	(L)
$V_{\text{substrato-}i}$	Volume do substrato i a ser tratado	(m ³ .d ⁻¹)
$V_{\text{substrato-}ii}$	Volume do substrato ii (cossustrato) a ser tratado	(m ³ .d ⁻¹)
X_{CH_4}	Porcentagem de metano na composição do biogás	(%)
Y_{DQO-AD}	Rendimento molar entre metano produzido e DQO adicionada	(mmol _{CH₄} .gDQO ⁻¹)
$Y_{DQO-REM}$	Rendimento molar entre metano produzido e DQO consumida	(mmol _{CH₄} .gDQO ⁻¹)

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição dos principais substratos usados na codigestão	40
Tabela 3.2 – Codigestão anaeróbia de esterco ou lodo de esgoto e resíduos da agroindústria	42
Tabela 3.3 – Codigestão anaeróbia de resíduos gerados na agroindústria	43
Tabela 3.4 – Comparação do tempo de detenção hidráulico (TDH) usados em diferentes configurações de reator anaeróbio	48
Tabela 4.1 - Composição da água residuária utilizada nos subprojetos <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i>	55
Tabela 4.2- Resumo dos parâmetros analisados e frequência de monitoramento	60
Tabela 4.3 – Tempo de amostragem no decorrer do ciclo e parâmetros analisados	72
Tabela 4.4 – Resumo das condições experimentais realizadas para os subprojetos <i>(i)</i> e <i>(ii)</i>	73
Tabela 4.5 - Resumo das condições experimentais realizadas para o subprojeto <i>(iii)</i>	76
Tabela 5.1 – Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa I – composição da água residuária	79
Tabela 5.2 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa I de composição do afluente	82
Tabela 5.3 – Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa I.....	84
Tabela 5.4 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa II - otimização	86
Tabela 5.5 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa II de otimização.....	89
Tabela 5.6 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa II	92
Tabela 5.7 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa III - estratégia de alimentação.....	94
Tabela 5.8 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa III- estratégia de alimentação	97
Tabela 5.9 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa III....	98
Tabela 5.10 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa IV - temperatura	101
Tabela 5.11 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa IV - temperatura.....	104
Tabela 5.12 – Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa VI	106
Tabela 5.13 – Parâmetros de projeto e calculados pelo aumento de escala	109
Tabela 5.14 – Trabalhos da literatura para a produção de metano a partir da monodigestão da vinhaça e do soro e da codigestão de soro de queijo e vinhaça ou melaço e vinhaça.....	111
Tabela 5.15 - Valores médios dos parâmetros monitorados e indicadores de desempenho durante os ensaios da Etapa I – composição da água residuária	115
Tabela 5.16 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa I	119

Tabela 5.17 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa I – composição da água residuária	119
Tabela 5.18 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa II	122
Tabela 5.19 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa II – otimização do reator	125
Tabela 5.20 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa II – otimização do reator.....	127
Tabela 5.21 - Valores médios dos parâmetros monitorados e indicadores de desempenho durante os ensaios da Etapa III – estratégia de alimentação.....	129
Tabela 5.22 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa III – estratégia de alimentação	132
Tabela 5.23 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa III	134
Tabela 5.24 - Valores médios dos parâmetros monitorados e indicadores de desempenho da Etapa IV	136
Tabela 5.25 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa IV - temperatura	139
Tabela 5.26 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa IV	140
Tabela 5.27 – Parâmetros de projeto e calculados pelo aumento de escala.....	143
Tabela 5.28 – Trabalhos da literatura para a produção de metano a partir da monodigestão da glicerina e do soro e da codigestão de glicerina e soro de queijo ou melaço.....	145
Tabela 5.29 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa I	149
Tabela 5.30 - Indicadores de desempenho das condições experimentais da Etapa I.....	152
Tabela 5.31 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa I..	154
Tabela 5.32 - Valores médios dos parâmetros monitorados e indicadores de desempenho durante os ensaios da Etapa II – otimização e estratégia de alimentação.....	156
Tabela 5.33 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios das Etapas II e III	159
Tabela 5.34 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições estudadas ..	161
Tabela 5.35 - Parâmetros de projeto utilizados e valores calculados no aumento de escala	165
Tabela 5.36 - Trabalhos da literatura para a produção de metano a partir da monodigestão da glicerina e da vinhaça de cana-de-açúcar e da codigestão de glicerina e vinhaça ou melaço.....	167

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel	32
Figura 3.2 - Esquema genérico do processo de produção de queijo	34
Figura 3.3 – Fluxograma simplificado do processo de produção de etanol	37
Figura 3.4 - Evolução do número de artigos publicados de 2009 a 2019 relacionadas somente com (a) codigestão e a codigestão de (b) glicerina, (c) soro de queijo e (d) vinhaça.	41
Figura 3.5 - Velocidade de crescimento microbiano mesofílico (linha pontilhada) e termofílico (linha contínua) em função da temperatura.....	45
Figura 4.1 - Esquema dos ensaios realizados em cada subprojeto proposto	51
Figura 4.2 - Esquema do reator anaeróbico com biomassa imobilizada e agitação mecânica (AnSBBR)	52
Figura 4.3 – Esquema do interior do reator AnSBBR.....	53
Figura 4.4 - Fotografia do sistema experimental formado pelo reservatório de água residuária, bombas, sistema de automação, AnSBBR e banho ultratermostatizado.....	54
Figura 4.5 - Fotografias do cesto de aço inox perfurado vazio (a), com a biomassa imobilizada no material suporte (b) e no interior do reator (c).....	54
Figura 4.6 – Pesagem da glicerina bidestilada que compõe a água residuária.....	56
Figura 4.7 – Fotografia do soro de queijo em pó utilizado para produzir a água residuária	57
Figura 4.8 - Fotografia dos galões utilizados para armazenar a vinhaça de cana-de-açúcar recolhida na usina de etanol (a) e das amostras de vinhaça retiradas de um galão (b).....	57
Figura 4.9 - Fotografia da espuma de poliuretano antes (esquerda) e depois (direita) de ser inoculada com lodo termofílico	58
Figura 4.10 – Fotografia da amostra da biomassa imobilizada em suporte inerte para quantificar a massa total do suporte inerte e da biomassa antes da lavagem com água destilada (a), após a separação da biomassa e do suporte inerte (b) e ao final da análise (c)	62
Figura 4.11 - Esquema dos ensaios realizados nos Subprojetos A e B	74
Figura 4.12 - Esquema dos ensaios realizados no Subprojeto C.....	76
Figura 5.1 - Variação temporal dos parâmetros de (a) concentração de matéria orgânica afluenta (Δ) e efluente ($\times$), (b) pH afluenta (-) e efluente ($\times$) e (c) alcalinidade a bicarbonato (Δ - $\text{gCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) e ácidos voláteis totais ($\bullet$ - $\text{gHAc}\cdot\text{L}^{-1}$) durante a partida do reator para o Subprojeto A	78
Figura 5.2 - Variação temporal das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluenta ($\diamond$) e efluente ($\blacksquare$) e suplementação de bicarbonato de sódio (--) e (b) valor do pH afluenta (—) e efluente ($\bullet$) e concentrações de ácidos voláteis no afluenta ($\diamond$) e efluente ($\blacksquare$) obtidas ao longo da Etapa I do Subprojeto A.....	80

Figura 5.3 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medidas como (a) DQO e (b) Carboidratos para as amostras afluente (▲), efluente não filtrado (◆) e filtrado (○) obtidas ao longo da Etapa I do Subprojeto A.....	81
Figura 5.4 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa I do Subprojeto A. Sendo CH ₄ (●) e CO ₂ (◆).....	82
Figura 5.5 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C _S), concentração dos compostos intermediários (C _{CI}) e concentração de metano (C _M) ao longo do ciclo para as condições (a) S ₇₅ :V ₂₅ , (b) S ₅₀ :V ₅₀ e (c) S ₂₅ :V ₇₅	84
Figura 5.6 - Variação das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente (◇) e efluente (■) e suplementação de bicarbonato de sódio (--), e (b) pH afluente (—) e efluente (●) e concentrações de ácidos voláteis no afluente (◇) e efluente (■) obtidas ao longo da Etapa II do Subprojeto A.....	87
Figura 5.7 - Concentrações de matéria orgânica medidas como (a) DQO e (b) Carboidratos para as amostras afluente (▲), efluente não filtrado (◆) e filtrado (○) ao longo da Etapa II do Subprojeto A.....	89
Figura 5.8 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa II do Subprojeto A. Sendo (●) CH ₄ e (◆) CO ₂	90
Figura 5.9 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C _S), concentração dos compostos intermediários (C _{CI}) e concentração de metano (C _M) ao longo do ciclo para as condições (a) B ₅ , (b) B ₁₀ , (c) B ₁₅ e (d) B ₂₀	91
Figura 5.10 - Variação temporal das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente (◇) e efluente (■) e suplementação de bicarbonato (--) e (b) pH afluente (—) e efluente (●) e concentrações de ácidos voláteis no afluente (◇) e efluente (■) obtidas ao longo da Etapa III do Subprojeto A.....	95
Figura 5.11 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medidas como (a) DQO e (b) carboidrato nas amostras afluente (▲), efluente não filtrado (◆) e filtrado (○) obtidas ao longo da Etapa III do Subprojeto A	96
Figura 5.12 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa III do Subprojeto A. Sendo (●) CH ₄ e (◆) CO ₂	97
Figura 5.13 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C _S), concentração dos compostos intermediários (C _{CI}) e concentração de metano (C _M) ao longo do ciclo para as condições (a) BA ₅ , (b) BA ₁₀ , (c) BA ₁₅ e (d) BA ₂₀	99
Figura 5.14 - Relação entre (a) carga orgânica removida e aplicada, (b) produtividade de metano e carga orgânica aplicada e (c) rendimento de metano gerado ao longo das Etapas II (■) e III (●)	100
Figura 5.15 - Variação das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente (◇) e efluente (■) e suplementação de bicarbonato (--) e (b) valor do pH afluente (—) e efluente (□) e concentrações de ácidos voláteis no afluente (◇) e efluente (■) obtidas ao longo da Etapa IV do Subprojeto A	102

Figura 5.16 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medidas como (a) DQO e (b) carboidratos para as amostras afluentes (▲), efluente total (◆) e solúvel (○) obtidas na Etapa IV do Subprojeto A.....	103
Figura 5.17 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa IV do Subprojeto A. Sendo (●) CH ₄ e (◆) CO ₂	104
Figura 5.18 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C _S), concentração dos compostos intermediários (C _{CI}) e concentração de metano (C _M) ao longo do ciclo para as condições (a) BA _{55°C} , (b) BA _{50°C} e (c) BA _{45°C}	105
Figura 5.19 - Relação entre (a) carga orgânica removida e aplicada e (b) produtividade de metano e carga orgânica aplicada nas condições BA _{55°C} (●), BA _{50°C} (■) e BA _{45°C} (▲)	106
Figura 5.20 – Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição S ₂₅ :V ₇₅	108
Figura 5.21 - Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição (a) B ₂₀ e (b) BA ₂₀	108
Figura 5.22 - Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição BA _{50°C}	108
Figura 5.23 - Fluxograma da codigestão de soro de queijo e vinhaça em AnSBBR termofílico.....	110
Figura 5.24 - Variação temporal dos parâmetros de (a) concentração de matéria orgânica afluente (Δ) e efluente (⋈), (b) pH afluente (-) e efluente (⋈) e (c) alcalinidade a bicarbonato (Δ - gCaCO ₃ .L ⁻¹) e ácidos voláteis totais (● - gHAc.L ⁻¹) durante a partida do reator para o Subprojeto B	114
Figura 5.25 - Variação temporal das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente (▲) e efluente (◆) e suplementação de bicarbonato (--) e (b) valor do pH afluente (—) e efluente (⋈) e concentrações de ácidos voláteis no afluente (▲) e efluente (◆) obtidas na Etapa I do Subprojeto B	116
Figura 5.26 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medida como (a) DQO para as amostras do afluente (▲), do efluente não filtrado (◆) e filtrado (●) e (b) Carboidratos para as amostras do afluente (▲) e do efluente não filtrado (◆) e glicerina afluente (Δ) e efluente não filtrado (●) obtidas ao longo da Etapa I do Subprojeto B	117
Figura 5.27 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa I do Subprojeto B. Sendo: CH ₄ (◆) e CO ₂ (▲)	118
Figura 5.28 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C _S), concentração dos compostos intermediários (C _{CI}) e concentração de metano (C _M) ao longo do ciclo para as condições (a) G ₂₅ :S ₇₅ , (b) G ₅₀ :S ₅₀ e (c) G ₇₅ :S ₂₅	120
Figura 5.29 - Variação temporal das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente (▲) e efluente (◆) e suplementação de bicarbonato de sódio (--) e (b) valor do pH afluente (—) e efluente (⋈) e concentrações de ácidos voláteis no afluente (▲) e efluente (◆) obtidas ao longo da Etapa II do Subprojeto B	123

Figura 5.30 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medida como (a) DQO para as amostras afluentes (▲), efluente total (◆) e solúvel (●) e (b) Carboidratos afluentes (▲) e efluente total (◆) e glicerina afluentes (Δ) e efluente total (●) obtidas ao longo da Etapa II do Subprojeto B	124
Figura 5.31 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa II do Subprojeto B. Sendo: CH ₄ (◆) e CO ₂ (▲)	125
Figura 5.32 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente as concentrações de substrato (C _S), dos compostos intermediários (C _{CI}) e de metano (C _M) ao longo do ciclo para as condições (a) B ₅ , (b) B ₁₀ , (c) B ₁₅ e (d) B ₂₀	127
Figura 5.33 - Variação temporal das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluentes (▲) e efluente (◆) e suplementação de bicarbonato de sódio (--) e (b) valor do pH afluentes (—) e efluente (⋈) e concentrações de ácidos voláteis no afluente (▲) e efluente (◆) obtidas ao longo da Etapa III do Subprojeto B	130
Figura 5.34 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medida como (a) DQO para as amostras afluentes (▲), efluente total (◆) e solúvel (●) e (b) Carboidratos afluentes (▲) e efluente total (◆) e glicerina afluentes (Δ) e efluente total (●) obtidas ao longo da Etapa III do Subprojeto B	131
Figura 5.35 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa III do Subprojeto B. Sendo: CH ₄ (◆) e CO ₂ (▲)	132
Figura 5.36 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente as concentrações de substrato (C _S), dos compostos intermediários (C _{CI}) e de metano (C _M) ao longo do ciclo para as condições (a) BA ₅ , (b) BA ₁₀ , (c) BA ₁₅ e (d) BA ₂₀	133
Figura 5.37 - Relação entre (a) carga orgânica removida x aplicada e (b) produtividade de metano x carga orgânica aplicada das condições em bateladas sequenciais (■) e batelada alimentada (●)	135
Figura 5.38 - Variação temporal da (a) alcalinidade a bicarbonato afluentes (▲) e efluente (◆) e da suplementação de bicarbonato (--) e (b) valor do pH afluentes (—) e efluente (⋈) e concentrações de ácidos voláteis no afluente (▲) e efluente (◆) obtidas ao longo da Etapa IV do Subprojeto B	137
Figura 5.39 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medida como (a) DQO para as amostras afluentes (▲), efluente total (◆) e solúvel (●) e (b) Carboidratos afluentes (▲) e efluente total (◆) e glicerina afluentes (Δ) e efluente total (●) obtidas ao longo da Etapa IV do Subprojeto B	138
Figura 5.40 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa IV do Subprojeto B. Sendo: CH ₄ (◆) e CO ₂ (▲)	139
Figura 5.41 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente as concentrações de substrato (C _S), dos compostos intermediários (C _{CI}) e de metano (C _M) ao longo do ciclo para as condições (a) BA _{55°C} e (b) BA _{50°C}	140
Figura 5.42 - Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição BA ₅	142

Figura 5.43 - Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição BA ₂₀	142
Figura 5.44 - Fluxograma da codigestão de glicerina e soro de queijo em AnSBBR termofílico	144
Figura 5.45 - Variação temporal dos parâmetros de (a) concentração de matéria orgânica afluenta (Δ) e efluente ($\times$), (b) pH (-), alcalinidade a bicarbonato (Δ - gCaCO ₃ .L ⁻¹) e ácidos voláteis totais ($\bullet$ - gHAc.L ⁻¹) nas amostras do efluente durante a partida do reator para o Subprojeto C	148
Figura 5.46 - Variação temporal das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluenta ($\blacktriangle$) e efluente ($\blacklozenge$) e suplementação de bicarbonato de sódio (--) e (b) valor do pH afluenta (—) e efluente ($\times$) e concentrações de ácidos voláteis no afluenta ($\blacktriangle$) e efluente ($\blacklozenge$) obtidas ao longo da Etapa I - do Subprojeto C	150
Figura 5.47 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medida como (a) DQO para as amostras afluenta ($\blacktriangle$), efluente total ($\blacklozenge$) e solúvel ($\bullet$) e (b) Carboidratos afluenta ($\blacktriangle$) e efluente total ($\blacklozenge$) e glicerina afluenta (Δ) e efluente total ($\bullet$) obtidas ao longo da Etapa I do Subprojeto C	151
Figura 5.48 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa I do Subprojeto C. Sendo: CH ₄ ($\blacklozenge$) e CO ₂ ($\blacktriangle$)	152
Figura 5.49 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C _S), concentração dos compostos intermediários (C _{CI}) e concentração de metano (C _M) ao longo do ciclo para as condições (a) G ₇₅ :V ₂₅ , (b) G ₅₀ :V ₅₀ e (c) G ₂₅ :V ₇₅	154
Figura 5.50 - Variação das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluenta ($\blacktriangle$) e efluente ($\blacklozenge$) e suplementação de bicarbonato (--) e (b) valor do pH afluenta (—) e efluente ($\times$) e concentrações de ácidos voláteis no afluenta ($\blacktriangle$) e efluente ($\blacklozenge$) obtidas ao longo da Etapa II do Subprojeto C	157
Figura 5.51 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medida como (a) DQO para as amostras afluenta ($\blacktriangle$), efluente total ($\blacklozenge$) e solúvel ($\bullet$) e (b) Carboidratos afluenta ($\blacktriangle$) e efluente total ($\times$) e glicerina afluenta (Δ) e efluente total ($\bullet$) obtidas ao longo da Etapa II do Subprojeto C	158
Figura 5.52 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa II do Subprojeto C. Sendo: CH ₄ ($\blacklozenge$) e CO ₂ ($\blacktriangle$).....	159
Figura 5.53 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C _S), concentração dos compostos intermediários (C _{CI}) e concentração de metano (C _M) ao longo do ciclo para as condições (a) BA _{I-5} , (b) BA _{I-7} , (c) BA _{II-7} e (d) BA _{II-10}	162
Figura 5.54 - Relação entre (a) carga orgânica removida x aplicada e (b) produtividade de metano x carga orgânica aplicada das condições em batelada alimentada BA _I ($\blacksquare$) e BA _{II} ($\bullet$)	163
Figura 5.55 - Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição BA _{I-5}	164
Figura 5.56 - Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição BA _{II-7}	164
Figura 5.57 - Fluxograma da codigestão de glicerina e vinhaça em AnSBBR termofílico	166

1 INTRODUÇÃO

Durante o Acordo de Paris de 2015, o Brasil se comprometeu a reduzir as emissões dos gases de efeito estufa (GEE) em 37 % até o ano de 2025. Entre as medidas para atingir essas metas, pode-se destacar o aumento de energia sustentável na matriz energética no país para aproximadamente 18 % até o ano de 2030, expandindo o consumo de biocombustíveis e a geração de energia elétrica proveniente de fontes renováveis (EPE, 2019). Recentemente o governo brasileiro lançou a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), implementada por meio da Lei nº 13.576 de 2017, que reconhece o papel estratégico de todos os tipos de biocombustíveis para o país, principalmente quanto a segurança energética e redução dos GEE.

O metano pode ser gerado biologicamente a partir da digestão anaeróbia, na qual ocorrem múltiplas reações bioquímicas em que a matéria orgânica é degradada, sendo convertida a biogás (metano e dióxido de carbono). Esta técnica, por apresentar baixo custo de operação e possibilitar o aproveitamento do biogás gerado para a produção de energia, tem sido aplicada para o tratamento de diferentes tipos de resíduos orgânicos, inclusive os de origem agroindustriais. Contudo, estes efluentes normalmente apresentam alta quantidade de matéria orgânica, elevado volume de geração, abundância/escassez de nutrientes, entre outros. Fatores que podem afetar a produção de biogás, visto que o desempenho da digestão anaeróbia está diretamente relacionado às características de composição do substrato (van Lier *et al.*, 2015).

Desta forma, a codigestão anaeróbia (sigla em inglês AcoD – “Anaerobic co-Digestion”) é uma técnica recomendada para melhorar o processo de conversão da matéria orgânica a biogás, consistindo da digestão simultânea de vários resíduos orgânicos em um único reator, sendo benéfica nos casos em que as águas residuárias possuam características que suplementem umas às outras. Além disso, a codigestão possibilita: a diluição de compostos potencialmente tóxicos, um melhor balanço de nutrientes, efeitos sinérgicos entre os microrganismos, o aumento da concentração de matéria orgânica biodegradável, um melhor rendimento de biogás por volume digerido, além de diminuir os custos de operação do reator (Hagos *et al.*, 2017; Lovato *et al.*, 2016; Mata-Alvarez *et al.*, 2014; Shah *et al.*, 2015).

Dentre os resíduos¹ da agroindústria com potencial para aplicação da digestão anaeróbia, destaca-se o soro de queijo, que representa o maior subproduto da indústria de laticínios. Trata-

¹ O termo “resíduo” foi usado para identificar o excedente do subproduto gerado no processo produtivo, o qual não seria aproveitado e, portanto, seria descartado como rejeito.

se da parte aquosa que é separada no processo produtivo do queijo, consistindo de 80-90 % do volume de leite usado na fabricação de queijos (Carvalho *et al.*, 2013). Devido a sua composição rica em proteínas, lactose e micronutrientes, apresenta alto potencial à geração de metano, porém a sua elevada biodegradabilidade e baixa alcalinidade podem conferir prejuízos ao processo anaeróbio (Lovato *et al.*, 2016).

Outro resíduo frequentemente considerado é a glicerina, principal subproduto da fabricação do biodiesel, estima-se que a razão de geração é de $0,1 \text{ kg}_{\text{Glicerina}} \cdot \text{kg}_{\text{Biodiesel}}^{-1}$ e a concentração de matéria orgânica varia entre $1,2\text{-}1,5 \text{ kgDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ (Silvestre *et al.*, 2015). Assim como o soro de queijo, é altamente biodegradável, todavia contém compostos que podem ser tóxicos aos microrganismos que atuam no processo de digestão anaeróbia. Ainda no ramo de biocombustíveis, a produção de etanol tem como maior resíduo a vinhaça, que é gerada na proporção de 10 a 15 $\text{L} \cdot \text{L}_{\text{etanol}}^{-1}$. Trata-se de um líquido de cor escura, com elevada concentração de sólidos e matéria orgânica, em sua maioria compostos de difícil degradação e apresenta elevada concentração de ácidos orgânicos em sua composição (Christofolletti *et al.*, 2013).

Portanto, a codigestão em reatores anaeróbios entre os resíduos gerados pela agroindústria pode favorecer o tratamento. Vale destacar que a escolha do tipo de reator é essencial para melhorar a produtividade de biogás e remoção de matéria orgânica, estudos recentes mostraram que reatores descontínuos contendo biomassa imobilizada aplicados ao tratamento de glicerina, soro de queijo e vinhaça, atingiram elevado desempenho em relação à produção de hidrogênio e/ou metano (Albuquerque *et al.*, 2019; Lovato *et al.*, 2017; Lovato *et al.*, 2019; Sousa *et al.*, 2019; Zucoloto *et al.*, 2019). Esse tipo de configuração permite um maior controle da qualidade do efluente tratado e flexibilidade operacional.

Outro fator a ser considerado é a temperatura do sistema, visto que faixas mais elevadas apresentam tendem a apresentar maiores velocidades de reação e produtividade de metano (Albuquerque *et al.*, 2019; Ferraz Júnior *et al.*, 2016). No caso da glicerina, soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar, a faixa termofílica se mostra coerente, uma vez que esses efluentes saem do processo produtivo a altas temperaturas. Assim sendo, é possível descartar a etapa de resfriamento que seria necessária para sistemas mesofílicos.

Desta forma, este trabalho visou estudar a aplicação de um reator anaeróbio termofílico operado em bateladas e em bateladas alimentadas sequenciais com agitação mecânica e biomassa imobilizada em suporte inerte (AnSBBR), aplicado à adequação ambiental, em termos de redução do potencial poluidor, e produção de metano a partir da codigestão (em pares) de efluentes gerados no processo produtivo de laticínios (soro de queijo), de biodiesel

(glicerina) e de etanol (vinhaça de cana-de-açúcar). Foi avaliada a influência da composição do afluente considerando a fração mássica da mistura (vinhaça-soro; vinhaça-glicerina; e, glicerina-soro), da carga orgânica, da estratégia de alimentação e da temperatura sobre a estabilidade, o desempenho (produtividade de metano) e o fator de conversão entre metano produzido e matéria orgânica consumida. Assim, as informações de escopo científico e tecnológico obtidas nesse estudo em escala de laboratório forneceram importantes subsídios para futuras pesquisas dessa configuração de reatores.

2 OBJETIVOS

A hipótese central que fundamentou o desenvolvimento do presente trabalho esteve pautada na afirmação de que “a combinação entre dois efluentes gerados em uma indústria de biodiesel, de laticínios e de etanol para a realização da codigestão anaeróbia em reator termofílico forneceria condições favoráveis à estabilidade do reator e produtividade de metano”.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal foi avaliar a aplicação de um reator anaeróbio termofílico operado de forma descontínua e/ou descontínua alimentada, contendo biomassa imobilizada em suporte inerte e agitação mecânica (AnSBBR), no processo de degradação da matéria orgânica e produção de metano a partir da codigestão de dois substratos da agroindústria, variando entre glicerina, soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o comportamento do sistema ao implementar diferentes proporções dos substratos da codigestão (soro e vinhaça; glicerina e soro; e glicerina e vinhaça);
- Avaliar a influência do aumento da carga orgânica aplicada, modificando-se a concentração de matéria orgânica do afluente;
- Avaliar a influência do tempo de alimentação do reator para diferentes tempo de enchimento mantendo-se a composição do afluente;
- Avaliar a influência da variação da temperatura do reator, respeitando-se a faixa correspondente à condição termofílica;

Os objetivos específicos supracitados foram determinados tendo como base comparativa o desempenho do reator em termos de estabilidade operacional, remoção de matéria orgânica, produtividade de metano e fator de conversão de metano gerado por matéria orgânica consumida. Além disso, a fim de identificar as principais rotas metabólicas durante o processo de produção de metano e avaliar a implementação do sistema, foi proposto:

- Identificar as rotas metabólicas (modelo cinético) envolvidas em cada etapa experimental;
- Estimar o potencial energético do reator para um cenário em escala real.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 RESÍDUOS ORGÂNICOS PRODUZIDOS NA AGROINDÚSTRIA

3.1.1 Glicerina: subproduto da produção de biodiesel

Vários países usam o biodiesel em sua matriz energética, pois trata-se de um combustível de origem renovável e que pode ser usado em motores convencionais movidos a diesel sem requerer grandes modificações e apresentando pouco impacto no desempenho do motor (Johnson e Taconi, 2007; Viana *et al.*, 2012b). O biodiesel pode ser produzido de gordura animal ou de óleos vegetais através da transesterificação com metanol, processo que consiste em uma reação química catalisada por um ácido ou uma base. Nesta etapa as moléculas principais dos óleos são separados em ácidos graxos e glicerina (Larsen *et al.*, 2013). De forma simplificada, a Figura 3.1 apresenta um esquema genérico do processo de produção do biodiesel.

A glicerina é o principal subproduto da cadeia do biodiesel, podendo corresponder de 10 a 18 % em massa do produto. Estima-se que a razão de geração é de $0,1 \text{ kg}_{\text{Glicerina}} \cdot \text{kg}_{\text{Biodiesel}}^{-1}$ (Silvestre *et al.*, 2015). Sua composição e volume gerado variam de acordo com a matéria-prima e o processo de produção utilizados. Em geral, trata-se de um líquido oleoso, viscoso, incolor e inodoro, que, em temperaturas mais baixas, tende a ficar pastoso e, quando exposto à atmosfera em condições normais de pressão e temperatura não sofre oxidação. Sua composição típica apresenta: concentração de matéria orgânica de $1.200\text{-}1.500 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$, 50-60 % de glicerina, 12-16 % de álcalis, 15-18 % de éster-metil, 8-12 % de metanol e 2-3 % de água (Quispe *et al.*, 2013; Rivero *et al.*, 2014).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), implementado no Brasil em 2005, estipulou uma mistura obrigatória de biodiesel no diesel comercializado, exceto para o uso aquaviário, que depende do estabelecimento de condições técnico-operacionais para o uso seguro da mistura. (EPE, 2019).

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a produção brasileira de biodiesel cresceu exponencialmente entre os anos de 2008 a 2019, representando um volume produzido de 1,2 para 5,9 bilhões de litros, respectivamente. Em junho de 2019 a mistura no diesel passou para 11 % (B11), sendo projetado aumentos graduais até a margem de 15 % (B15) em 2023. Dessa forma, o Ministério de Minas e Energia estimou

que para suprir essa demanda, a produção de biodiesel poderá ultrapassar a marca de 10 bilhões de litros anuais e, conseqüentemente, será gerada uma quantidade de aproximadamente 880 mil toneladas de glicerina bruta, considerando a razão de $0,1 \text{ kg}_{\text{glicerina}}.\text{kg}_{\text{biodiesel}}^{-1}$ e a densidade média do biodiesel igual a $0,880 \text{ t.m}^{-3}$ (ANP, 2010).

Figura 3.1 - Fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel

Fonte: Adaptado de Parente (2013) e Mendes (2012).

Quando pura ($> 95 \%$), a glicerina pode ser usada como matéria prima na: (i) indústria farmacêutica; (ii) indústria de cosméticos; (iii) indústria de papel; (iv) indústria de tabaco; e (v) indústria mecânica, utilizada como lubrificante (Larsen *et al.*, 2013; Rodrigues *et al.*, 2017). Entretanto, as impurezas em sua composição aumentam o custo do processo de purificação para o seu uso na indústria, o que pode ser um gargalo para a destinação desse subproduto, principalmente, para pequenos e médios produtores (Pachauri e He, 2006). Outro problema da

crescente demanda de biodiesel no mercado, é em relação aos usos convencionais da glicerina, que podem ficar saturados e não suportar o volume excedente que será gerado.

A exportação da glicerina bruta pode ser uma alternativa para a destinação desse subproduto, somente em 2018 foram exportadas 292 mil toneladas, representando 61 % da produção brasileira (EPE, 2019). Porém, o aumento na produção de biodiesel deve gerar um excedente de glicerina que não será suportado pelo mercado interno e externo. Nesse sentido, é urgente o desenvolvimento e a implementação de tecnologias para a conversão da glicerina bruta em produto com valor agregado.

A produção de biogás (hidrogênio e/ou metano) a partir da digestão anaeróbia é uma alternativa atrativa para destinação da glicerina bruta, pois permite a captura do biogás gerado e sua transformação em energia, podendo, inclusive, gerar uma renda extra na venda da energia excedente. Além disso, é uma tecnologia de baixo custo, requer baixas quantidades de nutrientes e de energia. Porém as impurezas contidas na glicerina podem afetar negativamente o consórcio microbiano, principalmente devido os ácidos graxos de cadeia longa formados e a presença de cloretos e sulfatos, limitando a capacidade do sistema em operar com elevadas quantidades desse substrato (Viana *et al.*, 2012b).

Nesse sentido, o tratamento da glicerina por digestão anaeróbia pode ser aprimorado quando adicionado um substrato que compense suas desvantagens, uma vez que esse substrato fornece matéria orgânica facilmente biodegradável e contém elevada razão C:N, garantindo assim um balanço de nutrientes mais adequado aos microrganismos e, consequentemente melhor estabilidade do efluente e maior produtividade de biogás. Estudos recentes mostraram que o uso da glicerina como cossustrato em reator anaeróbio favoreceu a produtividade de metano em até 350 % (Jihen *et al.*, 2015; Lovato *et al.*, 2017a; Maragkaki *et al.*, 2017; Silvestre *et al.*, 2015a).

3.1.2 Soro de Queijo: subproduto da produção de queijo

O Brasil é o quarto maior produtor mundial de leite, produzindo cerca de 35,1 bilhões de litros por ano, bem atrás da Índia, que apresenta cerca de 170,9 bilhões de litros por ano (Embrapa, 2018). De acordo com o relatório anual de laticínios de 2018, o consumo per capita de leite pela população brasileira foi de 166,4 L.hab⁻¹.ano⁻¹, abaixo dos valores de países desenvolvidos, que está entre 250-300 l.hab⁻¹ (Siqueira, 2019). No mercado interno de produtos alimentícios, a indústria de laticínios representa o segundo segmento mais importante devido a sua versatilidade, podendo ser consumido na sua forma original ou transformado em derivados. Dentre os derivados do leite, o queijo apresentou aumento de 55 % em seu consumo dos anos

de 2008 a 2017. O balanço lácteo realizado pela Embrapa (2018) mostrou que 34 % do leite produzido foi direcionado para a fabricação de queijos, representando 8,1 bilhões de litros de leite. Vale mencionar que esse valor é referente somente ao leite inspecionado, não contabilizando os produtores que fabricam queijos para consumo próprio. A Figura 3.2 esquematiza de forma genérica o processo de produção de queijo.

Figura 3.2 - Esquema genérico do processo de produção de queijo

Fonte: Adaptado de Maganha (2008).

O soro é a parte aquosa separada da coalhada no processo de produção de queijo, representa o maior subproduto da indústria de laticínios devido ao volume que é gerado (de 80-90 % do volume de leite utilizado), sendo produzido a 50–60°C. O soro possui um elevado valor

nutricional, possui carga orgânica entre 70-100 gDQO.L⁻¹, baixa alcalinidade² (< 2500 mgCaCO₃.L⁻¹), é composto em sua maior parte por água e apresenta, usualmente, de 5 a 8% de sólidos: 60-80% de lactose, 10-20% de proteínas, sendo o restante vitaminas, gorduras, ácido láctico e elementos traço (Lovato *et al.*, 2017; Prazeres *et al.*, 2012; Rico *et al.*, 2015).

Baseado na quantidade de leite destinada para a fabricação de queijos, o volume de soro de queijo gerado no Brasil em 2017 foi superior a 7 bilhões de litros. Este subproduto pode ser usado na complementação alimentar de animais, produção de bebidas lácteas e, também, comercializado como soro em pó, embora apenas 50 % do soro gerado seja reutilizado para esses fins, sendo, portanto, necessário fazer um tratamento da parte excedente antes do descarte (IPARDES, 2010; Lovato *et al.*, 2017). Em função de sua composição e volume gerado, o soro de queijo apresenta um alto potencial poluidor e se descartado de maneira incorreta pode causar aumento do consumo de oxigênio dissolvido, a eutrofização, além de causar toxicidade nos ambientes receptores (Carvalho *et al.*, 2013; Lovato *et al.*, 2016).

Nesse sentido, a digestão anaeróbia do soro de queijo permite a redução do seu potencial poluidor, a recuperação energética por meio do aproveitamento do biogás gerado e de nutrientes, tornando este resíduo³ atrativo do ponto de vista ambiental e econômico. Spachos e Stamatis, (2011) estimaram uma economia de aproximadamente 648,166€ com a implantação de um sistema de geração a vapor a partir da recuperação do biogás gerado em um reator UASB tratando soro de queijo. Em um estudo mais recente, Escalante *et al.* (2018) estimaram a recuperação em termos de energia de 54 e 108 kWh.m⁻³, uma economia equivalente a R\$33,72⁴ por metro cúbico de soro de queijo tratado.

No entanto, o soro apresenta baixa alcalinidade e elevada concentração de matéria de fácil degradação que em processos anaeróbios de alta taxa podem ser prejudiciais ao sistema, acarretando na produção de polímeros que pode reduzir a capacidade de remoção de matéria orgânica e, conseqüentemente, afetar a produção de biogás. Outro fator é o acúmulo dos ácidos orgânicos no reator e provável falha do processo (Rico *et al.*, 2015; Siqueira *et al.*, 2018; Treu *et al.*, 2019). Para reverter essa problemática são implementadas alternativas como a diluição do soro, a suplementação da alcalinidade adicionando um cossubstrato (Escalante *et al.*, 2018; Rico *et al.*, 2015), a utilização de sistemas de dois estágios para produção de hidrogênio e metano (Lovato *et al.*, 2018).

² - Esta análise refere-se a alcalinidade disponível para evitar a acidificação durante o consumo da matéria orgânica facilmente biodegradável.

³ - O termo “resíduo” foi usado para identificar o excedente do subproduto gerado no processo produtivo, o qual não seria aproveitado e, portanto, seria descartado como rejeito.

⁴ - Para realizar a conversão de dólar, foi utilizada a cotação de R\$4,88/USD do mês março/2020 do Banco Central.

3.1.3 Vinhaça de cana-de-açúcar: subproduto da produção de etanol

O Programa Nacional do Álcool (ProÁlcool) foi instituído em 1975 com o intuito de impulsionar a produção de etanol no país, diminuindo a dependência de combustíveis fósseis. Uma das propostas foi o ajuste do preço do etanol com o do açúcar cristal, estimulando uma competitividade entre estes produtos nas usinas sucroalcooleiras, visto que na época a produção do etanol era pouco valorizada. Em 2003, com a chegada dos veículos *flex* e a aceitação da população, o mercado de etanol foi novamente aquecido (Andrade *et al.*, 2010). Desde então, a produção de etanol representa um importante biocombustível para o país. Atualmente o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, ocupando a segunda colocação na produção de açúcar e etanol utilizando essa matéria-prima. Em um intervalo de 20 anos a produção de etanol duplicou no país, produzindo, no ano de 2019, mais 32,3 milhões de metros cúbicos de etanol a partir da moagem de 134.675,1 mil toneladas de cana-de-açúcar. Para acompanhar este crescimento houve a necessidade em expandir as plantações da cana-de-açúcar, chegando a mais de 8589,2 milhões de hectares para a safra de 2018/2019 (ANP, 2019).

Outros pontos importantes que fazem do etanol um biocombustível ambientalmente sustentável é em relação ao potencial de redução das emissões de GEE, tanto no sequestro de carbono no plantio, como na combustão mais limpa (EPE, 2019). Todavia, a sustentabilidade ambiental só é válida quando realizado o correto gerenciamento dos subprodutos gerados em toda a cadeia de produção do etanol: resíduos sólidos (palha da cana, bagaço e torta de filtro) e resíduos líquidos (vinhaça e doméstico). A Figura 3.3 apresenta um esquema simplificado do processo produtivo do etanol. No cenário atual, grande parte dos resíduos sólidos (palha e bagaço) são aproveitados para a geração de vapor e eletricidade, a torta de filtro por apresentar elevada concentração de nutrientes é comumente utilizada como adubo no plantio (López González *et al.*, 2017). Em relação aos resíduos líquidos, a vinhaça é a maior preocupação em termos ambientais, devido ao potencial poluidor e ao enorme volume gerado resultante da crescente produção de etanol.

A vinhaça é o principal resíduo da produção do etanol, o volume gerado pode variar de 10 a 15 L de vinhaça para cada litro de etanol produzido. Sua composição, assim como volume gerado estão diretamente relacionados com o tipo de matéria-prima utilizado e o processo produtivo adotado, além de fatores climáticos relacionados ao plantio da cana-de-açúcar. Em geral, trata-se de um líquido de cor escura, de pH ácido (4,0 – 5,0), elevada concentração de matéria orgânica (15 – 40 gDQO.L⁻¹) e de sólidos totais, gerada a temperatura de até 90 °C. Além disso, contém em sua composição compostos recalcitrantes, antibacterianos e tóxicos,

tais como fenóis, metais pesados e polímeros (Christofolletti *et al.*, 2013; España-Gamboa *et al.*, 2011; Fuess *et al.*, 2018).

Figura 3.3 – Fluxograma simplificado do processo de produção de etanol

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

No Brasil, a vinhaça tem sido amplamente usada como fertilizante na própria plantação da cana-de-açúcar devido a elevada quantidade de água em sua composição e a presença de nutrientes e minerais essenciais para o solo, sendo uma alternativa econômica e eficiente para destinação final da vinhaça. Entretanto, essa prática precisa ser cuidadosamente planejada, pois a longo prazo as aplicações podem promover mudanças nas propriedades físicas do solo por diferentes aspectos: (i) aumentar a capacidade de infiltração da água no solo, favorecendo assim a lixiviação de íons e contaminação do lençol freático; (ii) reduzir a velocidade de infiltração e aumentar a velocidade de escoamento, o que resulta na possibilidade de contaminação das águas

superficiais (Fuess *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2007); e (iii) causar problemas na emergência e desenvolvimento inicial de plântulas (Ramos *et al.*, 2008).

A legislação brasileira define o potássio sendo o nutriente que define as taxas de aplicação da vinhaça no solo (CETESB, 2015), por este motivo, a aplicação da vinhaça bruta pode resultar em outros problemas ambientais causados, principalmente, pela alta quantidade de material orgânico presente em sua composição (Fuess *et al.*, 2018). Além da fertirrigação, a vinhaça pode ser utilizada na fabricação de ração animal, incorporada no concreto da construção civil e ser matéria-prima para a geração de bioenergia através sua queima. No entanto, para este fim é necessária uma etapa prévia que consta da retirada da parte líquida por meio da evaporação para a obtenção do composto concentrado e com baixo teor de umidade (Christofolletti *et al.*, 2013). Outra alternativa nobre é o tratamento anaeróbio, que permite o aproveitamento do biogás gerado enquanto reduz o potencial poluidor da vinhaça, e ainda preserva suas características nutritivas, uma vez que é negligenciável a remoção de nutrientes pela digestão anaeróbia. Dessa maneira a reciclagem de nutrientes e de água no solo por meio da fertirrigação se torna mais eficiente (Barros *et al.*, 2016; Moraes *et al.*, 2015; Santos *et al.*, 2013). Em um estudo avaliando o potencial poluidor da vinhaça, Fuess *et al.* (2018) calcularam que a carga poluidora da vinhaça poderia ser reduzida em 80 % após o tratamento em reator anaeróbio, possibilitando ainda a recuperação de 13,3-26,7 MW pelo aproveitamento do biogás gerado no processo.

3.2 PROCESSO DE METANIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A metanização da matéria orgânica por meio da digestão anaeróbia é um processo bioquímico natural em que um consórcio microbiano transforma compostos orgânicos simples ou complexos em hidrogênio e/ou metano, considerados tipos de energia limpa e renovável. Este processo acontece em três etapas (Madigan *et al.*, 2011; Tabatabaei *et al.*, 2020):

- (i) *Hidrólise e acidogênese* - lipídios, proteínas, carboidratos e outros compostos de cadeia longa são enzimaticamente degradados em moléculas menores, que servem de substrato para as bactérias acidogênicas, convertendo-o em ácidos orgânicos (ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico e ácido valérico) e álcoois;
- (ii) *Acetogênese* – os produtos formados durante a fase de hidrólise e acidogênese são consumidos por bactérias acetogênicas que reduzem o H_2 e CO_2 a ácido acético. Alguns compostos desta fase só são produzidos quando ocorre a remoção do H_2 do meio líquido. Se o H_2 se acumula e a pressão parcial de hidrogênio aumenta de forma significativa, as atividades das bactérias acetogênicas são afetadas e a produção de acetato se encerra,

provocando uma escassez de substrato para as arqueias metanogênicas que utilizam o acetato como fonte de energia (Chandra *et al.*, 2012; Cheremisinoff, 1997; Tabatabaei *et al.*, 2020);

- (iii) *Metanogênese* – as arqueias metanogênicas acetoclásticas metabolizam o acetato e produzem metano e dióxido de carbono, enquanto que o hidrogênio é metabolizado pelas arqueias metanogênicas hidrogenotróficas. Esses microrganismos são considerados os principais reguladores da pressão parcial de hidrogênio no meio reacional.

Nas últimas décadas, o processo de digestão anaeróbia da matéria orgânica se tornou uma das técnicas mais promissoras de tratamento de efluentes industriais, pois integra um melhor gerenciamento desses resíduos agregado a possibilidade de recuperar o biogás gerado como fonte de energia. No entanto, a composição desses efluentes podem afetar negativamente a produção do biogás e o desempenho do sistema, devido às características como concentração de nutrientes, elevada carga orgânica, e ainda, a presença de compostos de difícil degradação e/ou tóxicos. A digestão simultânea de múltiplos resíduos é uma estratégia para contornar os possíveis problemas da digestão de um único substrato e, ainda, proporcionar o aumento do biogás produzido.

3.2.1 Codigestão anaeróbia de resíduos agroindustriais para a produção de biogás

A codigestão anaeróbia é o processo da digestão simultânea de dois ou mais resíduos com características suplementares que promova melhoria no desempenho do reator, no que diz respeito, principalmente à redução do potencial poluidor e à produção do biogás. Além disso, proporciona um uso mais eficiente da capacidade de tratamento dos reatores anaeróbios e a possibilidade de repartir os custos pelo processamento em uma mesma estrutura. Os resíduos escolhidos para o processo devem: (i) favorecer positivamente o equilíbrio de macro e micronutrientes; (ii) diluir a concentração de matéria orgânica e/ou compostos inibitórios/tóxicos; (iii) otimizar a produção de metano; (iv) melhorar as características do efluente tratado; (v) diversificar e promover a sinergia da comunidade microbiana que desempenha papel vital na metanogênese; e, (vi) contribuir com a viabilidade econômica do sistema de tratamento (Albuquerque *et al.* 2012, Mata-Alvarez *et al.* 2014, Shah *et al.* 2015, Hagos *et al.* 2017).

A codigestão de dois ou mais resíduos produzidos em um mesmo local permite seu melhor gerenciamento, com benefícios como menor custo de transporte, geração “in loco” de energia a partir da utilização do biogás produzido no processo e, ainda, a possibilidade de utilizar o efluente tratado como fertilizante de solo (Hagos *et al.*, 2017). Contudo, nem todos os

processos produtivos estão instalados em uma mesma área. Sendo assim, um dos critérios a ser considerado na seleção do cossubstrato é o custo do transporte até a planta de tratamento (Mata-Alvarez *et al.*, 2014). Além disso, as características dos diferentes tipos de resíduos industriais existentes, assim como seu potencial energético, tornam a escolha dos substratos mais complexa. Os parâmetros que devem ser considerados são: (i) composição da água residuária; (ii) relação C:N; e, (iii) alcalinidade (Chandra *et al.*, 2012; Mata-Alvarez *et al.*, 2011).

Atualmente, a digestão anaeróbia é uma prática comum para o tratamento de esterco animal e de lodo de esgoto, porém essas plantas apresentam baixo rendimento na produção de biogás, comportamento atribuído, principalmente, à elevada quantidade de N. Portanto, muitos autores têm mostrado que a adição de pequenos volumes de substrato agroindustriais, com composição complementar melhoram, consideravelmente, seu desempenho em relação a estabilidade do processo, a biodegradabilidade dos resíduos e o biogás produzido, conforme apresentado na Tabela 3.1 que traz uma composição típica dos efluentes usados na codigestão entre esterco animal, lodo de esgoto e resíduos agroindustriais (Hagos *et al.*, 2017; Mata-Alvarez *et al.*, 2014; Tabatabaei *et al.*, 2020). A Figura 3.4 mostra a crescente demanda de pesquisas que abordaram a codigestão anaeróbia. Somente entre os anos de 2015 e 2019, houve um aumento de 37 % de artigos publicados na base *SCOPUS*. Dentre os diferente tipos de resíduos, os provenientes da agroindústria têm sido frequentemente considerados, com destaque nas publicações relacionadas a glicerina, ao soro de queijo e a vinhaça que tiveram um aumento em 48 %, 39 % e 133 %, respectivamente.

Tabela 3.1 – Composição dos principais substratos usados na codigestão

Parâmetro	Lodo de esgoto ¹	Esterco de gado ²	Soro de queijo ³	Vinhaça ⁴	Glicerina ⁵
pH	5,83	6,93	4,44	4,4	9,5
Alcalinidade (gCaCO ₃ .L ⁻¹)	0,88	-	3,3	-	-
DQO (g.L ⁻¹)	53,2	28,1	91,6	35,5	2409
DBO (g.L ⁻¹)	-	-	90,1	18,6	-
N total (g.L ⁻¹)	2,92	1,36	2,20	0,10	0,10
C _{COT} :N	10	11,1	15:1	-	-
C _{MO} :N	18	6,2	41,6	355	-

[1] Szaja and Montusiewicz (2019); [2] Jihen *et al.* (2015); [3] Cruz-Salomón *et al.* (2017); [4] Oliveira *et al.* (2017); [5] Maragkaki *et al.* (2017)

Figura 3.4 - Evolução do número de artigos publicados de 2009 a 2019 relacionadas somente com (a) codigestão e a codigestão de (b) glicerina, (c) soro de queijo e (d) vinhaça.

[Acesso em novembro de 2019]. Fonte: Adaptado da base de dados SCOPUS.

Os benefícios da codigestão de lodo de esgoto ou esterco de origem animal com os substratos como glicerina, soro de queijo ou vinhaça já estão bem estabelecidos na literatura, conforme mostrado na Tabela 3.2, que traz alguns estudos realizados em diferentes configurações de reatores e de operação.

Dentre os resíduos agroindustriais, a glicerina é bastante utilizada devido a elevada concentração de C e da rápida biodegradabilidade. Rivero *et al.* (2014) aumentaram a produção de biogás ao realizar a codigestão de lodo de esgoto doméstico com 1 % (v/v) de glicerina bruta em um reator semi-contínuo CSTR de dois estágios, o rendimento foi de $0,032 \text{ L-H}_2\text{.gDQO}^{-1}$ e $0,16 \text{ L-CH}_4\text{.gDQO}^{-1}$ com carga orgânica de $15,3 - 17,9 \text{ gDQO.L}^{-1}\text{.d}^{-1}$. Os resultados indicaram que a adição de glicerina acima de 1 % foi prejudicial ao sistema.

Silvestre *et al.* (2015) atingiram um aumento de, aproximadamente, 148 % na produção de metano ao realizar a codigestão de 1,2 % (v/v) de glicerina com lodo de esgoto doméstico em um CSTR mesofílico. A adição de volumes maiores que 1,2 % de glicerina não proporcionou melhoria para o sistema. Por outro lado, Maragkaki *et al.* (2017) atingiram um aumento de 350 % na produção de biogás ao adicionar 5 % (v/v) de glicerina em um reator de escala piloto tratando lodo de esgoto doméstico. Os autores também relataram melhora na produção de biogás em 220 % ao utilizar esgoto do processamento de azeitona.

Tabela 3.2 – Codigestão anaeróbia de esterco ou lodo de esgoto e resíduos da agroindústria

Substratos	Proporção (% v/v)	Reator	COV _A (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	PrM _{CH₄} (mol.m ⁻³ .d ⁻¹)	Autores
Lodo de esgoto e glicerina	99:1	CSTR	17,9	79,5	(Rivero <i>et al.</i> , 2014)
	98,8:1,2		3,0	27,7	(Silvestre <i>et al.</i> , 2015b)
	95:5		1,5	32,8	(Maragkaki <i>et al.</i> , 2017)
Lodo de esgoto e soro de queijo	95:5		1,1	9,0	(Maragkaki <i>et al.</i> , 2017)
	90:10		0,8 ^[2]	11,1	(Maragkaki <i>et al.</i> , 2018)
Esterco animal e soro de queijo	40:60	UASB	28,7	424	(Rico <i>et al.</i> , 2015)
	20:80	ASBR	3,2 ^[2]	556 ^[4]	(Jihen <i>et al.</i> , 2015)
Esterco de ave e vinhaça	60:40 ^[1]	CSTR	1,5	-	(Sharma <i>et al.</i> , 2013)

[1] % peso; [2] kgSV.m⁻³.d⁻¹; [3] L_{CH₄}.kgSV_{AD}⁻¹; [4] L_{biogás}.gSV_{AD}⁻¹; [5] mol_{biogás}.m⁻³.d⁻¹.

Considerando a facilidade geográfica e as características complementares dos substratos, é comum encontrar estudos da codigestão de esterco animal com soro de queijo. Rico *et al.* (2015) realizaram a codigestão em um UASB com tempo de detenção hidráulico (TDH) de 2,2 dias, cuja proporção de soro de queijo foi gradualmente aumentada, atingindo o limite de 85 %, em que o reator apresentou lavagem da biomassa. O reator apresentou estabilidade e maior produtividade de metano (9,5 m³CH₄.m⁻³.d⁻¹) com TDH de 1,3 dias, proporção de 60 % de soro de queijo e COV_A de 28,7 kgDQO.m⁻³.d⁻¹.

Jihen *et al.* (2015) operaram quatro reatores anaeróbios em bateladas sequenciais (ASBR) com diferentes proporções de soro de queijo e esterco de gado (80:20, 70:30, 60:40 e 50:50, respectivamente), variando também a COV_A por meio do TDH. Para a carga de 2,42 e 3,2 kgSV.m⁻³.d⁻¹ foi utilizado TDH de 20 e 15 dias, respectivamente. O maior rendimento de metano foi obtido na razão de 80:20 (soro:esterco), em que houve um aumento de 12 % e 6 % em relação a composição de 50:50, para o TDH de 20 e 15 dias, respectivamente. Neste caso, a melhora foi atribuída a maior disponibilidade de matéria orgânica facilmente biodegradável fornecida pelo soro de queijo. Além do biogás gerado, os autores confirmaram os benefícios de usar o efluente tratado como fertilizante, obtendo uma melhor germinação de tomates com a fertirrigação quando comparado com a plantação regada somente com água.

Maragkaki *et al.* (2017) demonstraram um aumento de 86 % na produção de biogás de um CSTR mesofílico (220 L), com TDH de 40 dias, ao adicionar 5 % de soro de queijo no tratamento de lodo de esgoto doméstico. Em outro estudo de Maragkaki *et al.* (2018), a codigestão de 10 % de soro de queijo e 90 % de lodo de esgoto doméstico em um CSTR, com COV_A de 0,8 kgSV.m⁻³.d⁻¹, proporcionou um aumento de 72 % na produtividade de metano se comparado somente com a digestão do lodo de esgoto doméstico.

Sharma *et al.* (2013) identificaram que a codigestão de 60 % de vinhaça e 40 % de esterco de ave, em um CSTR termofílico com TDH de 15 dias, resultou em uma produção de metano foi 3,8 vezes maior, se comparado com a digestão somente do esterco. No entanto, o uso da vinhaça como cossubstrato na codigestão de esterco ou lodo de esgoto não é frequentemente encontrado na literatura, provavelmente, devido a distância da usina até a estação de tratamento e dos elevados volumes gerados, sendo mais comum o estudo da vinhaça com outros resíduos do processo, como a torta de filtro (López González *et al.*, 2017).

Outras pesquisas tem focado na estratégia de utilizar somente resíduos da agroindústria para a codigestão. Na Tabela 3.3 estão apresentados os trabalhos mais recentes envolvendo o tratamento deste tipo de efluente em reator AnSBBR.

Tabela 3.3 – Codigestão de resíduos gerados na agroindústria em AnSBBR

Substratos	Proporção	COV _A (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	PrM (mol CH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	Autores
Soro de queijo e glicerina	95,5:1,5	7,7	101,8	(Lovato <i>et al.</i> , 2016)
	97,8:2,2	5,0	73,8	(Lovato <i>et al.</i> , 2017)
Vinhaça e glicerina	98,5:1,5	4,7	65,4	(Lovato <i>et al.</i> , 2019)
Melaço e glicerina	22:78	7,7	84,4	(Zucoloto <i>et al.</i> , 2019)
Soro de queijo e vinhaça	75:25	6,5	73,8	(Lovato <i>et al.</i> , 2019)
	75:25	15,3	208,5	(Sousa <i>et al.</i> , 2019)

Considerando a codigestão dos resíduos gerados na produção de biocombustíveis, Lovato *et al.* (2019b) mostraram que a adição de 50 % glicerina (1,53 % v/v) no tratamento da vinhaça em AnSBBR mesofílico beneficiou em 13 % a produtividade de metano em relação a monodigestão da vinhaça (57,8 para 65,4 molCH₄.m⁻³.d⁻¹). Em outro estudo, Zucoloto *et al.* (2019) operaram um AnSBBR termofílico tratando 86 % de glicerina e 14 % de melaço da cana-de-açúcar, os resultados mostraram um aumento de 14 % na PrM.

Em relação a melhora da biodegradabilidade da vinhaça, Lovato *et al.* (2019) utilizaram o soro de queijo como cossubstrato (proporção de 50 % e 75 %) em AnSBBR mesofílico operado com COV_A de 6,5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, o que resultou em um aumento de, respectivamente, 25 % e 45 % na produtividade de metano (63,9 e 73,8 molCH₄.m⁻³.d⁻¹). A melhora na performance do reator foi atribuída a adição de um substrato de fácil degradação. Este mesmo comportamento foi apresentado por Sousa *et al.* (2019), em que foi realizado o aumento da carga orgânica em um AnSBBR mesofílico tratando 75 % de vinhaça e 25 % de soro de queijo. Para a COV_A de 5,2 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, a codigestão resultou em um aumento de 14 % no rendimento de metano gerado. Além disso, o reator apresentou estabilidade ao operar com uma

COV_A máxima de 15,3 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, mantendo a eficiência de remoção próxima a 90 %, cuja produtividade de metano alcançada foi de 208,5 molCH₄.m⁻³.d⁻¹. Para sistemas mesofílicos utilizando um único substrato, esta carga orgânica pode implicar em perdas no desempenho e estabilidade do reator.

O soro de queijo também beneficiou os reatores anaeróbios tratando glicerina. Lovato *et al.* (2016) verificaram que houve um aumento de 29 % na produtividade de metano ao realizar a codigestão de 25 % de glicerina e 75 % de soro de queijo em um AnSBBR mesofílico. As condições com maior porcentagem de glicerina apresentaram menores produtividades de metano. Na proporção de 50:50 (95,6S:4,4G – v/v), o desempenho do reator foi similar a monodigestão do soro, sendo que na condição com 75 % glicerina (12,1 % v/v) houve uma diminuição em 17 % na produtividade de metano, por outro lado, a eficiência de remoção da matéria orgânica permaneceu constante e o acúmulo de ácidos reduziu pela metade. Esse comportamento pode estar relacionado ao aumento na relação de C:N, visto que a glicerina é um substrato rico em carbono. Outro motivo pode ser a comunidade metanogênica não estar totalmente adaptada a um substrato como a glicerina. Em outro estudo, Lovato *et al.* (2017) estudaram a composição mais adequada de glicerina e soro de queijo. Ao adicionar 67 % de soro (97,8 % v/v), a produtividade de metano foi melhorada em 5 %. Analisando esses trabalhos, concluiu-se que para obter uma codigestão que ofereça vantagens para o tratamento do soro de queijo, o limite para a adição de glicerina foi de 2,2 % (v/v).

3.2.2 Digestão anaeróbia em condição termofílica

A temperatura de operação do reator é outro parâmetro que tem grande influência no processo de digestão de resíduos com elevado potencial poluidor, como os agroindustriais. As altas temperaturas aceleram as velocidades das reações bioquímicas, podendo melhorar as taxas de reação na etapa da hidrólise e da metanogênese. A Figura 3.5 relaciona o tempo de crescimento microbiano com a temperatura, na qual é possível observar que o aumento na temperatura reduz o tempo necessário para o crescimento dos microrganismos, destacando, assim, maiores velocidades de reação em sistemas termofílicos. Hegde e Pullammanappallil (2007) realizaram uma comparação entre a digestão de resíduos vegetais e lascas de madeira em condição termofílica (55°C) e mesofílica (35°C), no qual o digestor termofílico apresentou taxas de reação 2,5 vezes maior do que o mesofílico, representando uma redução no tempo de detenção hidráulico de 16 dias, no qual 95 % do potencial de produção de metano foi alcançado em 11 e 27 dias na temperatura de 55 e 35 °C, respectivamente.

Figura 3.5 - Velocidade de crescimento microbiano mesofílico (linha pontilhada) e termofílico (linha contínua) em função da temperatura

Fonte: Adaptado de Madigan *et al.* (2011).

Vários processos produtivos industriais geram o efluente a elevada temperatura, como no caso do biodiesel, do queijo e do etanol de cana-de-açúcar, sendo necessário seu resfriamento ou mistura com outro líquido para diminuir a temperatura antes de seguir para o tratamento na faixa mesofílica. Portanto, o tratamento em condição termofílica é indicado nesses casos, eliminando, assim, essa etapa prévia (Ferraz Júnior *et al.* 2016, Albuquerque *et al.* 2019). Apesar de vantajosos, esses reatores apresentam maior sensibilidade na variação da temperatura de operação, além de possíveis gastos de energia para manter a temperatura do reator constante (Fernández *et al.*, 2015; Golkowska e Greger, 2013).

A partida do reator termofílico é uma das etapas cruciais para seu alto desempenho, pois é necessário um maior tempo para a adaptação da comunidade microbiana à temperatura elevada, devido ao baixo número de microrganismos termofílicos no material orgânico, principalmente quando o inóculo utilizado é proveniente de sistemas mesofílicos. Trata-se de uma etapa determinante para identificar o período necessário de funcionamento do reator antes de atingir a capacidade máxima de carga orgânica e a estabilidade operacional desejada. Neste caso, as arqueias metanogênicas, que necessitam de um tempo mais longo para crescer, são o principal limitante do sistema, pois as bactérias hidrolíticas e fermentativas possuem uma velocidade de crescimento superior as metanogênicas (Ahling, 1994; Shin *et al.*, 2019).

Desta forma, reatores operados em faixa termofílica tendem a apresentar elevado desempenho quando aplicadas maiores cargas orgânicas e/ou um menor tempo de tratamento, portanto, o rendimento de metano é intrinsecamente maior do que em condição mesofílica. Além disso, o efluente digerido apresenta melhor qualidade e maior estabilidade, inclusive em relação aos aspectos sanitários, uma vez que a temperatura destrói possíveis patógenos presentes no resíduo (Astals *et al.*, 2013; Ferraz Júnior *et al.*, 2016; Kougias e Angelidaki, 2018).

Gómez-Quiroga *et al.* (2019) relataram que a produção de $212 \text{ mLCH}_4.\text{gSV}^{-1}$ ao operar reator termofílico tratando 25 % de poupa de beterraba e 75 % de esterco de porco, sendo esse desempenho cerca de 42 % menor que o obtido por Aboudi *et al.* (2015), em que o reator mesofílico foi operado para tratar 32 % de poupa de beterraba e 62 % de esterco de porco. Neste caso, os autores relacionaram o pior desempenho a presença de nitrogênio amoniacal presente no esterco animal, em que o efeito é mais acentuado em reatores termofílicos.

A codigestão de lodo de esgoto doméstico e glicerina em reator termofílico resultou em instabilidade no sistema, conforme demonstrado por Silvestre *et al.* (2015a), cuja adição da glicerina, no reator termofílico, causou a instabilidade no processo devido a rápida acidificação do meio. Da mesma maneira, Zucoloto *et al.* (2019) observaram um acúmulo de compostos intermediários ao elevar a concentração de glicerina em um reator AnSBBR, sendo necessária a adição de um cossubstrato para melhorar o desempenho do sistema.

Por outro lado, Siqueira *et al.* (2018) utilizaram um AnSBBR termofílico com agitação mecânica para o tratamento de soro de queijo, os autores atingiram maior produtividade de metano com elevada carga orgânica ($24,7 \text{ kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$). Para este tipo de resíduo e configuração de reator em condição mesofílica, Lovato *et al.* (2019a) obtiveram uma produtividade de metano 27 % menor se comparado com o processo termofílico para a mesma carga orgânica ($\sim 6,5 \text{ kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$).

Zhang *et al.* (2019) verificaram um aumento de 20 % no rendimento de metano e 7,5 % na remoção de SV de um reator CSTR termofílico em comparação a condição mesofílica tratando resíduo de coalhada de soja. Similarmente, Albuquerque *et al.* (2019) relataram que o AnSBBR operado em condição termofílica tratando vinhaça de cana-de-açúcar, apresentou melhor desempenho em relação a produção de metano quando aplicadas elevadas cargas orgânicas ($>25 \text{ kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$). Para este tipo de resíduo e configuração de reator, a condição mesofílica apresentou vantagem somente quando aplicadas cargas orgânicas de até $5 \text{ kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, conforme demonstrado por Albanez *et al.* (2016) e Almeida *et al.* (2017).

A elevada temperatura contribuiu para que os reatores operados com biomassa imobilizada em suporte inerte atingissem melhor desempenho ao operar com maiores cargas orgânicas. Neste caso, além das velocidades de reação serem maiores, outro fator que pode ter contribuído é em relação a viscosidade do líquido que favoreceu a sua passagem por entre as cavidades do material suporte, aumentando o contato entre microrganismo-substrato. Portanto, é possível identificar que o sucesso do processo termofílico está relacionado, principalmente, com a origem e características do resíduo orgânico a ser tratado, como composição, concentração de nutrientes e porcentagem de sólidos, bem como com a configuração do reator.

3.3 REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS

Nas últimas duas décadas, diversas configurações de reatores anaeróbios de alta taxa foram difundidas com o interesse em recuperar consideráveis quantidades de energia limpa a partir do tratamento de poluentes orgânicos. Os tipos de reatores estão relacionados com a qualidade do resíduo a ser tratado, custo de investimento e de operação, além do objetivo do reator, de adequação ambiental e/ou recuperação de H_2 ou CH_4 (Lovato *et al.*, 2017b). Dentre as configurações existentes, os reatores descontínuos vem se destacando devido a sua simplicidade operacional e a possibilidade de operar em indústrias com geração intermitente de efluente, além de apresentar vantagens como maior controle operacional, ausência de curto circuito, melhor controle da qualidade do efluente, bem como alta eficiência de remoção de matéria orgânica (Albuquerque *et al.*, 2019; Zaiat *et al.*, 2001).

O reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa granular compreende quatro etapas de operação: (i) alimentação da água residuária no reator, que pode ter o tempo de enchimento variável, definindo a estratégia de enchimento em batelada e/ou batelada alimentada; (ii) reação dos compostos orgânicos por meio das biotransformações dos constituintes da água residuária por microrganismos; (iii) sedimentação, em que a biomassa granular e demais sólidos são separados do meio líquido, durante essa etapa a agitação do reator deve ser interrompida, e (iv) descarga, com retirada do líquido tratado (Sung e Dague, 1995; Zaiat *et al.*, 2001). Uma variação possível para esse tipo de reator é em relação ao tipo da biomassa utilizada, que pode ser na forma imobilizada em suporte inerte (AnSBBR). Esse tipo de arranjo elimina a etapa de sedimentação, favorecendo o tempo de reação no interior do reator, o que pode promover uma maior qualidade do efluente tratado. A elevada eficiência dos reatores anaeróbios em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada está diretamente relacionada com algumas variáveis de processo:

- (i) Tipo de mistura/agitação: a agitação é necessária durante toda a etapa de reação, pois garante a homogeneização do meio líquido, implica nas taxas de transferência de massa e favorece a interação entre o substrato e o microrganismo. A mistura pode ser realizada por agitação mecânica, recirculação da fase líquida ou por recirculação da fase gasosa, sendo este menos utilizado por gerar problemas como agitação insuficiente quando utilizado um substrato com baixa carga orgânica (Lovato *et al.*, 2015; Zaiat *et al.*, 2001).
- (ii) Estratégia de alimentação: este parâmetro está diretamente relacionado com a proporção de substrato/biomassa e com a retenção de sólidos (Zaiat *et al.*, 2001). A variação no tempo de enchimento permite amortecer os impactos negativos de efluentes com

elevada carga orgânica, concentração de compostos tóxicos e/ou absorver os picos de ácidos voláteis, minimizando assim uma possível inibição do sistema (Lovato *et al.*, 2015; Rodrigues *et al.*, 2011; Zaiat *et al.*, 2001).

- (iii) Carga orgânica aplicada: esse parâmetro exerce grande influência no sistema, pois a disponibilidade de substrato está diretamente relacionada com a produção de biogás. Para resíduos facilmente biodegradados a elevada carga pode causar uma produção de ácidos voláteis em quantidade que excede a capacidade de consumo da comunidade metanogênica, afetando assim a produção de metano. Portanto, para manter a estabilidade do sistema é necessário o conhecimento do limite metabólico do reator em assimilar a matéria orgânica disponibilizada na alimentação (Albuquerque *et al.*, 2019; Bezerra Jr. *et al.*, 2009; Lovato *et al.*, 2017a).

Desde o seu surgimento, os AnSBBR vem sendo aprimorados e aplicados a diversos tipos de efluentes com elevado potencial poluidor, com destaque para os resíduos da agroindústria. A escolha por esse tipo de reator é devido ao melhor controle operacional, à qualidade do efluente e ao menor intervalo de tempo para o tratamento sem que haja prejuízo na eficiência de remoção e produção de biogás gerado. A Tabela 3.4 apresenta algumas configurações de reatores apresentadas anteriormente, destacando seus respectivos tempo de ciclo (t_{ciclo} - reatores descontínuos) e tempo de detenção hidráulico (TDH – reatores contínuos).

Tabela 3.4 – Comparação do tempo de tratamento usados em diferentes configurações de reator

Reator	Substrato	V_{REATOR} (L)	$t_{\text{ciclo}}/\text{TDH}$ (h)	COV_A ($\text{kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$)	Autor
AnSBBR (55 °C)	Soro de queijo	6,0	8	6,2-31,7	Siqueira <i>et al.</i> (2018)
	Glicerina	6,0		2,3-6,5	Zucoloto <i>et al.</i> (2019)
	Vinhaça	5,6		6,5-26,0	Albuquerque <i>et al.</i> (2019)
AnSBBR (35 °C)	Soro de queijo	4,0	8	6,7	Lovato <i>et al.</i> (2019a, 2019b)
	Glicerina	4,0		4,9	
	Vinhaça	5,0		1,2-5,5	Albanez <i>et al.</i> (2016)
CSTR (55 °C)	Vinhaça e esterco	13	360	1,6	Sharma <i>et al.</i> (2013)
	Soro de queijo	1,5		2,2 ¹	Treu <i>et al.</i> (2019)
	Glicerina e esterco	5,5		1,4-2,6 ¹	Astals <i>et al.</i> (2013)
CSTR (35 °C)	Soro de queijo e lodo de esgoto	180	960	0,9-1,5 ¹	Maragkaki <i>et al.</i> (2017)
UASB (55 °C)	Vinhaça	10	23-34	25,0	Ferraz Júnior <i>et al.</i> (2016)
UASB (35 °C)	Soro de queijo e esterco	8,0	31,2	19,4	Rico <i>et al.</i> (2015)

¹ $\text{kgVS.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A crescente preocupação da sociedade em relação aos danos ao meio ambiente, poluição e aquecimento global impulsionaram as políticas para preservação do meio ambiente, dessa forma o uso de energias renováveis são uma importante ferramenta para a redução da dependência de combustíveis fósseis. Nos últimos anos, biocombustíveis como biodiesel, etanol e biogás tem se destacado como alternativa de fonte renovável de energia.

No Brasil é esperado um aumento no consumo de biocombustíveis, somente em 2019 foram produzidos, aproximadamente, 5,9 bilhões de litros de biodiesel, sendo gerados cerca de 427,5 mil toneladas de glicerina (maior subproduto desse processo), e 35,3 bilhões de litros de etanol, gerando aproximadamente 423,7 bilhões de litros de vinhaça, principal resíduo da produção do etanol. Outro setor que está em expansão é o dos produtos provenientes do leite. Na década passada o queijo apresentou um aumento em 55 % no seu consumo, sendo direcionados 8,1 bilhões de litros de leite para a sua fabricação, resultando em mais de 7 bilhões de litros de soro de queijo. Com isso, o correto manejo dos subprodutos gerados a partir da produção desses biocombustíveis e de queijos se tornou um problema para as indústrias.

Dentre as opções que permitem o correto gerenciamento dos resíduos gerados na indústria, a digestão anaeróbia de efluentes líquidos é uma alternativa promissora, pois o tratamento desses resíduos tem como produto final a produção de biogás (hidrogênio ou metano), que se aproveitado pode gerar uma renda extra para a indústria. No entanto, os efluentes agroindustriais podem apresentar elevado potencial poluidor, compostos de difícil degradação e/ou tóxicos, alta concentração de sólidos entre outras características, que podem afetar negativamente o tratamento anaeróbio e, conseqüentemente, a produção de biogás. Neste sentido, a digestão simultânea de dois ou mais efluentes com características complementares entre si, denominada codigestão, é uma técnica que permite contornar os possíveis problemas apresentados pela monodigestão anaeróbia desses resíduos.

Apesar de menos frequente na literatura, a configuração de reatores que operam na faixa termofílica (temperatura entre 50 – 60 °C) apresentam vantagens quando implementados para o tratamento de efluentes industriais, principalmente aqueles que são gerados a temperaturas de 45 – 90 °C, como por exemplo a glicerina, o soro de queijo e a vinhaça. Na condição termofílica, as elevadas temperaturas do sistema tendem a favorecer a velocidade de reação, permitindo que sejam aplicadas maiores cargas orgânicas sem prejudicar o sistema, resultando assim em maior quantidade de biogás produzido. Em relação aos tipos de configurações de reatores, os descontínuos em bateladas sequenciais e com biomassa imobilizada tem se destacado devido a

capacidade em operar com altas cargas orgânicas, a sua flexibilidade operacional, a qualidade do efluente tratado, assim como o rendimento na produção de biogás.

Os trabalhos encontrados na literatura relacionados com a codigestão entre os resíduos gerados na agroindústria brasileira, como a glicerina, soro de queijo e vinhaça, foram explorados somente utilizando a condição mesofílica (Lovato *et al.*, 2019b, 2019a, 2017a; Sousa *et al.*, 2019). Dessa forma, o propósito desta pesquisa foi dar continuidade aos estudos da codigestão da glicerina, soro de queijo e vinhaça e à aplicação do AnSBBR termofílico para a produção de metano.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para realizar a codigestão de resíduos gerados nas indústrias de biodiesel (glicerina), de laticínios (soro de queijo) e de etanol (vinhaça) em AnSBBR termofílico, foi realizada combinações entre dois desses efluentes. Dessa maneira, o projeto foi dividido em três subprojetos (*Subprojeto A* – codigestão de soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar; *Subprojeto B* – codigestão de glicerina e soro de queijo; e, *Subprojeto C* – codigestão de glicerina e vinhaça de cana-de-açúcar), nos quais foram estudadas a influência da composição da água residuária, do aumento de carga orgânica, da estratégia de alimentação e da temperatura, conforme apresentado na Figura 4.1, no desempenho do reator, em termos de estabilidade, remoção de matéria orgânica e produção de metano, condições operacionais.

Figura 4.1 - Esquema dos ensaios realizados em cada subprojeto proposto

Fonte: Autora (2020).

4.1 AnSBBR COM BIOMASSA IMOBILIZADA E AGITAÇÃO MECÂNICA

A Figura 4.2 e Figura 4.3 apresentam o esquema e na Figura 4.4 a fotografia do biorreator com agitação mecânica utilizado nos experimentos (modelo Bioflo III®, fabricado pela New Brunswick Scientific Co.), formado por um frasco de vidro de 20 cm de diâmetro e de altura, com capacidade total de 6,0 L e capacidade útil de 5,6 L. O volume total teórico de meio líquido foi de 2,7 L, sendo 1,0 L o volume de líquido alimentado/descarregado e 1,7 L o volume de líquido residual que foi mantido no interior do reator. O material suporte foi confinado em um cesto de aço Inox-316 perfurado (Figura 4.5) de 18,0 cm de altura, 7,0 cm de diâmetro interno e 17,5 cm de diâmetro externo. A agitação foi fixada em 100 rpm e implementada por motor acoplado aos 2 impelidores tipo turbina de 6,0 cm de diâmetro constituído por seis lâminas planas (padrão Rushton) e instalados a 8,0 e 16,0 cm do fundo do tanque (Michelan *et al.*, 2009).

Figura 4.2 - Esquema do reator anaeróbico com biomassa imobilizada e agitação mecânica (AnSBBR)

[1 – Reator modelo BIOFLO III com capacidade de 6 L; 2 – Cesto de biomassa; 3 – Entrada do afluente; 4 – Bomba de alimentação; 5 – Saída do efluente; 6 – Bomba de descarga; 7 – Saída do biogás; 8 – Sistema de agitação mecânica; 9 – Controle de temperatura (banho termostático); 10 – Sistema de automação das bombas (temporizadores); 11 – Impelidor tipo turbina com seis pás planas.] Fonte: Autora (2020).

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

Figura 4.3 – Esquema do interior do reator AnSBBR

Fonte: Autora (2020).

Figura 4.4 - Fotografia do sistema experimental formado pelo reservatório de água residuária, bombas, sistema de automação, AnSBBR e banho ultratermostatzado

[Notação: (a) galão contendo o afluente, (b) temporizadores que constituem o sistema de automação das bombas, (c) bombas de alimentação e de descarga, (d) medidor de biogás, (e) saída do biogás, (f) entrada do afluente, (g) agitador mecanizado, (h) extravasor, (i) saída do efluente, (j) reator AnSBBR e (k) banho ultratermostatzado]. Fonte: Autora (2020)

Figura 4.5 - Fotografias do cesto de aço inox perfurado vazio (a), com a biomassa imobilizada no material suporte (b) e no interior do reator (c)

Fonte: Autora (2020)

4.2 ÁGUA RESIDUÁRIA

Neste trabalho foi realizado o estudo da codigestão de efluentes da agroindústria, sendo dividido em três Subprojetos: A - soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar; B - glicerina e soro de queijo; e, C - glicerina e vinhaça de cana-de-açúcar, primeiramente variando a porcentagem de cada componente. Na Tabela 4.1 estão apresentados os dados referente a

composição da água residuária utilizada nestes ensaios. Em cada condição experimental foi utilizada água do sistema público de abastecimento para diluir os efluentes agroindustriais, variando de acordo com a COV_A imposta, e bicarbonato de sódio como agente tamponante.

Tabela 4.1 - Composição da água residuária utilizada nos Subprojetos A, B e C

Composto	Quantidade (relação teórica para 1 gDQO.L ⁻¹)
Subprojeto A – Soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar	
Composição: 75 % Soro e 25 % Vinhaça	
Soro (901,6 mg de soro = 1000 mgDQO)	676,2 mg.L ⁻¹
Vinhaça de cana-de-açúcar*	11,6 mL.L ⁻¹
Bicarbonato de Sódio - NaHCO ₃	1000 – 800 mg.L ⁻¹
Água da torneira	998,4 mL
Composição 50 % Soro e 50 % Vinhaça	
Soro (901,6 mg de soro = 1000 mgDQO)	450,8 mg.L ⁻¹
Vinhaça de cana-de-açúcar*	23,3 mL.L ⁻¹
Bicarbonato de Sódio - NaHCO ₃	600 – 400 mg.L ⁻¹
Água da torneira	976,7 mL
Composição 25 % Soro e 75 % Vinhaça	
Soro (901,6 mg de soro = 1000 mgDQO)	225,4 mg.L ⁻¹
Vinhaça de cana-de-açúcar*	34,9 mL.L ⁻¹
Bicarbonato de Sódio - NaHCO ₃	300 – 0,75 mg.L ⁻¹
Água da torneira	965,1 mL
Subprojeto B – Glicerina e soro de queijo	
Composição 25 % Glicerina e 75 % Soro	
Glicerina (827 mg de glicerina = 1000 mgDQO)	206,8 mg.L ⁻¹
Soro (901,6 mg de soro = 1000 mgDQO)*	676,2 mg.L ⁻¹
Bicarbonato de Sódio - NaHCO ₃	1000 – 800 mg.L ⁻¹
Água da torneira	
Composição 50 % Glicerina e 50 % Soro	
Glicerina (827 mg de glicerina = 1000 mgDQO)	413,5 mg.L ⁻¹
Soro (901,6 mg de soro = 1000 mgDQO)*	450,8 mg.L ⁻¹
Bicarbonato de Sódio - NaHCO ₃	600 – 400 mg.L ⁻¹
Água da torneira	
Composição 75 % Glicerina e 25 % Soro	
Glicerina (827 mg de glicerina = 1000 mgDQO)	620,3 mg.L ⁻¹
Soro (901,6 mg de soro = 1000 mgDQO)*	225,4 mg.L ⁻¹
Bicarbonato de Sódio - NaHCO ₃	300 – 0,75 mg.L ⁻¹
Água da torneira	
Subprojeto C – Glicerina e vinhaça de cana-de-açúcar	
Composição 75 % Glicerina e 25 % Vinhaça	
Glicerina (827 mg de glicerina = 1000 mgDQO)	620,3 mg.L ⁻¹
Vinhaça de cana-de-açúcar*	11,6 mL.L ⁻¹
Bicarbonato de Sódio - NaHCO ₃	1000 – 800 mg.L ⁻¹
Água da torneira	998,4 mL
Composição 50 % Glicerina e 50 % Vinhaça	
Glicerina (827 mg de glicerina = 1000 mgDQO)	413,5 mg.L ⁻¹
Vinhaça de cana-de-açúcar*	23,3 mL.L ⁻¹
Bicarbonato de Sódio - NaHCO ₃	600 – 400 mg.L ⁻¹
Água da torneira	976,7 mL
Composição 25 % Glicerina e 75 % Vinhaça	
Glicerina (827 mg de glicerina = 1000 mgDQO)	206,8 mg.L ⁻¹
Vinhaça de cana-de-açúcar*	34,9 mL.L ⁻¹
Bicarbonato de Sódio - NaHCO ₃	300 – 0,75 mg.L ⁻¹
Água da torneira	965,1 mL

*Nesta quantificação foi utilizado o valor médio da concentração de vinhaça de 21,5 gDQO.L⁻¹, variando de 19,1 a 26,6 gDQO.L⁻¹.

É importante destacar que para cada subprojeto foi necessário realizar uma etapa preliminar para adaptação da biomassa aos substratos correspondentes, além da temperatura de 55 °C, pois esta era mantida a 4 °C. Durante esta etapa, somente para o Subprojeto C (glicerina e vinhaça de cana-de-açúcar) foi utilizado melaço de cana-de-açúcar como substrato, pois se trata de um composto de fácil degradação, além do fato de que o inóculo estava adaptado à vinhaça de cana-de-açúcar. Nos demais subprojetos foi utilizado soro de queijo para realizar a adaptação da biomassa utilizada.

4.2.1 Glicerina

A glicerina utilizada foi do tipo bidestilada, proveniente da usina Bio-Brotas, situada em Brotas – SP, com composição de 69,2 % de glicerol, 56 mg-Ca.L⁻¹, 14,6 mg-NTK.L⁻¹, 5,2 mg-metanol.L⁻¹, 0,5 mg-K.L⁻¹, 0,4 mg-P.L⁻¹ e relação teórica de 0,83 g-glicerina.gDQO⁻¹. A Figura 4.6 mostra como era realizada a quantificação da glicerina. Após pesada, a quantidade de glicerina, referente a condição experimental imposta, era diluída em um volume conhecido de água de torneira, conforme apresentado na Tabela 4.1.

Figura 4.6 – Pesagem da glicerina bidestilada que compõe a água residuária

Fonte: Autora (2020).

4.2.2 Soro de queijo

O soro de queijo utilizado foi do tipo desidratado (em pó), marca CONFEPAR (Figura 4.7). Com composição de 72 % carboidratos; 12 % proteínas, 1,5 % gordura, 6,0 % minerais, 3,0 % umidade e relação teórica de 0,90 g-soro.gDQO⁻¹. Após pesado, a quantidade de soro de queijo, referente a condição experimental imposta, era diluído em um volume conhecido de água de torneira, conforme apresentado na Tabela 4.1. No caso da codigestão com glicerina, os substratos eram pesados e diluídos separadamente.

Figura 4.7 – Fotografia do soro de queijo em pó utilizado para produzir a água residuária

Fonte: Autora (2020).

4.2.3 Vinhaça de cana-de-açúcar

A vinhaça de cana-de-açúcar utilizada foi proveniente da usina São Manoel, situada em São Manuel – SP e armazenada em galões de 50, 20 e 5 L a 4 °C. Durante o armazenamento ocorreu a sedimentação de parte dos sólidos presente em sua composição, sendo descartados em seguida. A Figura 4.8 apresenta a fotografia dos galões de 20 e 5 L (a) e amostras da vinhaça contida em um galão de armazenamento (b), é interessante observar que a amostra com coloração mais opaca continha maior quantidade de sólidos totais, correspondente a amostra obtida no fundo do galão. Nestas condições, a vinhaça de cana-de-açúcar apresentou uma concentração média de $21,5 \pm 2,0 \text{ gDQO.L}^{-1}$ e composição de $4,9 \pm 0,9 \text{ gCarboidrato.L}^{-1}$, $3,2 \pm 0,2 \text{ gGlicerina.L}^{-1}$, $0,28 \text{ g.L}^{-1}$ etanol, $0,32 \text{ g.L}^{-1}$ de ácido acético, pH de 4,4, ácidos voláteis totais de $2,9 \pm 0,3 \text{ gHAc.L}^{-1}$ e sólidos totais e voláteis de $22,7 \pm 2,5 \text{ g.L}^{-1}$ e $15,6 \pm 2,1 \text{ g.L}^{-1}$.

Figura 4.8 - Fotografia dos galões utilizados para armazenar a vinhaça de cana-de-açúcar recolhida na usina de etanol (a) e das amostras de vinhaça retiradas de um galão (b)

Fonte: Autora (2020).

4.3 INÓCULO, SUPORTE INERTE E PROCEDIMENTO DE IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA

O inóculo utilizado nos experimentos ($59,8 \text{ g.L}^{-1}$ de sólidos totais e $38,5 \text{ g.L}^{-1}$ de sólidos voláteis) foi proveniente de um reator UASB termofílico (55°C) da unidade de tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar da usina de açúcar e álcool São Martinho, situada em Pradópolis – SP.

O material utilizado como suporte inerte para a imobilização da biomassa foi espuma de poliuretano cortada na forma de cubos de 1,0 cm de aresta, com densidade aparente de 23 kg/m^3 , porosidade próxima a 95% e isenta de aditivos e corantes. O processo de imobilização da biomassa foi seguido conforme metodologia proposta por Zaiat *et al.* (1994), pela qual em um recipiente a espuma de poliuretano foi colocada em contato com o lodo anaeróbico termofílico (cerca de 400 mL de lodo), de forma a garantir que este envolvesse toda a espuma, permanecendo em repouso por 2 h. Decorrido este período, as matrizes com as células aderidas foram colocadas dentro cesto de inox, no interior do reator, em seguida o volume foi completado com água residuária (a mesma utilizada nos experimentos) para lavagem dos sólidos fracamente aderidos. A Figura 4.9 apresenta amostras do suporte inerte antes e depois da biomassa ser inoculada.

Figura 4.9 - Fotografia da espuma de poliuretano antes (esquerda) e depois (direita) de ser inoculada com lodo termofílico

Fonte: Autora (2020)

4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E EXAME MICROBIOLÓGICO

O monitoramento do reator foi realizado medindo-se, em amostras do afluente e do efluente as concentrações de matéria orgânica nas formas não filtrada (C_T) e filtrada (C_F - amostra filtrada em membrana de microfibras de vidro com $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro nominal de abertura) como demanda química de oxigênio (DQO - C_{MO}), carboidrato (C_C) e glicerina (C_G),

alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis totais (AVT), sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), além da medida do pH e do volume de meio alimentado/d Descarregado. Todas as análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1995), considerando também o método proposto por Dilallo e Albertson (1961), o qual foi modificado por Ripley *et al.* (1986) na determinação da alcalinidade e o método adaptado de Bondioli e Bella (2005) para a determinação da glicerina.

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

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

A produção total do biogás durante o ciclo (V_G) foi analisada por medidor de gás Ritter modelo MilligasCounter, sendo que as medições foram realizadas na forma de perfis ao longo do ciclo (amostragem a cada 0,5 h até 2 h, depois a cada 1 h até 5 h de ciclo e o último antes da descarga do reator) em medida acumulada de volume. Na Tabela 4.2 está descrita a frequência das análises realizadas nos experimentos.

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

Tabela 4.2- Resumo dos parâmetros analisados e frequência de monitoramento

Parâmetro	Amostra	Frequência (semanal)	Método
Carboidrato (C_{CT} e C_{CF})	Afluente Efluente	5 vezes	Dubois <i>et al.</i> , 1995
DQO (C_{MOT} e C_{MOF})	Afluente Efluente	5 vezes	<i>Standard Methods</i> , 1995
Glicerina	Afluente Efluente	5 vezes	Bondioli e Bella, 2005
pH	Afluente Efluente	5 vezes	<i>Standard Methods</i> , 1995
Alcalinidade/Ácidos	Afluente Efluente	5 vezes	<i>Standard Methods</i> , 1995 Ripley <i>et al.</i> , 1986
Série de sólidos	Afluente Efluente	2 vezes	<i>Standard Methods</i> , 1995
Volume do biogás	Saída de gás	5 vezes	Medidor de Gás Ritter
Ácidos e álcoois	Efluente	Final da condição	Cromatografia Gasosa
Composição do biogás	Saída de gás	5 vezes	Cromatografia Gasosa
Microbiologia	Biomassa	Final da condição	Microscopia Ótica
Volume alimentado	Efluente	5 vezes	Volumétrico

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

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

$$V_{Gi-B} = V_{M-i} - V_A \quad (4.2)$$

Após a correção do volume obtido pelo medidor de biogás foi necessária a conversão para as CNTP, uma vez que o volume depende das condições de operação existentes no momento em que é realizada a medição. A conversão foi feita de acordo com a lei geral dos gases por meio da Equação (4.3), sendo V_N o volume nas CNTP, V_i o volume de biogás a ser convertido (ou seja, V_{Gi-BA} ou V_{Gi-B}), P_a a pressão do ar no local da medição, P_v a pressão parcial de vapor d'água, P_L a pressão da coluna líquida acima da câmara de medição (2 mbar), P_N a pressão

normal (1013,25 mbar), T_N a temperatura normal (273,15 K) e T_a a temperatura no local da medição.

$$V_N = V_i \frac{(P_a - P_V + P_L) T_N}{P_N T_a} \quad (4.3)$$

Assim, com o volume de gás nas CNPT, foi possível calcular o número de mols de metano gerado por meio da Equação (4.4), em que n_{CH_4} a quantidade em mmol de metano gerado, P a pressão (1 atm), V_N o volume nas CNTP, R a constante de Clapeyron ($0,082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e T_N a temperatura normal (273,15 K).

$$n_{CH_4} = \frac{P \cdot V_N}{R \cdot T_N} \quad (4.4)$$

Ao final de cada condição experimental foi realizada a quantificação da biomassa imobilizada no reator. Primeiramente, foi feita a drenagem do sistema após a descarga do efluente, sendo medido o volume de meio líquido do reator (V_R), somando-se o volume de líquido descarregado com o volume líquido residual. Em seguida, toda a biomassa imobilizada no suporte inerte foi retirada do cesto de aço inox e pesada (massa total do suporte inerte e biomassa no interior do reator - M_{T-SI+B}), esse material foi homogeneizado para que fosse coletada uma amostra de peso conhecido do suporte inerte com biomassa (massa da amostra - M_{A-SI+B}) e então foi realizada uma “lavagem” com água destilada desta porção (Figura 4.10 – a), dividindo a amostra em duas partes, uma fase sólida apenas com a espuma e uma fase líquida contendo a biomassa no reator (Figura 4.10 – b). Na fase sólida foi realizada a análise de sólidos totais e na fase líquida as análises de sólidos totais e sólidos voláteis totais (Figura 4.10 – c). A partir da quantidade de ST das espumas (massa dos sólidos totais da amostra - M_{A-ST}) e a quantidade de SVT da amostra (massa de sólidos voláteis totais da amostra - M_{A-SVT}), foi possível estimar a quantidade de biomassa do reator:

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

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

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

$$C_X = \frac{M_{SVT}}{V_R} \quad (4.6)$$

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

$$C_{X'} = \frac{M_{A-SVT}}{M_{A-SI}} \quad (4.7)$$

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

Figura 4.10 – Fotografia da amostra da biomassa imobilizada em suporte inerte para quantificar a massa total do suporte inerte e da biomassa antes da lavagem com água destilada (a), após a separação da biomassa e do suporte inerte (b) e ao final da análise (c)

Fonte: Autora (2020).

4.5 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DOS INDICADORES DE DESEMPENHO

As eficiências de remoção de matéria orgânica total medidas como DQO (ϵ_{MOT}), carboidrato (ϵ_{CT}) e glicerina (ϵ_{GT}) no sistema foram calculadas pela Equação (4.8), em que C é a concentração de matéria orgânica no afluente e C_T é no efluente em amostra não filtrada.

$$\varepsilon_T(\%) = \frac{C - C_T}{C} \cdot 100 \quad (4.8)$$

As eficiências de remoção de matéria orgânica das amostras filtradas medidas como DQO (ε_{MOF}) e carboidrato (ε_{CF}) no sistema foram calculadas pela Equação (4.9), em que C_F é a concentração de matéria orgânica do efluente em amostra filtrada. Neste caso não foi necessário realizar a análise filtrada de glicerina, pois não foi identificada diferença significativa entre as amostras total e filtrada.

$$\varepsilon_F(\%) = \frac{C - C_F}{C} \cdot 100 \quad (4.9)$$

A carga orgânica volumétrica aplicada (COV_A) é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica aplicada ao reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator ($\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e $\text{kgCarboidrato} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Para reatores operados em batelada ou batelada alimentada pode ser calculada pela Equação (4.10), em que V_A é o volume de água residuária alimentada no ciclo, N_{ciclo} é o número de ciclos por dia e V_R é o volume total de meio líquido no reator.

$$COV_A = \frac{(V_A \cdot N_{\text{ciclo}}) \cdot C}{V_R} \quad (4.10)$$

A carga orgânica aplicada específica (COE_A) é a quantidade de matéria orgânica medida como DQO, aplicada ao reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator ($\text{kgDQO} \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$). Para reatores operados em batelada ou batelada alimentada este parâmetro pode ser calculado pela Equação (4.11), em que M_{SVT} é a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator.

$$COE_A = \frac{(V_A \cdot N_{\text{ciclo}}) \cdot C}{M_{SVT}} \quad (4.11)$$

A carga orgânica volumétrica removida (COV_R) se trata da quantidade de matéria orgânica medida como DQO, removida pelo reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator ($\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Para reatores operados em batelada ou batelada alimentada pode ser calculada pela Equação (4.12).

$$COV_R = \frac{(V_A \cdot N_{\text{ciclo}}) \cdot (C - C_F)}{V_R} \quad (4.12)$$

A carga orgânica removida específica (COE_R) para amostras filtradas é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica medida como DQO, removida pelo reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator ($\text{kgDQO} \cdot \text{gSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$). Para reatores

operados em batelada ou batelada alimentada este parâmetro pode ser calculado pela Equação (4.13).

$$COR_E = \frac{(V_A \cdot N_{ciclo}) \cdot (C - C_F)}{M_{SVT}} \quad (4.13)$$

O fator de rendimento ($Y_{DQO-REM}$) entre o metano produzido (N-mL ou mmol) e matéria orgânica consumida, medida como DQO (gDQO), permite analisar a produção específica de metano. Para reatores operados em batelada ou batelada alimentada podem ser calculados pela Equação (4.14).

$$Y_{DQO-REM} = \frac{V_{N-CH_4}}{(V_A \cdot N_{ciclo}) \cdot (C - C_F)} \quad (4.14)$$

4.6 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO MODELO CINÉTICO

O cálculo das velocidades das reações para a metanogênese foi realizado de acordo com o modelo cinético de degradação de matéria orgânica proposto por Lovato *et al.* (2016), Rodrigues *et al.* (2004), com base no modelo de Bagley e Brodtkorb (1999). Este último é uma adaptação de outro modelo, proposto pela *International Water Association* (IWA) e aplicado a sistemas de tratamento com lodo ativado. No modelo cinético adotado, desenvolvido para reatores anaeróbios operados em batelada sequencial, o processo de degradação da matéria orgânica é simplificado em 11 etapas para o Subprojeto A - soro de queijo e vinhaça (Equações 4.15 a 4.25), em 09 etapas para o subprojeto B - glicerina e soro de queijo (Equações 4.26 a 4.34) e em 11 etapas para o Subprojeto C - glicerina e vinhaça (Equações 4.35 a 4.45) e. As primeiras 4 etapas paralelas de cada subprojeto correspondem a etapa de hidrólise e acidogênese, em que o substrato (S) é convertido em ácido acético (HAc), ácido propiônico (HPr), ácido butírico (HBu) e ácido valérico (HVa). Na etapa seguinte, denominada acetogênese, os ácidos propiônico, butírico e valérico e o etanol (somente para os subprojetos *i* e *iii*) são consumidos para formar ácido acético, ácidos de cadeias menores e hidrogênio (H). Finalmente, na etapa independente denominada metanogênese há produção de metano (M) através das rotas metanogênicas acetoclástica e hidrogenotrófica. Em todas as etapas, as reações de conversão são consideradas como sendo de primeira ordem.

4.6.1 Modelo cinético da rota metabólica do Subprojeto (A)

Hidrólise e acidogênese

Acetogênese

Metanogênese

4.6.2 Modelo cinético da rota metabólica do Subprojeto (B)

Hidrólise e acidogênese

Acetogênese

Metanogênese

4.6.3 Modelo cinético da rota metabólica do Subprojeto (C)

Hidrólise e acidogênese

Acetogênese

Metanogênese

As Equações de (4.46) a (4.53) correspondem aos subprojetos (A) e (C) e as Equações (4.54) a (4.60) correspondem ao subprojeto (B), as quais apresentam as equações de velocidade de reação para o consumo do substrato (r_s), formação e consumo de ácido acético (r_{HAc}), ácido propiônico (r_{HPr}), ácido butírico (r_{HBu}), ácido valérico (r_{HV_a}), etanol (quando presente - r_{EtOH}), hidrogênio (r_{H}) e formação de metano (r_{M}), respectivamente, sendo que para subprojetos (A) e (C) os “ k_{1S} , k_{2S} , k_{3S} , k_{4S} , k_{5S} , $k_{1\text{HAc}}$, $k_{6\text{HAc}}$, $k_{9\text{HAc}}$, $k_{10\text{HAc}}$, $k_{2\text{HPr}}$, $k_{6\text{HPr}}$, $k_{7\text{HPr}}$, $k_{3\text{HBu}}$, $k_{7\text{HBu}}$, $k_{8\text{HBu}}$, $k_{4\text{HV}_a}$, $k_{8\text{HV}_a}$, $k_{5\text{EtOH}}$, $k_{9\text{EtOH}}$, $k_{1\text{H}}$, $k_{2\text{H}}$, $k_{3\text{H}}$, $k_{4\text{H}}$, $k_{6\text{H}}$, $k_{7\text{H}}$, $k_{8\text{H}}$, $k_{9\text{H}}$, $k_{11\text{H}}$, $k_{10\text{M}}$ e $k_{11\text{M}}$ ” e para o subprojeto (B) os “ k_{1S} , k_{2S} , k_{3S} , k_{4S} , $k_{1\text{HAc}}$, $k_{5\text{HAc}}$, $k_{8\text{HAc}}$, $k_{2\text{HPr}}$, $k_{5\text{HPr}}$, $k_{6\text{HPr}}$, $k_{3\text{HBu}}$, $k_{6\text{HBu}}$, $k_{7\text{HBu}}$, $k_{4\text{HV}_a}$, $k_{7\text{HV}_a}$, $k_{1\text{H}}$, $k_{2\text{H}}$, $k_{3\text{H}}$, $k_{4\text{H}}$, $k_{5\text{H}}$, $k_{6\text{H}}$, $k_{7\text{H}}$, $k_{9\text{H}}$, $k_{8\text{M}}$ e $k_{9\text{M}}$ ” são os mesmos parâmetros cinéticos aparentes, só que associados ao consumo de substrato, formação e consumo de ácidos voláteis, etanol e hidrogênio, e formação de metano. O parâmetro cinético “ k ” é relacionado com a velocidade de reação, indicando uma relação com o tempo que é necessário para a concentração

(S, HAc, HPr, HBU, HVa, EtOH, H e M) atingir um valor residual de acordo com a hipótese do modelo cinético. Os índices “1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11” estão relacionados com as reações. Os índices “S, HAc, HPr, HBU, HVa, EtOH, H e M” estão relacionados com os valores experimentais usados para calcular esses parâmetros.

Subprojetos (A) soro de queijo e vinhaça e (C) glicerina e vinhaça

$$r_S = -(k_{1S} + k_{2S} + k_{3S} + k_{4S} + k_{5S}) \cdot C_S = -k'_{1S} \cdot C_S \quad (4.46)$$

$$r_{HAc} = k_{1HAc} \cdot C_S + k_{6HAc} \cdot C_{HPr} + k_{9HAc} \cdot C_{EtOH} - k_{10HAc} \cdot C_{HAc} \quad (4.47)$$

$$r_{HPr} = k_{2HPr} \cdot C_S - k_{6HPr} \cdot C_{HPr} + k_{7HPr} \cdot C_{HBU} \quad (4.48)$$

$$r_{HBU} = k_{3HBU} \cdot C_S - k_{7HBU} \cdot C_{HBU} + k_{8HBU} \cdot C_{HVa} \quad (4.49)$$

$$r_{HVa} = k_{4HVa} \cdot C_S - k_{8HVa} \cdot C_{HVa} \quad (4.50)$$

$$r_{EtOH} = -k_{9HAc} \cdot C_{EtOH} \quad (4.51)$$

$$r_H = (k_{1H} - k_{2H} + k_{3H} + k_{4H}) \cdot C_S + k_{6H} \cdot C_{HPr} + k_{7H} \cdot C_{HBU} + k_{8H} \cdot C_{HVa} + k_{9H} \cdot C_{EtOH} - k_{11H} \cdot C_H \quad (4.52)$$

$$r_M = k_{10M} \cdot C_{HAc} + k_{11M} \cdot C_H \quad (4.53)$$

Subprojetos (B) glicerina e soro de queijo

$$r_S = -(k_{1S} + k_{2S} + k_{3S} + k_{4S}) \cdot C_S = -k'_{1S} \cdot C_S \quad (4.54)$$

$$r_{HAc} = k_{1HAc} \cdot C_S + k_{5HAc} \cdot C_{HPr} - k_{8HAc} \cdot C_{HAc} \quad (4.55)$$

$$r_{HPr} = k_{2HPr} \cdot C_S - k_{5HPr} \cdot C_{HPr} + k_{6HPr} \cdot C_{HBU} \quad (4.56)$$

$$r_{HBU} = k_{3HBU} \cdot C_S - k_{6HBU} \cdot C_{HBU} + k_{7HBU} \cdot C_{HVa} \quad (4.57)$$

$$r_{HVa} = k_{4HVa} \cdot C_S - k_{7HVa} \cdot C_{HVa} \quad (4.58)$$

$$r_H = (k_{1H} - k_{2H} + k_{3H} + k_{4H}) \cdot C_S + k_{5H} \cdot C_{HPr} + k_{6H} \cdot C_{HBU} + k_{7H} \cdot C_{HVa} - k_{9H} \cdot C_H \quad (4.59)$$

$$r_M = k_{8M} \cdot C_{HAc} + k_{9M} \cdot C_H \quad (4.60)$$

As Equações de (4.61) a (4.69) apresentam o balanço de massa do reator no modo batelada ($F=0$) e batelada alimentada ($F \neq 0$) com o modelo cinético (substrato, ácidos voláteis e metano). Essas equações foram usadas para determinar os parâmetros cinéticos do modelo. Os índices “INF” estão relacionados com as concentrações dos compostos no afluente. No Subprojeto B – glicerina e soro de queijo não foi detectada a concentração de etanol durante os experimentos, podendo ser ausentes ou abaixo do limite de detecção do cromatógrafo, por esta razão o valor da concentração de etanol adotado foi igual a zero.

$$\frac{dV}{dt} = F \quad (4.61)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{S\ INF} - C_{SF}) + r_S \quad (4.62)$$

$$\frac{dC_{HAc}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HAc\ INF} - C_{HAc}) + r_{HAc} \quad (4.63)$$

$$\frac{dC_{HPr}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HPr\ INF} - C_{HPr}) + r_{HPr} \quad (4.64)$$

$$\frac{dC_{HBu}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HBu\ INF} - C_{HBu}) + r_{HBu} \quad (4.65)$$

$$\frac{dC_{HVa}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HVa\ INF} - C_{HVa}) + r_{HVa} \quad (4.66)$$

$$\frac{dC_{EtOH}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{EtOH\ INF} - C_{EtOH}) + r_{EtOH} \quad (4.67)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{H\ INF} - C_H) + r_H \quad (4.68)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = - \frac{F}{V} \cdot (C_M) + r_M \quad (4.69)$$

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

4.7 ESTIMATIVA DO POTENCIAL ENERGÉTICO

A estimativa do potencial energético foi realizada de acordo com Albanetz et al (2016) e Lovato et al (2018). O objetivo foi estimar o comportamento de um reator de laboratório para um em escala industrial considerando os dados correspondentes a uma usina de biocombustíveis (biodiesel e/ou etanol) e uma indústria de laticínios localizados no Brasil.

A primeira etapa foi o cálculo do volume de efluente a ser alimentado por dia no reator industrial ($V_{A\ IND\ 1}$), usando as informações relacionadas à produção de glicerina, de soro de queijo e de vinhaça de cana-de-açúcar ($V_{P\ substrato}$), a concentração da matéria orgânica dos substratos e a porcentagem do *substrato i* (substrato principal) e *substrato ii* (cossustrato) no afluente. O volume do *substrato i* a ser tratado por dia ($V_{substrato-i}$) foi calculado pela Equação (4.70), o total de matéria orgânica (massa) do *substrato i* ($MO_{substrato-i}$) e do *substrato ii* ($MO_{Substrato-ii}$) a ser tratado por dia foi calculado pelas Equações (4.70) e (4.71), respectivamente. Então, o volume de *substrato ii* ($V_{Substrato-ii}$) a ser tratado foi calculado pela

Equação (4.72) e o total de volume de efluente a ser alimentado no reator por dia $(V_A)_{IND\ 1}$ foi calculado pela Equação (4.73).

$$MO_{substrato-i} = V_{substrato-i} \cdot C_{substrato-ii} \quad (4.70)$$

$$MO_{Substrato-ii} = \left(\frac{\%_{substrato-ii}}{\%_{substrato-i}} \right) \cdot MO_{substrato-i} \quad (4.71)$$

$$V_{substrato-ii} = \frac{MO_{substrato-ii}}{C_{substrato-ii}} \quad (4.72)$$

$$(V_A)_{IND\ 1} = V_{substrato-i} + V_{substrato-ii} \quad (4.73)$$

Na segunda etapa foi calculado o volume total de meio líquido $(V_R)_{IND\ 1}$ usando os valores do volume industrial de água residuária alimentado por dia $(V_A)_{IND\ 1}$, a carga orgânica volumétrica removida (COV_R) , a concentração de matéria orgânica no afluente (C_{MO}) , a concentração de matéria orgânica no efluente (C_{MOF}) , o número de ciclos por dia (N_{ciclo}) e o tempo de ciclo (t_{ciclo}) , utilizado os dados obtidos nos experimentos em laboratório (Equação 4.74). Portanto, os valores da COV_R , C_{MO} , C_{MOF} , N_{ciclo} e t_{ciclo} do reator industrial serão os mesmos do reator de laboratório.

$$(V_R)_{IND\ 1} = \frac{(V_A)_{IND\ 1} \cdot (C_{MO} - C_{MOF})}{COV_R} \quad (4.74)$$

Na terceira etapa foi calculado o volume alimentado por ciclo $(V_A)_{IND\ 1}$ (Equação 4.75), o volume residual $(V_{RES})_{IND\ 1}$ (Equação 4.76), o volume de trabalho $(V_T)_{IND\ 1}$ (Equação 4.77) e o volume de biomassa + suporte $(V_{B+S})_{IND\ 1}$ (Equação 4.78) do reator industrial, usando o volume do reator de laboratório V_A , V_{RES} e V_T . Portanto, os valores dos volumes do reator industrial e do reator de laboratório são proporcionais.

$$\frac{(V_A)_{IND\ 1}}{(V_R)_{IND\ 1}} = \frac{V_A}{V_R} \quad (4.75)$$

$$V_{RES} = V_R - V_A \quad (4.76)$$

$$\frac{(V_R)_{IND\ 1}}{(V_T)_{IND\ 1}} = \frac{V_R}{V_T} \quad (4.77)$$

$$V_T = V_R + V_{B+S} \quad (4.78)$$

Na quarta etapa foi calculado o volume alimentado do *substrato i* “*in natura*” $(V_{substrato-i})_{IND\ 1}$, ou seja, sem diluição, o volume alimentado do *substrato ii* $(V_{Substrato-ii})_{IND\ 1}$, e o volume de diluição alimentado $(V_D)_{IND\ 1}$ do reator industrial usando um fator volumétrico do *substrato i* (Equações 4.79 e 4.80), o balanço de massa do volume alimentado industrial $(V_A)_{IND\ 1}$ (Equação 4.81) e o balanço de massa da matéria orgânica (DQO) do volume alimentado (Equação 4.82).

$$f_{\%substrato-i} = \frac{(V_A)_{substrato-i}}{(V_A)_{IND\ 1}} \cdot 100 \quad (4.79)$$

$$(V_{substrato-i})_{IND\ 1} = (V_{substrato-ii})_{IND\ 1} \cdot f_{\%substrato-i} \quad (4.80)$$

$$(V_A)_{IND\ 1} = (V_{substrato-i})_{IND\ 1} + (V_{substrato-ii})_{IND\ 1} + (V_D)_{IND\ 1} \quad (4.81)$$

$$(V_A)_{IND\ 1} \cdot C_{MO} = (V_{substrato-i})_{IND\ 1} \cdot C_{substrato-i} + (V_{substrato-ii})_{IND\ 1} \cdot C_{substrato-ii} + (V_D)_{IND\ 1} \cdot C_{MOF} \quad (4.82)$$

Na quinta etapa foi calculado o volume alimentado por ciclo $(V_A)_{IND\ 2}$ (Equação 4.83), o volume residual $(V_{RES})_{IND\ 2}$ (Equação 4.84), o volume de meio líquido $(V_R)_{IND\ 2}$ (Equação 4.85), o volume de trabalho $(V_T)_{IND\ 2}$ (Equação 4.86), e o volume de biomassa + suporte $(V_{B+S})_{IND\ 2}$ (Equação 4.87) do reator industrial, usando a mesma concentração do volume alimentado da vinhaça “*in natura*” $(V_{RES})_{IND\ 2}$, a soma da massa do volume residual $(V_{RES})_{IND\ 2}$ e do volume de diluição $(V_D)_{IND\ 2}$, o total de meio líquido do reator $(V_R)_{IND\ 2}$ assim como a soma da massa do volume alimentados $(V_A)_{IND\ 2}$ e volume residual $(V_{RES})_{IND\ 2}$. O volume de trabalho $(V_T)_{IND\ 2}$ e o volume da biomassa + suporte $(V_{B+S})_{IND\ 2}$ permanecem constantes.

$$(V_A)_{IND\ 2} = (V_{substrato-i})_{IND\ 1} + (V_{substrato-ii})_{IND\ 1} \quad (4.83)$$

$$(V_{RES})_{IND\ 2} = (V_{RES})_{IND\ 1} + (V_D)_{IND\ 1} \quad (4.84)$$

$$(V_R)_{IND\ 2} = (V_A)_{IND\ 2} + (V_{RES})_{IND\ 2} \quad (4.85)$$

$$(V_T)_{IND\ 2} = (V_T)_{IND\ 1} \quad (4.86)$$

$$(V_{B+S})_{IND\ 2} = (V_{B+S})_{IND\ 1} \quad (4.87)$$

Na sexta etapa foi calculado o volume alimentado por ciclo $(V_A)_{IND\ 3}$ (Equação 4.88), o volume residual $(V_{RES})_{IND\ 3}$ (Equação 4.89), o volume total de meio líquido $(V_R)_{IND\ 3}$ (Equação 4.90), o volume de trabalho $(V_T)_{IND\ 3}$ (Equação 4.91) e o volume de biomassa + suporte $(V_{B+S})_{IND\ 3}$ (Equação 4.92), usando o $(V_A)_{IND\ 1}$ calculado na terceira etapa e o fator de volume do reator industrial $(V_A)_{IND\ 2}$, $(V_{RES})_{IND\ 2}$ e $(V_T)_{IND\ 2}$.

$$(V_A)_{IND\ 3} = (V_A)_{IND\ 1} \quad (4.88)$$

$$\frac{(V_A)_{IND\ 3}}{(V_{RES})_{IND\ 3}} = \frac{(V_A)_{IND\ 2}}{(V_{RES})_{IND\ 2}} \quad (4.89)$$

$$(V_R)_{IND\ 3} = (V_A)_{IND\ 3} + (V_{RES})_{IND\ 3} \quad (4.90)$$

$$\frac{(V_A)_{IND\ 3}}{(V_T)_{IND\ 3}} = \frac{(V_A)_{IND\ 2}}{(V_T)_{IND\ 2}} \quad (4.91)$$

$$(V_T)_{IND\ 3} = (V_A)_{IND\ 3} + (V_{B+S})_{IND\ 3} \quad (4.92)$$

Para estimar a potência produzida pelo reator na escala industrial, a produção de metano e o potencial de energia liberado pela combustão do metano foram usados como um parâmetro de projeto. A estimativa da produção diária de metano ($Prod_{CH_4}$ – Equação 4.93) pode ser calculada a partir do volume do reator industrial calculado na etapa de aumento de escala - $(V_R)_{IND3}$, da carga orgânica volumétrica removida (COV_R) e rendimento de metano (Y), sendo esses dados experimentais obtidos na melhor condição realizada no laboratório. A potência gerada (Eq. 4.94) foi calculada a partir da produção molar diária de metano ($Prod_{CH_4}$), da entalpia de combustão de metano (ΔH_{C-CH_4}) e do rendimento do motor de conversão (η – 40%).

$$Prod_{CH_4} = (V_R)_{IND3} \cdot COV_R \cdot Y \quad (4.93)$$

$$Potência = (Prod_{CH_4} \cdot \Delta_{C-CH_4}) \cdot \eta \quad (4.94)$$

4.8 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA OPERAÇÃO DO REATOR

Em todos os ensaios realizados no AnSBBR, mantiveram-se constantes a temperatura de 55 °C (exceto naqueles em que foi estudada a influência da temperatura), o volume teórico de alimentação (1,0 L), o tempo de ciclo (8 h) e a agitação (100 rpm), valores estes sugeridos em trabalhos anteriores utilizando o mesmo tipo de reator para a produção de metano (Albuquerque *et al.*, 2019a; Almeida *et al.*, 2017; Bezerra *et al.*, 2011; Lovato *et al.*, 2012).

A partida do AnSBBR foi realizada da seguinte forma: o primeiro ciclo foi distinto dos demais, pois foi necessário alimentar 2,7 L de água residuária (meio/afluente) por 20 min. Após a alimentação, a agitação mecânica foi implementada até que se completasse o tempo de ciclo de 8 h. Ao final desse período, a agitação foi automaticamente desligada e iniciou-se a descarga de 1,0 L do efluente em 10 min, mantendo-se assim 1,7 L no reator (volume residual). Passado 1,0 min da descarga total do efluente, foi iniciada a alimentação de 1,0 L de meio (vazão constante) e, novamente, a agitação foi acionada e um novo ciclo foi iniciado. Na operação em batelada sequencial o tempo de enchimento foi de 10 min, caracterizando uma razão de 2 % (= 10/480) entre o tempo de enchimento e o tempo total de ciclo. Na operação em batelada alimentada esta razão foi de 50 % (= 240/480), no intuito de verificar a influência desta estratégia de alimentação sobre a estabilidade, a eficiência e o fator de conversão Y_{MO} . Como mencionado anteriormente, um sistema de automação composto por temporizadores foi responsável pelo acionamento/parada do agitador e das bombas de alimentação e descarga. Para que as etapas de alimentação, agitação e descarga não fossem prejudicadas por algum eventual retardo no temporizador, foi escolhido dar um intervalo de 1,0 minuto entre as etapas, exceto na operação em batelada alimentada, na qual a agitação iniciou logo após a descarga.

Obtida a estabilidade na condição experimental em estudo, foi realizado um perfil ao longo do ciclo, cuja finalidade foi de se obter uma melhor compreensão das rotas metabólicas. O reator foi considerado estável quando os valores apresentassem um desvio menor que 10% em 5 dias de monitoramento. As variáveis de interesse nos perfis foram: concentrações de matéria orgânica filtrada (na forma de DQO, carboidratos e glicerina), de alcalinidade a bicarbonato, de ácidos voláteis totais, de metabólitos intermediários (ácidos voláteis e álcoois), de biogás (composição e produção), além do pH. As amostras foram colhidas ao longo do ciclo nos intervalos de tempo apresentados na Tabela 4.3, sendo que o volume retirado foi de, no máximo, 270 mL, ou seja, 10% do volume de meio reacional do reator. Ao final de cada operação, amostras da biomassa imobilizada foram retiradas para análise microbiológica e foi realizada a limpeza do reator, cujo procedimento está melhor detalhado no Apêndice. Em seguida, foi implementada uma nova condição experimental.

Tabela 4.3 – Tempo de amostragem no decorrer do ciclo e parâmetros analisados

Amostra	Tempo de amostragem (h)	Parâmetros analisados
1	0,0	
2	0,5	DQO
3	1,0	Carboidratos
4	1,5	Glicerina (quando houver)
5	2,0	Alcalinidade
6	3,0	Ácidos Voláteis Totais
7	4,0	Compostos Intermediários
8	5,0	Biogás
9	8,0	pH

Os resultados experimentais obtidos no monitoramento do reator e nos perfis ao longo de um ciclo realizado para cada condição operacional, foram analisados considerando-se a influência das variáveis estudadas sobre o desempenho do processo, em relação a estabilidade, remoção de matéria orgânica, produtividade e composição do biogás, além do fator de conversão entre o metano formado e a matéria orgânica consumida. Além disso, a partir das análises morfológicas microbianas foi possível identificar eventuais mudanças nas comunidades.

Neste trabalho foi realizada a codigestão combinando dois tipos distintos de efluentes da agroindústria (glicerina, soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar), denominados genericamente de substrato *i* e substrato *ii*. Portanto, a fim de impor uma organização em relação às condições estudadas, o projeto foi dividido em três subprojetos: *Subprojeto A* - soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar; *Subprojeto B* - glicerina e soro de queijo; e, por fim, *Subprojeto*

C - glicerina e vinhaça de cana-de-açúcar. Para cada subprojeto, foi necessário uma etapa de adaptação da biomassa para a temperatura de 55 °C, visto que esta era armazenada na geladeira a 4 °C, seguindo o que foi proposto por Albuquerque *et al.* (2019a).

Em relação aos Subprojetos A e B, a adaptação da biomassa foi realizada conforme apresentado na Tabela 4.4. O reator foi operado por 17 dias (51 ciclos) em bateladas sequenciais, tempo de ciclo de 8 h e composição do afluyente somente com soro de queijo, devido a sua elevada biodegradabilidade, e suplementada com bicarbonato de sódio (razão 1 gNaHCO₃.gDQO⁻¹), elevando-se gradualmente a carga orgânica e temperatura de 1 para 5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (1 - 5 gDQO.L⁻¹) e 35 para 55 °C, em degraus de 1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (1 gDQO.L⁻¹) e 5 °C. Depois de constatada a ativação da biomassa, foi adicionado 25 % do outro substrato a composição da água residuária, que variou de acordo com a combinação proposta. Em seguida deu-se início aos experimentos objeto deste estudo.

Tabela 4.4 – Resumo das condições experimentais realizadas para os Subprojetos A (soro de queijo e vinhaça) e B (glicerina e soro de queijo)

Etapas	Ensaio	Glicerina ou Vinhaça	Soro de Queijo	Afluyente* (gDQO.L ⁻¹)	Estratégia de alimentação	T (°C)	Período* (d)
ADAPTAÇÃO		0 %	100 %	1,0	B	35	2
		0 %	100 %	2,0	B	40	2
		0 %	100 %	3,0	B	45	2
		0 %	100 %	4,0	B	50	4
		0 %	100 %	5,0	B	55	7
I	G/V ₂₅ :S ₇₅	25 %	75 %	5,0	B	55	21
	G/V ₅₀ :S ₅₀	50 %	50 %	5,0	B	55	21
	G/V ₇₅ :S ₂₅	75 %	25 %	5,0	B	55	21
II	B ₁₀	Composição ótima (Etapa I)		10,0	B	55	20
	B ₁₅			15,0	B	55	20
	B ₂₀			20,0	B	55	20
III	BA ₅	Composição ótima (Etapa I)		5,0	BA	55	15
	BA ₁₀			10,0	BA	55	15
	BA ₁₅			15,0	BA	55	15
	BA ₂₀			20,0	BA	55	15
IV	BA ₄₅	Composição/concentração ótimas (Etapas I e II) e estratégia de alimentação (Etapa III)				45 ¹	21
	BA ₅₀					50	21

* Valor teórico; B – bateladas sequenciais; BA – bateladas alimentadas sequenciais; T – temperatura; ¹ experimento realizado somente no subprojeto A - soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar;

Os estudos da temperatura e da otimização até 20 gDQO.L⁻¹ foram corretamente implementados somente para os subprojetos A e B. Foram impostos 12 ensaios experimentais para o Subprojetos A e 11 ensaios para o Subprojeto B, os quais estão detalhados na Tabela 4.4 e esquematizados na Figura 4.11.

Figura 4.11 - Esquema dos ensaios realizados nos Subprojetos A e B

Fonte: Autora (2020).

Os ensaios foram divididos em etapas experimentais, na quais o desempenho do reator foi verificado em função da modificações dos seguintes fatores:

- Etapa I - Composição da água residuária: teve como finalidade analisar a relação de substratos mais adequada para realizar a codigestão. O reator foi operado sob diferentes proporções de substratos na água residuária (75 % substrato *i* e 25 % substrato *ii*; 50 % substrato *i* e 50 % substrato *ii*; e, 25% substrato *i* e 75 % substrato *ii*), permanecendo constantes a concentração afluyente (5 gDQO.L⁻¹), o tempo de ciclo (8 h) e a temperatura (55 °C);
- Etapa II – Otimização: após definir a proporção mais adequada de cada substrato, foi iniciada a Etapa II na qual o reator foi operado variando carga orgânica volumétrica de 5 – 20 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (concentração afluyente: 5, 10, 15 e 20 gDQO.L⁻¹), de forma a avaliar sua influência na estabilidade e produção de metano, mantendo constantes a composição da água residuária (Etapa I), o tempo de ciclo e a temperatura (55 °C). O ajuste da COV_A para os valores pré-determinados foram realizados em degraus de 2 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, por exemplo, o aumento foi de 5 para 7 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, após 2 dias foi para 9 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e, finalmente, para 10 kgDQO.m⁻³.d⁻¹;
- Etapa III - Estratégia de alimentação: foi verificada a influência da estratégia de alimentação na conversão da matéria orgânica em metano e na estabilidade do sistema, portanto, nessa etapa o reator foi operado modificando a estratégia de alimentação para batelada alimentada, sendo implementado o aumento da COV_A, conforme descrito na etapa

anterior, permanecendo constantes a proporção de substratos (Etapa I), o tempo de ciclo (8 h) e a temperatura (55 °C);

- Etapa IV – Temperatura: com os melhores resultados obtidos nas etapas anteriores, foi estudada a influência da temperatura. Nesta etapa o reator foi operado alterando a temperatura de 55 para 50 e 45 °C, permanecendo constantes a proporção de substratos (Etapa I), carga orgânica volumétrica aplicada (Etapa II), estratégia de alimentação (Etapa III) e o tempo de ciclo (8 h). Nesta etapa não foi seguido um padrão, pois somente no Subprojeto A – soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar é que foi realizada a mudança da temperatura para 50 e 45 °C. Baseado nos resultados obtidos no Subprojeto A, foi possível descartar a mudança da temperatura para 45 °C, pois trata-se da faixa de transição dos microrganismos mesofílicos para termofílicos, sendo pouco efetivo este estudo. Desta forma, para o Subprojeto B, foi realizando apenas a variação para 50 °C.

Em relação ao Subprojeto C, em que foi realizada a codigestão de glicerina e vinhaça de cana-de-açúcar, a etapa de adaptação foi realizada conforme apresentado na Tabela 4.5. O reator foi operado por 17 dias (51 ciclos) em bateladas sequenciais, tempo de ciclo de 8 h e agitação em 80 rpm. Durante 3 dias, a composição da água residuária foi somente de melaço de cana-de-açúcar e suplementada com bicarbonato de sódio (razão 1 gNaHCO₃.gDQO⁻¹), depois a glicerina foi adicionada até atingir a proporção de 75 % no afluente, fornecendo um período para que a biomassa fosse adaptada também aos substratos da codigestão. Durante este período, a carga orgânica e temperatura foram gradualmente elevadas de 1 para 3 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (1 - 3 gDQO.L⁻¹) e 35 para 55 °C, em degraus de 1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (1 gDQO.L⁻¹) e 10 °C. Somente após atingir a temperatura de 55 °C é que o melaço foi substituído por vinhaça. Em seguida deu-se início aos experimentos objeto deste estudo.

O reator não apresentou um comportamento similar aos subprojetos anteriores, sendo difícil obter estabilidade. Por esta razão, os ensaios foram divididos em 07 ensaios experimentais, apresentados na Tabela 4.5 e o fluxograma dos ensaios na Figura 4.12:

- Etapa I - Composição da água residuária: teve como finalidade analisar a relação de substratos mais adequada para realizar a codigestão. O reator foi operado sob diferentes proporções de substratos na água residuária (75 % glicerina e 25 % vinhaça; 50 % glicerina e 50 % vinhaça; e, 25% glicerina e 75 % vinhaça), permanecendo constantes a concentração afluente (5 gDQO.L⁻¹), o tempo de ciclo (8 h) e a temperatura (55 °C);
- Etapa II - Estratégia de alimentação e otimização: foi verificada a influência da estratégia de alimentação e o aumento da COV_A na conversão da matéria orgânica em metano e na estabilidade do sistema. Nesta etapa, o reator foi operado alterando a estratégia de

alimentação para bateladas alimentadas sequenciais e implementado o aumento da COV_A de 5 para 7 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, por meio da concentração afluente de 5 para 7 $gDQO.L^{-1}$, permanecendo constantes a proporção de substratos (Etapa I), o tempo de ciclo (8 h) e a temperatura (55 °C) Devido às dificuldades encontradas para elevar a carga orgânica, foi realizado uma alteração na composição, reduzindo a proporção de glicerina no afluente para 12,5 %. Dessa maneira, foi possível dar continuidade a etapa do aumento da COV_A de 7 para 10 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, permanecendo constantes o tempo de ciclo (8 h), a estratégia de alimentação em bateladas alimentadas e a temperatura (55 °C);

Tabela 4.5 - Resumo das condições experimentais realizadas para o Subprojeto C – glicerina e vinhaça

Etapa	Ensaio	Melaço	Glicerina	Vinhaça	Afluente* ($gDQO.L^{-1}$)	Estratégia de alimentação	T (°C)	Período (d)
ADAPTAÇÃO		100 %	0 %	0 %	1,0	B	35	3
		75 %	25 %	0 %	2,0	B	45	3
		50 %	50 %	0 %	3,0	B	55	3
		15 %	75 %	10 %	3,0	B	55	4
		0 % 1	75 %	25 %	3,0	B	55	4
I	$G_{75}:V_{25}$	0 %	75%	25%	5,0	B	55	21
	$G_{50}:V_{50}$	0 %	50%	50%	5,0	B	55	21
	$G_{25}:V_{75}$	0 %	25%	75%	5,0	B	55	21
II	BA_{I-5}	Composição ótima (Etapa I)			5,0	BA	55	18
	BA_{I-7}				7,0	BA	55	21
	BA_{II-7}	0 %	12,5%	87,5%	7,0	BA	55	21
	BA_{II-10}	0 %	12,5%	87,5%	10,0	BA	55	17

* Valor teórico; B – bateladas sequenciais; BA – bateladas alimentadas sequenciais; T – temperatura;

Figura 4.12 - Esquema dos ensaios realizados no Subprojeto C

Fonte: Autora (2020).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas condições estudadas. Devido a quantidade de dados e para uma melhor compreensão, os resultados são apresentados por tópicos, divididos de acordo com a combinação de substratos usados na codigestão.

5.1 SUBPROJETO A: SORO DE QUEIJO E VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Nesta seção são apresentados os resultados das condições experimentais referentes ao estudo da codigestão de soro de queijo (S) e vinhaça de cana-de-açúcar (V), buscando-se identificar a melhor condição operacional quanto à estabilidade, à eficiência de remoção de matéria orgânica e à produção de metano. O reator foi operado por 272 dias, dividindo as condições experimentais em: adaptação da biomassa; composição da água residuária; otimização do desempenho do reator por meio do aumento na COV_A ; mudança na estratégia de alimentação; e variação da temperatura.

5.1.1 Adaptação da biomassa

A etapa de adaptação da biomassa durou 15 dias, sendo dividida em dois estágios. No primeiro estágio, denominado AD_1 , o reator foi operado com temperatura de 35 °C e concentração de 1 gDQO.L⁻¹, elevando gradualmente a temperatura e concentração afluente até atingir 55 °C e 5 gDQO.L⁻¹, respectivamente. Nessas condições, o reator foi operado por mais 7 dias com a composição afluente somente de soro de queijo, suplementada com bicarbonato de sódio (relação 1 gNaHCO₃.gDQO⁻¹), estágio denominado AD_2 . É importante ressaltar que a partida do reator em um intervalo de tempo relativamente curto só foi possível devido ao inóculo utilizado, que era proveniente de um reator termofílico e, portanto, já apresentava um consórcio microbiano específico capaz de realizar suas atividades a elevadas temperaturas.

A Figura 5.1 apresenta a variação da DQO (a), do pH (b) e da alcalinidade e ácidos voláteis totais (c) durante a etapa de adaptação da biomassa. Durante o estágio AD_1 foi possível notar a melhora na remoção da DQO conforme os microrganismos eram ativados pelo aumento da temperatura, alcançando ~60 % ao atingir a temperatura de 55 °C e 5 gDQO.L⁻¹ e logo essa eficiência passou para 87 % no estágio AD_2 . O mesmo comportamento pode ser observado para o consumo dos AVT, que se manteve próximo a 1,5 gHAc.L⁻¹ no primeiro estágio e apresentou redução significativa no segundo estágio para valores próximos de 0,06 gHAc.L⁻¹, gerando mais AB conforme o sistema atingia a estabilidade (0,97 para 3,10 gCaCO₃.L⁻¹). Outro parâmetro

que corroborou com a estabilidade do sistema foi o pH, que manteve acima de 7,4 durante o estágio de aumento da temperatura, atingindo valores próximos a 8,0 durante a operação AD₂.

Figura 5.1 - Variação temporal dos parâmetros de (a) concentração de matéria orgânica afluente (Δ) e efluente ($\times$), (b) pH afluente (-) e efluente ($\times$) e (c) alcalinidade a bicarbonato (Δ - $\text{gCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) e ácidos voláteis totais ($\bullet$ - $\text{gHAc}\cdot\text{L}^{-1}$) durante a partida do reator para o Subprojeto A

Fonte: Autora (2020)

Esses resultados indicaram que a estratégia de adaptação adotada foi eficaz, cuja biomassa foi devidamente adaptada a temperatura e carga orgânica impostas, permitindo que o reator apresentasse tendência de estabilidade. Portanto, foi iniciado o primeiro ensaio da Etapa I de composição da água residuária, adicionando 25 % de vinhaça (base de DQO) no afluente.

5.1.2 Etapa I – composição da água residuária

Nesta etapa foram implementadas três condições com diferentes composições de água residuária, mantendo-se constantes a temperatura em 55 °C e a concentração afluente com valor teórico de 5 $\text{gDQO}\cdot\text{L}^{-1}$, cada condição foi operada por 21 dias (63 ciclos). Para facilitar a distinção, as condições foram denominadas pela letra correspondente ao substrato (S – soro de queijo; V – vinhaça de cana-de-açúcar), seguido por um valor que corresponde a porcentagem do respectivo substrato, usando como base os valores de DQO. Para exemplificar, a condição S₇₅:V₂₅ foi definida por 3,75 $\text{gDQO}\cdot\text{L}^{-1}$ (75 %) correspondente ao soro de queijo e 1,25 $\text{gDQO}\cdot\text{L}^{-1}$ (25 %) correspondente a vinhaça de cana-de-açúcar. A Tabela 5.1 sumariza os valores médios referentes ao monitoramento e a Tabela 5.2 apresenta os indicadores de desempenho calculados para as condições experimentais da Etapa I.

Conforme ilustrado na Figura 5.2-a, a adição da vinhaça no afluente permitiu diminuir gradativamente a relação entre grama de bicarbonato por grama de DQO sem que houvesse prejuízos ao sistema. Na condição S₇₅:V₂₅ a suplementação foi reduzida de 1,0 para 0,8 $\text{gNaHCO}_3\cdot\text{gDQO}^{-1}$, passando de 0,6 para 0,4 $\text{gNaHCO}_3\cdot\text{gDQO}^{-1}$ (S₅₀:V₅₀) e por fim, variando de 0,3 para 0,15 $\text{gNaHCO}_3\cdot\text{gDQO}^{-1}$ ao aumentar a proporção para 75 % de vinhaça (S₂₅:V₇₅). A Figura 5.2-b apresenta a variação dos valores de pH e AVT ao longo das condições estudadas, em que é possível notar que a concentração dos AVT no afluente aumentou significativamente

(0,38 para 0,87 gHAc.L⁻¹) na condição S₂₅:V₇₅, o valor do pH afluente decaiu de 8,1 para 6,7, bem como a concentração da AB afluente que foi de 2,07 (S₇₅:V₂₅) para 0,86 (S₅₀:V₅₀) e 0,00 gCaCO₃.L⁻¹ (S₂₅:V₇₅). Esta estratégia, além de reduzir custos inerente ao uso de fonte externa de alcalinizante, foi importante para manter o pH no interior do reator próximo a 8,2, abaixo de 8,3 - 8,5, faixa identificada como potencial inibidor para a atividade metanogênica (Angelidaki e Sanders, 2004). É importante ressaltar que o volume residual mantido no reator contribuiu com o potencial tamponante do sistema.

Tabela 5.1 – Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa I – composição da água residuária do Subprojeto A

Parâmetro		S ₇₅ :V ₂₅	S ₅₀ :V ₅₀	S ₂₅ :V ₇₅
C _{MOAFL}	(gDQO.L ⁻¹)	4,99±0,38 (9)	5,23±0,38 (9)	5,04±0,18 (9)
ε _{DQOT}	(%)	93±1 (6)	91±1 (9)	87±1 (5)
ε _{DQOF}	(%)	95±1 (6)	93±1 (9)	88±1 (5)
C _{CAFL}	(gCarboidrato.L ⁻¹)	3,23±0,38 (9)	2,50±0,15 (9)	1,66±0,05 (9)
ε _{CT}	(%)	98±0 (6)	98±0 (9)	97±0 (5)
ε _{CF}	(%)	99±0 (6)	98±0 (9)	97±0 (5)
pH _{AFL}	(u)	8,1±0,1 (5)	7,6±0,1 (8)	6,7±0,1 (7)
pH _{EFL}	(u)	8,1±0,1 (5)	8,2±0,0 (7)	8,2±0,1 (6)
AVT _{AFL}	(gHAc.L ⁻¹)	0,38±0,04 (5)	0,64±0,03 (8)	0,87±0,08 (7)
AVT _{EFL}	(gHAc.L ⁻¹)	0,05±0,00 (5)	0,05±0,00 (7)	0,06±0,01 (6)
AB _{AFL}	(gCaCO ₃ .L ⁻¹)	2,07±0,12 (5)	0,86±0,03 (8)	0,00±0,00 (7)
AB _{EFL}	(gCaCO ₃ .L ⁻¹)	2,59±0,26 (5)	1,72±0,07 (7)	1,25±0,07 (6)
HAc _{AFL}	(mg.L ⁻¹)	57	112	169
HAc _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	32	50	35
HPr _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	29	32	0,0
HBu _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	9,9	0,0	0,0
HVa _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	7,5	0,0	0,0
EtOH _{AFL}	(mg.L ⁻¹)	79	165	255
EtOH _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	0,0	0,0	0,0
ST _{AFL}	(g.L ⁻¹)	6,75±0,45 (3)	5,56±0,18 (3)	5,80±0,79 (3)
ST _{EFL}	(g.L ⁻¹)	4,40±0,19 (3)	3,07±0,06 (3)	2,98±0,32 (3)
SVT _{AFL}	(g.L ⁻¹)	3,35±0,03 (3)	3,22±0,05 (3)	3,64±0,49 (3)
SVT _{EFL}	(g.L ⁻¹)	0,90±0,16 (3)	1,13±0,01 (3)	1,24±0,22 (3)
SST _{AFL}	(g.L ⁻¹)	0,17±0,01 (3)	0,22±0,01 (3)	0,25±0,01 (3)
SST _{EFL}	(g.L ⁻¹)	0,13±0,01 (3)	0,09±0,01 (3)	0,10±0,01 (3)
SSV _{AFL}	(g.L ⁻¹)	0,13±0,01 (3)	0,16±0,01 (3)	0,18±0,01 (3)
SSV _{EFL}	(g.L ⁻¹)	0,99±0,01 (3)	0,06±0,01 (3)	0,06±0,01 (3)
V _{CH4}	(N-L _{CH4} .ciclo ⁻¹)	1,03±0,01 (6)	1,07±0,01 (8)	1,06±0,01 (6)
X _{CH4}	(%)	67	72	73

A margem de erro representa o desvio padrão entre as amostras; O valor entre parênteses representa o número de amostras utilizadas no cálculo dos valores médios; As concentrações dos ácidos propiônico, butírico e valérico no afluente foram abaixo do limite mínimo detectável

O aumento na quantidade de vinhaça favoreceu a capacidade tamponante do sistema, a geração de AB superou os valores encontrados no afluente para todas as condições, sugerindo que houve alcalinidade sendo gerada como resultado das reações metabólicas. Isso pode ser justificado pelo fato de que a vinhaça bruta apresenta sais em sua composição que proporcionam a capacidade tamponante no sistema. Ademais, o consumo dos AVT foi de 87 para 93 % na condição $S_{25}:V_{75}$, indicando uma melhor interação entre a formação e o consumo desses ácidos. Esse comportamento também foi observado por Albuquerque *et al.* (2019), cujos autores operaram um AnSBBR termofílico tratando somente vinhaça.

Figura 5.2 - Variação temporal das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente ($\diamond$) e efluente ($\blacksquare$) e suplementação de bicarbonato de sódio (--) e (b) valor do pH afluente (---) e efluente ($\bullet$) e concentrações de ácidos voláteis no afluente ($\diamond$) e efluente ($\blacksquare$) obtidas ao longo da Etapa I do Subprojeto A

Fonte: Autora (2020).

Em relação ao consumo de matéria orgânica, a Figura 5.3 traz a variação na concentração de (a) DQO e (b) Carboidratos e a Tabela 5.1 sumariza os valores médios obtidos ao longo desta etapa. As eficiências de remoção da matéria orgânica medida como DQO apresentaram uma variação pouco significativa, reduzindo de 93 % e 95 % ($S_{75}:V_{25}$), para 91 % e 92 % ($S_{50}:V_{50}$) e 87 % - 88 % ($S_{25}:V_{75}$) para as amostras não filtradas e filtradas, respectivamente. Esta pequena variação pode estar associada a compostos com características de difícil degradação presentes na vinhaça. Analisando os carboidratos, o sistema apresentou eficiência de remoção acima de 97 % em todas as condições tanto para as amostras não filtradas e filtradas. A diferença entre

os valores de DQO da amostra não filtrada para a filtrada indica uma efetiva aderência da biomassa no material de suporte.

Figura 5.3 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medidas como (a) DQO e (b) Carboidratos para as amostras afluente ($\blacktriangle$), efluente não filtrado ($\blacklozenge$) e filtrado ($\circ$) obtidas ao longo da Etapa I do Subprojeto A

Fonte: Autora (2020).

O desempenho do reator em relação a remoção de sólidos voláteis totais se manteve praticamente constante durante o estudo da composição da água residuária, conforme apresentado na Tabela 5.1. No caso dos sólidos suspensos, a substituição da quantidade de soro de queijo por vinhaça de cana-de-açúcar resultou em um aumento significativo na remoção dos SSV (26 % para 68 %).

Os valores referentes a produção e composição do biogás mostrados na Tabela 5.1 sugerem que houve pouca influência da composição da água residuária em relação ao volume de metano gerado, que se manteve na faixa de 1,03 – 1,07 L_{CH₄}.ciclo⁻¹. A quantidade de metano no biogás foi ligeiramente maior conforme adicionada vinhaça no meio, aumentando de 67 % na condição S75:V25 para 73 % na condição S25:V75, conforme mostrado na Figura 5.4-b. Provavelmente esse comportamento se deu por uma melhor adaptação da comunidade microbiana à vinhaça como substrato majoritário.

Baseando-se nos resultados dos indicadores de desempenho sumarizados na Tabela 5.2, e na variação da produtividade de metano apresentada na Figura 5.4-a, foi possível notar a

pouca variação causada pela mudança na composição da água residuária, apresentando média de 57, 60 e 59 $\text{molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ nas condições $S_{75}:V_{25}$, $S_{50}:V_{50}$ e $S_{25}:V_{75}$, respectivamente. O rendimento de metano gerado por DQO consumida apresentou uma maior modificação (9 %), aumentando de 9,7 – 10,6 $\text{mmolCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$, atingindo 68 % em relação ao valor teórico.

Tabela 5.2 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa I - composição do afluente do Subprojeto A

Parâmetro		$S_{75}:V_{25}$	$S_{50}:V_{50}$	$S_{25}:V_{75}$
COV_A	($\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	6,2	6,5	6,3
COV_R	($\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	5,9	6,1	5,6
COE_A	($\text{kgDQO} \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	0,3	0,3	0,4
COE_R	($\text{kgDQO} \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	0,3	0,3	0,4
M_{SVT}	(g)	49	49	38
C_X	($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	21	21	16
$C_{X'}$	($\text{g} \cdot \text{g-suporte}^{-1}$)	1,0	1,0	1,1
PrM	($\text{molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	57	60	59
PrME	($\text{molCH}_4 \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	2,8	2,9	3,7
$Y_{\text{DQO-AD}}$	($\text{mmolCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$)	9,2	9,2	9,4
$Y_{\text{DQO-REM}}$	($\text{mmolCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$)	9,7	9,9	10,6

Figura 5.4 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa I do Subprojeto A. Sendo CH_4 (●) e CO_2 (◆)

Fonte: Autora (2020).

Estes resultados foram contrários aos apresentados por Lovato *et al.* (2019), em que a codigestão de soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar em AnSBBR mesofílico apresentou redução de 27 % na produtividade de metano ($73,8 - 53,9 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) e de 23 % no rendimento de metano ($12,3 - 9,5 \text{ mmol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gDQO}^{-1}$), conforme aumentada a proporção de vinhaça na composição afluyente (25 para 75 %). Em relação aos resultados obtidos por Sousa *et al.* (2019), cujos autores realizaram a codigestão de 25 % soro de queijo e 75 % vinhaça de cana-de-açúcar em AnSBBR mesofílico, o reator operado em condição termofílica apresentou produtividade de metano superior em, aproximadamente, 10 % ($50 - 59 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$), garantindo maior estabilidade em relação a consumo de ácidos voláteis e maior capacidade tamponante do sistema, o que possibilitou a redução da suplementação do afluyente com alcalinizante, além de favorecer o consumo do ácido acético pelas arqueias metanogênicas, indicando melhora na interação entre as comunidades microbianas do reator. Ambos os autores utilizaram soro de queijo em pó e a vinhaça foi proveniente da mesma usina de etanol que forneceu para o presente trabalho, apresentando composições similares.

Nos perfis foram colhidas amostras em intervalos de tempo de 30 min até 2 horas de ciclo, de hora em hora até 5 horas e depois outra amostra a 8 h de ciclo. Após a alimentação, a concentração de matéria orgânica foi diluída no líquido residual que permanece no reator após a descarga, por isso as concentrações no ponto 0 h (após a alimentação) foram de 1,55, 1,70 e 1,89 gDQO.L⁻¹ e de 0,37, 0,61 e 0,35 gCarboidrato.L⁻¹ para as condições de S₇₅:V₂₅, S₅₀:V₅₀ e S₂₅:V₇₅, respectivamente (dados não apresentados).

O modelo ajustado e o perfil do consumo do substrato (C_S), produção/consumo dos compostos intermediários (C_{CI}) e produção de metano (C_M) estão apresentados na Figura 5.5, em que o modelo foi representado pelas linhas e os dados experimentais pelos marcadores. Enquanto que a Tabela 5.3 traz os parâmetros cinéticos obtidos no modelo da rota metabólica. Vale destacar que foi considerado como substrato somente a concentração de carboidratos, apresentada em mmol.L⁻¹. Os valores dos parâmetros cinéticos do consumo de carboidrato (k'_{1S}) demonstraram que a velocidade de reação diminuiu ao passo que a vinhaça era adicionada de 2,19 para 1,11 h⁻¹. Esse comportamento também pode ser observado na Figura 5.5, em que 97 % dos carboidratos foram rapidamente consumidos em apenas 30 minutos de ciclo na condição S₇₅:V₂₅, enquanto que nesse período cerca de 89 % foram consumidos na condição S₂₅:V₇₅. O consumo da DQO no intervalo de 2 h de ciclo foi de 75 % em todas as condições (dados não apresentados). A diferença na velocidade de consumo entre as formas de carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça no reator, que resultou em uma degradação mais lenta da matéria orgânica devido a compostos mais complexos em sua composição.

Figura 5.5 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C_S), concentração dos compostos intermediários (C_{CI}) e concentração de metano (C_M) ao longo do ciclo para as condições (a) $S_{75}:V_{25}$, (b) $S_{50}:V_{50}$ e (c) $S_{25}:V_{75}$

Fonte: Autora (2020).

Tabela 5.3 – Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa I – composição do afluente do Subprojeto A

Fase	Parâmetro (h^{-1})	$S_{75}:V_{25}$	$S_{50}:V_{50}$	$S_{25}:V_{75}$
Hidrólise e acidogênese	k'_{1S}	2,19	1,83	1,10
	k_{1HAc}	4,72	2,46	1,10
	k_{2HPr}	1,53	0,71	0,80
	k_{3HBu}	0,52	0,30	0,30
	k_{4HVa}	0,14	0,10	0,27
	k_{5EtOH}	2,38	0,51	0,63
Acetogênese	k_{6HAc}	0,22	0,24	0,00
	k_{9HAc}	7,36	2,46	2,94
	k_{7HPr}	0,05	0,08	0,04
	k_{8HBu}	0,07	0,07	0,03
	k_{9EtOH}	2,10	1,25	0,75
Metanogênese	k_{10M}	0,47	0,34	0,99
	k_{11M}	4,36	3,02	0,98

O reator mostrou um comportamento similar em relação a geração e consumo dos ácidos voláteis totais, apresentando pico em até 1 hora de ciclo ($0,58 \text{ gHAc.L}^{-1}$), sendo consumido no

decorrer do ciclo ($0,05 \sim 0,06 \text{ gHAc.L}^{-1}$), concomitantemente a produção de alcalinidade e de biogás. Em relação aos compostos intermediários (Figura 5.5 - C_{CI}), o ácido acético foi predominante durante todo o ciclo, no qual foi atingida menor concentração conforme a vinhaça era adicionada, resultando em maior produção de metano ($17,5 - 19,2 \text{ mmol.L}^{-1}$). Este comportamento é corroborado pelos valores dos parâmetros cinéticos obtidos no modelo, em que o aumento no k_{10} indica uma maior velocidade na produção de metano pela via acetoclástica.

A melhora na qualidade do biogás com o aumento da porcentagem da vinhaça no afluente foi devido a presença de compostos como ácido acético e etanol na sua composição Tabela 5.1, no qual o HAc foi prontamente consumido pelas arqueias metanogênicas acetoclásticas, além do aumento na quantidade de etanol no afluente ($0,08 - 0,26 \text{ g.L}^{-1}$), que contribuiu para a maior disponibilidade de substrato para as metanogênica acetoclástica. Como resultado, após 3 horas de ciclo é que foi identificada sinais de estabilidade na composição do biogás (dados não apresentados). Neste intervalo de tempo, a porcentagem de metano no biogás era de 65, 70 e 71 %, chegando a 67, 72 e 73 % no final do ciclo para as condições $S_{75}:V_{25}$, $S_{50}:V_{50}$ e $S_{25}:V_{75}$, respectivamente.

De uma forma geral, os resultados anteriormente discutidos mostraram que a composição da água residuária (proporção de soro de queijo e de vinhaça de cana-de-açúcar) exerceram pouca influência na estabilidade e no desempenho do reator em relação a remoção da matéria orgânica e a produtividade de metano. Por esta razão e entendendo que a vinhaça possui um potencial poluidor superior ao soro de queijo, principalmente devido ao grande volume de geração, a condição com maior quantidade de vinhaça ($S_{25}:V_{75}$) se mostrou mais vantajosa para dar continuidade aos experimentos, visto a melhor interação entre as comunidades microbianas, melhora na qualidade do biogás e maior rendimento de metano gerado ($Y_{DQO-REM}$).

5.1.3 Etapa II – Otimização

Nesta etapa foi realizada a otimização do reator considerando o aumento da carga orgânica por meio da concentração do afluente de 5 gDQO.L^{-1} para 20 gDQO.L^{-1} (valor teórico). O reator foi operado por 74 dias (222 ciclos), considerando os períodos de ajuste da COV_A (5-10; 10-15; e, 15-20 gDQO.L^{-1}) que totalizaram 14 dias, mantendo-se constantes a temperatura em 55°C e composição afluente em 25 % soro de queijo e 75 % vinhaça de cana-de-açúcar. Os ensaios foram divididos em quatro condições operacionais, em que a última condição da etapa anterior ($S_{25}:V_{75}$) equivale à primeira condição desta etapa (B_5). Para facilitar

a distinção das condições implementadas, foi denominado B como a estratégia de alimentação em bateladas sequenciais seguido do número correspondente a carga orgânica teórica. Por exemplo, a condição B₁₀ se refere a operação em bateladas sequenciais e a carga orgânica de 10 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (10 gDQO.L⁻¹). A Tabela 5.4 sumariza os valores médios referentes ao monitoramento e a Tabela 5.5 apresenta os indicadores de desempenho calculados para as condições experimentais do aumento da carga orgânica.

Tabela 5.4 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa II – otimização do Subprojeto A

Parâmetro	B ₅ *	B ₁₀	B ₁₅	B ₂₀
C _{MOAFL} (gDQO.L ⁻¹)	5,04±0,18 (9)	10,2±0,47 (8)	15,1±0,36 (8)	20,4±0,43 (5)
ε _{DQOT} (%)	87±1 (5)	76±3 (5)	70±2 (5)	78±2 (4)
ε _{DQOS} (%)	88±1 (5)	80±1 (5)	74±3 (5)	82±3 (4)
C _{CAFL} (gCarboidrato.L ⁻¹)	1,66±0,05 (9)	3,07±0,32 (7)	4,35±0,24 (8)	5,28±0,39 (5)
ε _{CT} (%)	97±0 (5)	95±1 (5)	95±0 (5)	95±0 (4)
ε _{CS} (%)	97±0 (5)	96±0 (5)	96±0 (5)	97±0 (4)
pH _{AFL} (u)	6,7±0,1 (7)	6,6±0,1 (7)	6,3±0,2 (6)	6,1±0,3 (5)
pH _{EFL} (u)	8,2±0,1 (6)	8,2±0,1 (4)	8,2±0,1 (4)	8,3±0,1 (4)
AVT _{AFL} (gHAc.L ⁻¹)	0,87±0,08 (7)	1,89±0,11 (7)	2,29±0,27 (6)	3,92±0,34 (5)
AVT _{EFL} (gHAc.L ⁻¹)	0,06±0,01 (6)	1,89±0,14 (4)	1,57±0,21 (4)	1,29±0,16 (4)
AB _{AFL} (gCaCO ₃ .L ⁻¹)	0,00±0,00 (7)	0,00±0,00 (7)	0,00±0,00 (6)	0,00±0,00 (5)
AB _{EFL} (gCaCO ₃ .L ⁻¹)	1,25±0,07 (6)	0,82±0,07 (4)	1,67±0,33 (4)	3,09±0,22 (4)
HAc _{AFL} (mg.L ⁻¹)	169	227	231	342
HAc _{EFL} (mg.L ⁻¹)	35	420	586	800
HPr _{EFL} (mg.L ⁻¹)	0,00	0,00	410	615
HBu _{EFL} (mg.L ⁻¹)	0,00	29	56	71
HVa _{EFL} (mg.L ⁻¹)	0,00	23	35	50
EtOH _{AFL} (mg.L ⁻¹)	255	318	443	594
EtOH _{EFL} (mg.L ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,00
ST _{AFL} (g.L ⁻¹)	5,80±0,79 (3)	11,5±1,0 (3)	12,0±0,4 (3)	21,1±2,9 (3)
ST _{EFL} (g.L ⁻¹)	2,98±0,32 (3)	5,65±0,70 (3)	9,29±1,13 (3)	9,85±0,78 (3)
SVT _{AFL} (g.L ⁻¹)	3,64±0,49 (3)	7,42±0,11 (3)	7,54±0,48 (3)	13,2±1,9 (3)
SVT _{EFL} (g.L ⁻¹)	1,24±0,22 (3)	2,16±0,33 (3)	4,04±0,49 (3)	3,63±0,32 (3)
SST _{AFL} (g.L ⁻¹)	0,25±0,01 (3)	2,38±0,28 (3)	0,39±0,07 (3)	2,71±0,42 (3)
SST _{EFL} (g.L ⁻¹)	0,10±0,01 (3)	0,14±0,01 (3)	0,44±0,04 (3)	0,59±0,07 (3)
SSV _{AFL} (g.L ⁻¹)	0,18±0,01 (3)	2,01±0,36 (3)	0,32±0,07 (3)	2,14±0,48 (3)
SSV _{EFL} (g.L ⁻¹)	0,06±0,01 (3)	0,09±0,01 (3)	0,31±0,04 (3)	0,47±0,06 (3)
V _{CH4} (N-LCH ₄ .ciclo ⁻¹)	1,06±0,01 (6)	1,89±0,01 (5)	2,61±0,01 (6)	3,54±0,01 (6)
X _{CH4} (%)	73	73	74	74

A margem de erro representa o desvio padrão entre as amostras; O valor entre parênteses representa o número de amostras utilizadas no cálculo dos valores médios; As concentrações dos ácidos propiônico, butírico e valérico no afluente foram abaixo do limite mínimo detectável; *equivale a condição S₂₅:V₇₅ da etapa anterior

Durante o aumento da carga orgânica, nota-se uma queda no valor do pH do afluente (de 6,7 para 6,1) e aumento na quantidade de AVT afluente, sendo que a alcalinidade a bicarbonato permaneceu em 0,0 gCaCO₃.L⁻¹. Em relação ao efluente, a geração de alcalinidade durante o

processo de degradação dos compostos orgânicos auxiliou para manter o valor do pH constante em $\sim 8,2$ em todas as condições estudadas, contribuindo, também, no balanceamento entre as reações bioquímicas, visto que a concentração de AB foi crescente, de 1,2 para 3,1 $\text{gCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ nas condições B₅ e B₂₀, respectivamente. Esse comportamento possibilitou à redução da quantidade de bicarbonato adicionada no afluente para 0,1 $\text{gNaHCO}_3\cdot\text{gDQO}^{-1}$, exceto no aumento da concentração de 10 para 15 $\text{gDQO}\cdot\text{L}^{-1}$ (valor teórico) que foi adicionado 0,2 $\text{gNaHCO}_3\cdot\text{gDQO}^{-1}$, conforme ilustrado na Figura 5.6-a.

Em estudos prévios a partir do tratamento termofílico de vinhaça de cana-de-açúcar, Albuquerque *et al.* (2019a) relataram estabilidade de um AnSBBR cuja suplementação com alcalinizante se manteve em 0,1 $\text{gNaHCO}_3\cdot\text{gDQO}^{-1}$. Neste caso, o aumento gradual da COV_A de 6,5 para 25,9 $\text{kgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ favoreceu a adaptação da biomassa a essa quantidade de bicarbonato, o que foi essencial para garantir o bom desempenho do reator. Outro fator foi o volume residual que permaneceu dentro do reator após a descarga, fornecendo a alcalinidade gerada ao longo do ciclo, além de diluir os efeitos da carga orgânica alimentada no reator. Em relação aos trabalhos de Ferraz Júnior *et al.* (2016) e Fuess *et al.* (2017), cujos autores não realizaram qualquer tipo de recirculação do efluente, a suplementação foi superior a do presente trabalho, sendo de 0,36 e 0,28 $\text{gNaHCO}_3\cdot\text{gDQO}^{-1}$, respectivamente.

Figura 5.6 - Variação das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente ($\diamond$) e efluente ($\blacksquare$) e suplementação de bicarbonato de sódio (---), e (b) pH afluente (—) e efluente ($\bullet$) e concentrações de ácidos voláteis no afluente ($\diamond$) e efluente ($\blacksquare$) obtidas ao longo da Etapa II do Subprojeto A

[Nota: “↑” representa o período destinado ao ajuste da carga orgânica para os valores pré-definidos.] Fonte: Autora (2020).

A Figura 5.6-b traz a variação dos parâmetros de pH e AVT ao longo desta etapa. Somente na condição B₁₀ a quantidade de AVT no afluente e efluente foram próximas (1,89 gHAc.L⁻¹), enquanto que nas demais condições a concentração no efluente foi de ~31 % (B₁₅) e ~67 % (B₂₀) menor em comparação ao afluente. Este comportamento pode estar relacionado com a maior quantidade de AVT presente na vinhaça utilizada nesta condição (B₁₀), cujo aumento representou 218 % em relação a condição anterior, enquanto que nas demais condições foi de, no máximo, 171 %. Portanto, este fator pode ter gerado um ambiente menos favorável à biomassa metanogênica, reduzindo assim a capacidade de consumo de AVT. Nas condições seguintes, o sistema apresentou redução na concentração desses ácidos no efluente, indicando a adequação da biomassa ao meio reacional contendo maior concentração de ácidos. É importante mencionar que logo após implementar a carga orgânica de 15 e de 20 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (valor teórico) foi constatado um pico na concentração de AVT (Figura 5.6-b), cujo valor foi gradualmente diminuído conforme o sistema atingia a estabilidade. Este comportamento está relacionado ao tempo necessário para que a comunidade microbiana se adaptasse a nova COV_A implementada. De fato, conforme observado na Figura 5.7-a, houve um aumento na concentração de matéria orgânica medida como DQO após o início das condições B₁₅ e B₂₀, apresentando redução dos valores ao longo da condição.

Em termos de remoção da matéria orgânica medida como DQO, a variação foi de 88 para 82 % para as amostras filtradas das condições B₅ e B₂₀ (Tabela 5.4). No caso do monitoramento dos carboidratos, a eficiência de remoção manteve-se acima de 95 % em todas as condições. A diferença entre os valores de DQO para as amostras não filtrada e filtrada foi de, no máximo, 4 % e de 2 % em relação aos carboidratos, indicando que não houve impacto quanto a imobilização da biomassa. Apesar do reator ter atingido a estabilidade nos parâmetros monitorados, o aumento da COV_A de 12 (B₁₀) para 18 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (B₁₅) pode ter causado um desequilíbrio na comunidade microbiana, visto que nesta condição foi reportado a menor eficiência de remoção da DQO (74 %). A recuperação do sistema na condição B₂₀ (24 kgDQO.m⁻³.d⁻¹), corrobora com essa justificativa, tendo em vista o maior consumo dos AVT e, consequentemente, o aumento da eficiência de remoção para 82 %.

Baseando-se na análise dos sólidos voláteis totais (Tabela 5.4), a remoção se manteve constante próxima de 70 %, exceto na condição B₁₅ em que a eficiência foi de ~50 %, provavelmente devido a fração de sólidos inertes presente na composição da própria vinhaça, dificultando a degradação desses sólidos. Se comparado com a condição com maior COV_A (B₂₀), o afluente continha uma quantidade significativamente maior de SVT (13,2 g.L⁻¹) e apresentou concentração no efluente ~10 % menor em relação a B₁₅.

Figura 5.7 - Concentrações de matéria orgânica medidas como (a) DQO e (b) Carboidratos para as amostras afluente (▲), efluente não filtrado (◆) e filtrado (○) ao longo da Etapa II do Subprojeto A

[Nota: “↑” representa o período destinado ao ajuste da carga orgânica para os valores pré-definidos.] Fonte: Autora (2020).

Os indicadores de desempenho apresentados na Tabela 5.5 corroboram o comportamento discutido anteriormente, indicando a robustez do sistema ao implementar sucessivos aumentos na COV_A . O volume de metano produzido por ciclo (Tabela 5.4) foi de $1,06 \text{ N-L}_{CH_4} \cdot \text{ciclo}^{-1}$ na condição B_5 , atingindo valores crescentes conforme elevada a COV_A , cujo maior valor foi de $3,54 \text{ N-L}_{CH_4} \cdot \text{ciclo}^{-1}$ (B_{20}). Da mesma forma, a Figura 5.8-a mostra que a PrM acompanhou o aumento da COV_A , atingindo $186 \text{ mol}_{CH_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ na condição B_{20} ($24 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). A composição do biogás se manteve praticamente sem variação, conforme ilustrado na Figura 5.8-b, cuja porcentagem de metano foi de 73 – 74 % (Tabela 5.4). Similarmente, o rendimento de metano produzido por matéria orgânica consumida ($Y_{DQO-REM}$) variou de 10,6 (B_5) para 9,9 $\text{mmol}_{CH_4} \cdot \text{gDQO}^{-1}$ (B_{20}), representando 63,5 % do valor teórico ($15,6 \text{ mmol}_{CH_4} \cdot \text{gDQO}^{-1}$).

Tabela 5.5 - Indicadores de desempenho dos ensaios da Etapa II – otimização do Subprojeto A

Parâmetro	B_5^*	B_{10}	B_{15}	B_{20}
COV_A ($\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	6,3	12	18	24
COV_R ($\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	5,6	9,6	13	19
COE_A ($\text{kgDQO} \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	0,4	0,8	1,1	1,2
COE_R ($\text{kgDQO} \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	0,4	0,7	0,8	1,0
M_{SVT} (g)	38	38	41	49
C_X ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	16	16	16	19
$C_{X'}$ ($\text{g} \cdot \text{suporte}^{-1}$)	1,1	1,0	1,1	0,8
PrM ($\text{mol}_{CH_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	59	99	137	186
PrME ($\text{mol}_{CH_4} \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	3,7	6,7	8,5	9,7
Y_{DQO-AD} ($\text{mmol}_{CH_4} \cdot \text{gDQO}^{-1}$)	9,4	8,3	7,7	7,8
$Y_{DQO-REM}$ ($\text{mmol}_{CH_4} \cdot \text{gDQO}^{-1}$)	10,6	10,3	10,4	9,9

*Equivalente a condição $S_{25}:V_{75}$ da etapa anterior

Figura 5.8 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa II do Subprojeto A. Sendo (●) CH₄ e (◆) CO₂

[Nota: “↑” representa o período destinado ao ajuste da carga orgânica para os valores pré-definidos.] Fonte: Autora (2020).

O mesmo comportamento em relação à produtividade de metano foi encontrado em outros estudos da literatura. Em AnSBBR mesofílico, no tratamento de vinhaça, Almeida *et al.* (2017) ao aumentar a COV_A de 5,2 para 10,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ relataram um crescimento de 94 % na PrM. Considerando a codigestão de 25 % soro e 75 % vinhaça na mesma configuração de reator, realizada por Sousa *et al.* (2019), este crescimento foi de 148 %. Os autores implementaram mais um aumento para 15,3 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ que representou uma PrM 70 % maior em relação a obtida na COVA de 10,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Em relação aos reatores termofílicos, a melhora no desempenho foi mais significativa quando aplicada cargas orgânicas superiores a 15 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Para o tratamento da vinhaça em AnSBBR termofílico, Albuquerque *et al.* (2019a), relataram um aumento de 70 % na PrM ao elevar a carga orgânica de 14,2 para 25,9 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Utilizando outra configuração de reator termofílico, Ferraz Júnior *et al.* (2016) operaram um UASB e Fuess *et al.* (2017) operaram um ASTBR, em ambos trabalhos foi reportado que o aumento da COV_A de 15 para 25 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ favoreceu a PrM em, respectivamente, 104 e 196 %.

Retomando a discussão sobre as condições experimentais impostas, ao final de cada uma delas, foi obtido um perfil ao longo do ciclo. Após a alimentação do reator, a concentração de matéria orgânica foi diluída no líquido residual que permanece no reator após a descarga, sendo

assim, as concentrações no ponto 0 h (após a alimentação) para as condições de B₅ (6,3 kgDQO.m⁻³.d⁻¹), B₁₀ (12 kgDQO.m⁻³.d⁻¹), B₁₅ (18 kgDQO.m⁻³.d⁻¹) e B₂₀ (24 kgDQO.m⁻³.d⁻¹) foram de, respectivamente, 1,89, 6,43, 7,76 e 8,50 gDQO.L⁻¹ e de 0,35, 0,80, 1,42 e 1,83 gCarboidrato.L⁻¹, respectivamente (dados não apresentados).

O modelo cinético ajustado e o perfil do consumo de carboidrato (C_S), produção/consumo de compostos intermediários (C_{CI}) e produção de metano (C_M) estão apresentados na Figura 5.9, em que o modelo foi representado pelas linhas e os dados experimentais pelos marcadores, enquanto que a Tabela 5.6 traz os parâmetros cinéticos obtidos no modelo da rota metabólica. Vale destacar que foi considerado como substrato somente a concentração de carboidratos, apresentada em mmol.L⁻¹.

Figura 5.9 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C_S), concentração dos compostos intermediários (C_{CI}) e concentração de metano (C_M) ao longo do ciclo para as condições (a) B₅, (b) B₁₀, (c) B₁₅ e (d) B₂₀

Fonte: Autora (2020).

Os valores dos parâmetros cinéticos do consumo de carboidrato (k'_{1S}) demonstraram que a velocidade de reação diminuiu conforme a COV_A era aumentada, passando de $1,11 \text{ h}^{-1}$ (B_5) para $0,72 \text{ h}^{-1}$ (B_{20}). Esse comportamento também pode ser observado na Figura 5.9, na qual foi observado que, na condição B_5 , 91 % dos carboidratos foram rapidamente consumidos em até 1 hora de ciclo, enquanto que na condição B_{20} o consumo foi de 82 %, chegando a remoção de 96 % no efluente para todas as condições. Este comportamento pode ser relacionado com o aumento da COV_A , que elevou a quantidade de matéria orgânica de difícil degradação presente na composição vinhaça. No caso do consumo da DQO (dados não apresentados), houve uma diminuição nas velocidades de reação, visto que nas primeiras 4 horas de ciclo, a condição B_5 apresentou consumo de cerca de 85 % da DQO, sendo que na condição B_{10} ($12 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) esse valor foi para 65 %, chegando a 71 % no final do ciclo. Esta queda no desempenho do reator pode ser devido a um desequilíbrio entre as comunidades microbianas presente no reator, conforme mencionado anteriormente. As condições seguintes, B_{15} e B_{20} , mostraram uma recuperação gradual, cujo consumo da DQO foi de 73 e 81 % em até 4 horas de ciclo, atingindo no final eficiência de 76 e 85 %, respectivamente, indicando a adequação da biomassa às condições impostas ao reator.

Tabela 5.6 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa II – otimização do Subprojeto A

Fase	Parâmetro (h^{-1})	B_5^*	B_{10}	B_{15}	B_{20}
Hidrólise e Acidogênese	k'_{1S}	1,10	0,99	0,58	0,72
	k_{1HAc}	1,10	2,37	2,67	2,38
	k_{2HPr}	0,80	1,83	1,47	1,45
	k_{3HBU}	0,30	0,25	0,23	0,28
	k_{4HVa}	0,27	0,22	0,12	0,25
	k_{5EtOH}	0,63	1,06	0,13	0,73
Acetogênese	k_{6HAc}	0,00	1,21	0,00	0,22
	k_{9HAc}	2,94	3,71	2,49	3,06
	k_{7HPr}	0,04	0,00	0,15	0,09
	k_{8HBU}	0,03	0,08	0,10	0,06
	k_{9EtOH}	0,75	0,85	0,88	0,82
Metanogênese	k_{10M}	0,99	0,10	0,11	0,18
	k_{11M}	0,98	2,50	1,92	2,11

*Equivale a condição B_5

Em todas as condições, o reator mostrou um comportamento similar em relação a geração e consumo dos ácidos voláteis totais, apresentando o pico da concentração em até 2 hora de ciclo, sendo consumidos no decorrer do ciclo concomitantemente a produção de alcalinidade e geração de biogás. Baseando-se na concentração dos compostos intermediários (Figura 5.9), em todas as condições, o ácido acético foi predominante durante todo do ciclo, sendo que a sua produção obteve maior velocidade de reação (k_{1HAc}) nas condições com maior COV_A . Em

relação ao período de pico dos ácidos (2 horas) na condição B₂₀, o HAc representava 71 % e o HPr 23 % da composição de ácidos, chegando a 58 e 36 % no final do ciclo, respectivamente. Vale mencionar que o etanol presente no afluente foi rapidamente consumido (em até 2 horas de ciclo), sendo convertido a ácido acético (K_{9HAc}). A maior disponibilidade desse substrato para as arqueias metanogênicas acetoclásticas, atrelado ao aumento na velocidade das reações de formação de metano via consumo de hidrogênio (K_{11M}) sugerem um maior equilíbrio entre as comunidades microbianas presente no reator. A concentração de metano (C_M) apresentada na Figura 5.9 sugere que a produção de metano foi favorecida conforme aumentada a COV_A, chegando a 60 mmol.L⁻¹ na condição B₂₀.

5.1.4 Etapa III – Estratégia de Alimentação

Nesta etapa foi analisado o desempenho do reator quando modificada a estratégia de alimentação para batelada alimentada, sendo realizado o aumento da COV_A por meio da concentração do afluente de 5 gDQO.L⁻¹ para 20 gDQO.L⁻¹ (valor teórico). O reator foi operado por 83 dias (249 ciclos), considerando os períodos de ajuste da concentração (5-10; 10-15; e, 15-20 gDQO.L⁻¹) que totalizaram 21 dias, mantendo-se constantes a temperatura em 55 °C e a composição afluente em 25 % soro de queijo e 75 % vinhaça de cana-de-açúcar. Os ensaios foram divididos em quatro condições operacionais, denominando BA como a estratégia de alimentação em bateladas alimentadas sequenciais seguido do número correspondente a carga orgânica teórica. Para exemplificar, a condição BA₅ se refere a operação em batelada alimentada e carga orgânica de 5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (5 gDQO.L⁻¹). A Tabela 5.7 sumariza os valores médios referentes ao monitoramento e a Tabela 5.8 apresenta os indicadores de desempenho calculados para as condições experimentais da mudança na estratégia de alimentação para bateladas alimentadas sequenciais.

A Figura 5.10-a mostra que a concentração de AB no afluente foi próxima a zero em todas as condições, devido à diminuição da suplementação com bicarbonato de sódio e a característica ácida da própria da vinhaça. Somente na condição BA₅ a suplementação foi reduzida de 0,3 para 0,15 gNaHCO₃.gDQO⁻¹, para as condições seguintes a relação foi de 0,1 gNaHCO₃.gDQO⁻¹, sendo que o valor do pH afluente foi gradualmente reduzindo de 6,9 para 5,1. No entanto, a alcalinidade gerada durante as reações bioquímicas foi suficiente para garantir que os ácidos intermediários não fossem acumulados no reator. O aumento do excedente da AB medida no efluente foi de 1,30 (BA₅) para 2,87 gCaCO₃.L⁻¹ (BA₂₀), consequentemente o pH efluente manteve-se na faixa de 7,8 – 8,1, conforme mostrado na Figura 5.10-b.

Tabela 5.7 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa III - estratégia de alimentação do Subprojeto A

Parâmetro		BA ₅	BA ₁₀	BA ₁₅	BA ₂₀
C _{MOAFL}	(gDQO.L ⁻¹)	5,09±0,18 (9)	10,1±0,21 (9)	15,0±0,20 (8)	20,0±0,28 (9)
ε _{MOT}	(%)	85±1 (9)	80±1 (6)	76±1 (7)	72±2 (7)
ε _{MOF}	(%)	88±1 (9)	84±2 (6)	82±1 (7)	79±2 (7)
C _{CAFL}	(gCarboidrato.L ⁻¹)	1,36±0,13 (9)	2,78±0,29 (9)	4,43±0,36 (8)	5,62±0,36 (9)
ε _{CT}	(%)	95±1 (8)	95±1 (5)	95±1 (7)	92±1 (5)
ε _{CF}	(%)	96±1 (8)	97±0 (5)	97±0 (7)	95±0 (7)
pH _{AFL}	(u)	6,9±0,3 (7)	5,7±0,1 (6)	5,1±0,0 (8)	5,2±0,1 (9)
pH _{EFL}	(u)	7,9±0,2 (5)	8,1±0,1 (6)	8,1±0,1 (7)	7,8±0,2 (5)
AVT _{AFL}	(gHAc.L ⁻¹)	0,94±0,05 (7)	1,88±0,13 (6)	3,03±0,16 (8)	3,69±0,28 (9)
AVT _{EFL}	(gHAc.L ⁻¹)	0,09±0,01 (5)	0,48±0,04 (6)	1,16±0,12 (7)	0,39±0,03 (5)
AB _{AFL}	(gCaCO ₃ .L ⁻¹)	0,00±0,00 (7)	0,00±0,00 (6)	0,00±0,00 (8)	0,00±0,00 (9)
AB _{EFL}	(gCaCO ₃ .L ⁻¹)	1,30±0,11 (5)	1,79±0,06 (6)	2,17±0,08 (7)	2,87±0,26 (5)
HAc _{AFL}	(mg.L ⁻¹)	151	194	207	313
HAc _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	29	69	251	361
HPr _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	0	18	65	86
HBu _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	0	9	32	46
HVa _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	0	7	23	32
EtOH _{AFL}	(mg.L ⁻¹)	233	289	418	560
EtOH _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	0	0	0	0
ST _{AFL}	(g.L ⁻¹)	5,68±0,21 (4)	11,2±2,3 (3)	18,7±0,5 (2)	17,8±0,6 (3)
ST _{EFL}	(g.L ⁻¹)	2,96±0,26 (3)	4,96±0,08 (3)	9,37±0,50 (2)	9,61±0,31 (3)
SVT _{AFL}	(g.L ⁻¹)	3,45±0,28 (4)	7,59±1,58 (3)	11,5±0,3 (2)	11,8±0,4 (3)
SVT _{EFL}	(g.L ⁻¹)	0,98±0,07 (3)	1,85±0,09 (3)	3,08±0,15 (2)	4,04±0,27 (3)
SST _{AFL}	(g.L ⁻¹)	0,27±0,08 (4)	0,22±0,10 (3)	0,81±0,42 (2)	0,45±0,10 (3)
SST _{EFL}	(g.L ⁻¹)	0,10±0,01 (3)	0,26±0,03 (3)	0,79±0,10 (2)	1,18±0,13 (3)
SSV _{AFL}	(g.L ⁻¹)	0,23±0,04 (4)	0,19±0,04 (3)	0,64±0,25 (2)	0,38±0,11 (3)
SSV _{EFL}	(g.L ⁻¹)	0,07±0,02 (3)	0,22±0,02 (3)	0,60±0,02 (2)	1,00±0,11 (3)
V _{CH₄}	(N-LCH ₄ .ciclo ⁻¹)	1,75±0,01 (5)	2,88±0,01 (8)	3,93±0,02 (7)	5,05±0,01 (6)
X _{CH₄}	(%)	73	71	72	71

A margem de erro representa o desvio padrão entre as amostras. O valor entre parênteses representa o número de amostras utilizadas no cálculo dos valores médio

Da mesma forma que na etapa anterior (otimização), o aumento da COV_A de 6,3 (BA₅) para 19,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (BA₁₅) resultou em um aumento na concentração dos AVT no efluente de 0,09 para 1,16 gHAc.L⁻¹, provavelmente devido a um ambiente no meio reacional desfavorável à comunidade microbiana. Na condição seguinte (BA₂₀), em que a COV_A foi de 24,4 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, houve um maior consumo dos AVT, apresentando concentração cerca de 66 % menor em comparação a condição anterior (BA₁₅), sugerindo que a biomassa conseguiu se adaptar a elevada carga orgânica no afluente. É válido ressaltar que na batelada alimentada o afluente é rapidamente diluído no interior do reator, devido a alimentação ocorrer em um

maior intervalo de tempo, amortecendo assim os possíveis efeitos deletérios da carga orgânica à comunidade microbiana e, conseqüentemente, ao desempenho do reator. Por este motivo, o aumento na concentração dos AVT no afluente foi tão danoso ao sistema como na etapa em que o reator foi operado em bateladas sequenciais (Etapa II).

Figura 5.10 - Variação temporal das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente ($\diamond$) e efluente ($\blacksquare$) e suplementação de bicarbonato (--) e (b) pH afluente (---) e efluente ($\bullet$) e concentrações de ácidos voláteis no afluente ($\diamond$) e efluente ($\blacksquare$) obtidas ao longo da Etapa III do Subprojeto A

[Nota: “↑” representa o período destinado ao ajuste da carga orgânica para os valores pré-definidos.] Fonte: Autora (2020).

O comportamento do reator em relação ao consumo da matéria orgânica foi similar a observada na Etapa II. Analisando a Figura 5.11-a, nota-se que a eficiência de remoção da DQO reduziu de 88 para 79 % conforme aumentada a COV_A de 6,3 (BA_5) para 24,4 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ (BA_{20}) e a diferença entre as amostras filtradas e não filtradas foi de 3 para 7 %. No caso do consumo de carboidratos, a eficiência de remoção manteve-se acima de 95 % em todas as condições e apresentou baixa variação (< 4 %) entre as amostras filtradas e não filtradas. A operação em batelada alimentada permitiu que a COV_A fosse aumentada sem causar mudanças acentuadas no meio reacional, observada na condição B_{15} da Etapa II (pág. 89).

Em relação aos sólidos voláteis totais, a remoção se manteve próxima de 70 % ao longo desta etapa (Tabela 5.7). No caso dos SSV, apenas na condição BA_5 houve redução significativa em relação a concentração no afluente, enquanto que nas demais condições a concentração no efluente foi superior e gradativamente maior conforme aumentada a COV_A , provavelmente devido a maior quantidade de sólidos de difícil degradação presente na composição da vinhaça.

Além disso, Fernández *et al.* (2015) e Siqueira *et al.* (2018) observaram que durante o tratamento do soro de queijo houve geração de um composto similar a polímeros, o que causou um aumento na quantidade de sólidos no interior do reator.

Figura 5.11 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medidas como (a) DQO e (b) carboidrato nas amostras afluente ($\blacktriangle$), efluente não filtrado ($\blacklozenge$) e filtrado ($\circ$) obtidas ao longo da Etapa III do Subprojeto A

[Nota: “↑” representa o período destinado ao ajuste da carga orgânica para os valores pré-definidos.] Fonte: Autora (2020).

O aumento na COV_A favoreceu o volume de metano produzido por ciclo, cujos resultados apresentados na Tabela 5.8 mostram que na condição BA_{20} esse valor foi 288 % superior em relação a condição BA_5 , variando de 1,75 para 5,05 $N-L_{CH_4}.ciclo^{-1}$, respectivamente. Na Figura 5.12-a é possível acompanhar o aumento da produtividade de metano conforme elevada a COV_A , alcançando valor de 272 $mol_{CH_4}.m^{-3}.d^{-1}$ na condição BA_{20} .

Em relação a composição do biogás, analisando a Figura 5.12-b é possível identificar que a porcentagem de metano no biogás manteve-se na faixa de 71 – 73 % (Tabela 5.7), sugerindo que a comunidade metanogênica não foi afetada pelo aumento da COV_A . Por outro lado, o rendimento de metano produzido por matéria orgânica consumida ($Y_{DQO-REM}$), apresentado na Tabela 5.8, demonstrou que houve uma diminuição gradual nesse valor, variando de 15,6 (BA_5) para 14,1 $mmol_{CH_4}.gDQO^{-1}$ (BA_{20}), representando um queda de 10 % em relação ao valor teórico.

Tabela 5.8 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa III- estratégia de alimentação do Subprojeto A

Parâmetro	BA ₅	BA ₁₀	BA ₁₅	BA ₂₀
COV _A (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	6,3	12,6	19,1	24,4
COV _R (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	5,6	10,5	15,6	19,3
COE _A (kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3	0,5	0,8	0,6
COE _R (kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3	0,4	0,6	0,5
M _{SVT} (g)	54,8	59,3	59,3	95,0
C _X (g.L ⁻¹)	21,8	23,5	23,5	38,1
C _{X'} (g.suporte ⁻¹)	1,5	1,4	1,4	1,2
PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	93	153	206	272
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	4,3	6,5	8,3	7,1
Y _{DQO-AD} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	14,7	12,1	10,8	11,1
Y _{DQO-REM} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	15,6	14,5	13,2	14,1

Figura 5.12 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa III do Subprojeto A. Sendo (●) CH₄ e (♦) CO₂

[Nota: “↑” representa o período destinado ao ajuste da carga orgânica para os valores pré-definidos.] Fonte: Autora (2020).

Ao final de cada condição experimental, foi realizado um perfil. Todas as condições apresentaram comportamento semelhante em relação a remoção de DQO, em que de 2 a 4 horas de ciclo a concentração foi praticamente constante, pois as reações de decomposição ocorriam concomitantemente à alimentação. Após este período, houve o consumo da matéria orgânica, resultando em um aumento na eficiência de remoção de ~7 % (8 h).

O modelo cinético ajustado e o perfil do consumo de carboidrato (C_S), produção e consumo de ácidos intermediários (C_{CI}) e produção de metano (C_M) estão apresentados na

Figura 5.13, em que o modelo foi representado pelas linhas e os dados experimentais pelos marcadores, enquanto que a Tabela 5.9 sumariza os parâmetros cinéticos obtidos no modelo da rota metabólica. Vale destacar que foi considerado como substrato somente a concentração de carboidratos, apresentada em mmol.L^{-1} . Analisando o comportamento dos carboidratos apresentado na Figura 5.13 (C_S), pode ser observado que a concentração foi pouco variada enquanto o reator era alimentado (até 4 horas de ciclo), devido ao fato da estratégia de alimentação amortizar os efeitos do aumento da carga orgânica. O parâmetro cinético correspondente ao consumo do substrato (k'_{1S}) foi crescente no decorrer do aumento da COV_A , com destaque para a condição BA_{10} , cujo valor foi superior em relação às demais condições.

Tabela 5.9 - Parâmetros do modelo cinético obtidos nas condições da Etapa III do Subprojeto A

Fase	Parâmetro (h^{-1})	BA_5	BA_{10}	BA_{15}	BA_{20}
Hidrólise e Acidogênese	k'_{1S}	1,64	3,32	1,72	1,98
	$k_{1\text{HAc}}$	2,14	3,02	6,68	7,80
	$k_{2\text{HPr}}$	0,00	0,15	0,06	0,00
	$k_{3\text{HBu}}$	0,00	0,02	1,28	1,30
	$k_{4\text{HVa}}$	0,02	0,57	0,85	0,77
	$k_{5\text{EtOH}}$	0,27	0,13	1,12	1,18
Acetogênese	$k_{6\text{HAc}}$	0,01	0,84	3,96	4,58
	$k_{9\text{HAc}}$	1,92	0,80	3,03	3,25
	$k_{7\text{HPr}}$	0,06	0,07	0,00	0,00
	$k_{8\text{HBu}}$	0,05	0,12	0,00	0,00
	$k_{9\text{EtOH}}$	2,13	1,37	1,66	1,62
Metanogênese	$k_{10\text{M}}$	4,71	3,25	1,04	0,97
	$k_{11\text{M}}$	2,76	2,04	2,12	1,75

Em todas as condições, o reator mostrou um comportamento similar em relação a geração e consumo dos ácidos voláteis totais, com valor máximo de AVT em até 4 horas de ciclo, período em que o reator era alimentado, de forma que os ácidos foram consumidos ao longo do ciclo concomitantemente à produção de alcalinidade e geração de biogás. Baseando-se nos compostos intermediários (C_{CI}) mostrados na Figura 5.13, o ácido acético foi predominante durante todo o ciclo, com velocidade de reação ($k_{1\text{HAc}}$) aumentando de acordo com elevação da COV_A . O que pode estar associado a maior quantidade de HAc e de etanol na composição da vinhaça, portanto, conforme o reator era alimentado, a formação desse ácido era mais rápida do que o seu consumo pela comunidade metanogênica, causando um acúmulo até as 4 horas de ciclo. Neste intervalo de tempo, o HAc representava 64 % dos ácidos presente no meio líquido, enquanto que o HPr correspondia a 20 %. A maior disponibilidade de substrato para as arqueias metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas fornecida pelo aumento da COV_A , favoreceu a concentração de metano (C_M) apresentada na Figura 5.13, alcançando maior concentração na condição BA_{20} .

Figura 5.13 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C_S), concentração dos compostos intermediários (C_{CI}) e concentração de metano (C_M) ao longo do ciclo para as condições (a) BA₅, (b) BA₁₀, (c) BA₁₅ e (d) BA₂₀

Fonte: Autora (2020).

Os ensaios realizados nas Etapas II e III foram necessários para identificar o procedimento operacional que mais favorecesse o desempenho do reator em relação a estabilidade e a produção de metano. Os resultados obtidos nas etapas de otimização em bateladas sequenciais e bateladas alimentadas sequenciais demonstraram que o aumento da COV_A , em ambas as estratégias de alimentação estudadas, beneficiou tanto a estabilidade, como a produtividade de metano. O mesmo comportamento foi reportado por Sousa *et al.* (2019) na codigestão de 25 % soro e 75 % vinhaça em AnSBBR mesofílico operado em bateladas alimentadas, no qual ao aumentar a COV_A de 5,2 para 15,3 $\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, foi alcançado um valor 423 % maior na produtividade de metano de 49,3 para 208,5 $\text{mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Valor próximos ao obtido na condição BA₁₅ do presente trabalho (206 $\text{mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Similarmente, em AnSBBR termofílico tratando vinhaça, Albuquerque *et al.* (2019) demonstraram que o aumento na COV_A de 6,5 para 26 $\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ favoreceu a estabilidade do reator e a produtividade de metano,

atingindo $305 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. No caso da monodigestão de soro de queijo em AnSBBR termofílico, Siqueira *et al.* (2018) relataram que o aumento da COV_A melhorou a produtividade de metano até o limite de $24,7 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ($16,6 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$), pois ao operar com COV_A de $25,4 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ($18,6 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$) houve redução na eficiência de remoção de DQO (86 para 69 %) e na produtividade de metano (324 para $301 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$).

No entanto foi imprescindível estudar a comparação entre as estratégias de alimentação adotadas. A relação entre a COV_R e COV_A das condições de aumento da carga orgânica apresentada na Figura 5.14-a indica que a estratégia em bateladas alimentadas foi mais constante e apresentou eficiência de remoção levemente superior a estratégia em bateladas sequenciais. Em ambas as etapas, a linha com tendência linear crescente indica que a capacidade limite do reator em operar com elevada carga orgânica não foi alcançada, ou seja, provavelmente o sistema apresentaria bons resultados com uma $\text{COV}_A > 25 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

Figura 5.14 - Relação entre (a) carga orgânica removida e aplicada, (b) produtividade de metano e carga orgânica aplicada e (c) rendimento de metano gerado ao longo das Etapas II (■) e III (●)

Fonte: Autora (2020).

Considerando a produtividade de metano, conforme mostrado na Figura 5.14-b, a influência do tipo da estratégia de alimentação foi mais evidente. A operação em batelada alimentada garantiu um aumento de 46 % na produtividade de metano, de 186 para 272 $\text{molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, comparando as condições B₂₀ e BA₂₀. Esses resultados estão condizentes com os obtidos por Lovato *et al.* (2019), que verificaram um aumento em 14 % na produtividade de metano ao modificar a operação para batelada alimentada do AnSBBR mesofílico na codigestão de 50 % soro e 50 % vinhaça. Em relação ao tratamento de vinhaça em AnSBBR termofílico, Albuquerque *et al.* (2019) obtiveram o aumento de 15 % na produtividade de metano ao modificar a estratégia para batelada alimentada. A análise do rendimento de metano, apresentado na Figura 5.14-c, também sugeriu que a batelada alimentada melhorou o desempenho do reator, em que o $Y_{\text{DQO-REM}}$ foi próximo a 10 e 14 $\text{mmolCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ na operação em bateladas sequenciais e batelada alimentada, respectivamente. Diante do exposto, foi adotada a operação do reator em batelada alimentada e COV_A de $20 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ para dar continuidade aos estudos propostos neste subprojeto.

5.1.5 Etapa IV – Temperatura

Nesta etapa o reator foi operado em batelada alimentada, mantendo constante a composição de 25 % soro e 75 % vinhaça e a concentração do afluente de 20 gDQO.L⁻¹ (valor teórico), por um período de 50 dias (150 ciclos), modificando a temperatura para 50 e 45 °C. Os ensaios foram divididos em três condições operacionais, denominado BA como a estratégia de alimentação seguido do número correspondente a temperatura adotada, sendo que a condição BA_{55°C} correspondente a condição BA₂₀ da etapa anterior. A Tabela 5.10 sumariza os valores médios referentes ao monitoramento das condições experimentais da variação de temperatura.

Tabela 5.10 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa IV – temperatura do Subprojeto A

Parâmetros		BA _{55°C} *	BA _{50°C}	BA _{45°C}
C _{MOAFL}	(gDQO.L ⁻¹)	20,0±0,28 (9)	20,1±0,21 (9)	20,3±0,30 (9)
ε _{MOT}	(%)	72±2 (7)	65±2 (6)	61±2 (5)
ε _{MOF}	(%)	79±2 (7)	73±2 (6)	69±3 (5)
C _{CAFL}	(gCarboidrato.L ⁻¹)	5,6±0,36 (9)	5,6±0,36 (9)	6,0±0,29 (9)
ε _{CT}	(%)	92±1 (5)	93±1 (6)	93±1 (7)
ε _{CF}	(%)	95±0 (7)	95±0 (6)	96±0 (7)
pH _{AFL}	(u)	5,2±0,1 (9)	5,3±0,2 (7)	6,3±0,4 (6)
pH _{EFL}	(u)	7,8±0,2 (5)	7,8±0,2 (5)	7,8±0,1 (5)
AVT _{AFL}	(gHAc.L ⁻¹)	3,7±0,28 (9)	3,5±0,43 (7)	3,1±0,26 (6)
AVT _{EFL}	(gHAc.L ⁻¹)	0,4±0,03 (5)	2,2±0,15 (5)	2,7±0,14 (5)
AB _{AFL}	(gCaCO ₃ .L ⁻¹)	0,0±0,01 (9)	0,0±0,01 (7)	0,0±0,01 (6)
AB _{EFL}	(gCaCO ₃ .L ⁻¹)	2,9±0,26 (5)	2,0±0,18 (5)	1,9±0,20 (5)
HAc _{AFL}	(mg.L ⁻¹)	313	339	314
HAc _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	361	985	1350
HPr _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	86	187	265
HBu _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	46	106	115
HVa _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	32	61	65
EtOH _{AFL}	(mg.L ⁻¹)	560	444	272
EtOH _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	0	0	0
ST _{AFL}	(g.L ⁻¹)	17,8±0,6 (3)	18,5±2,4 (4)	19,9±0,7 (4)
ST _{EFL}	(g.L ⁻¹)	9,6±0,31 (3)	10,0±0,8 (3)	11,6±0,4 (3)
SVT _{AFL}	(g.L ⁻¹)	11,8±0,4 (3)	12,7±1,7 (4)	12,8±0,4 (4)
SVT _{EFL}	(g.L ⁻¹)	4,04±0,27 (3)	4,29±0,44 (3)	5,13±0,31 (3)
SST _{AFL}	(g.L ⁻¹)	0,45±0,10 (3)	0,34±0,10 (4)	0,81±0,04 (4)
SST _{EFL}	(g.L ⁻¹)	1,18±0,13 (3)	1,07±0,09 (3)	1,18±0,24 (3)
SSV _{AFL}	(g.L ⁻¹)	0,38±0,11 (3)	0,29±0,09 (4)	0,69±0,07 (4)
SSV _{EFL}	(g.L ⁻¹)	1,00±0,11 (3)	0,84±0,09 (3)	0,82±0,11 (3)
V _{CH4}	(N-L _{CH4} .ciclo ⁻¹)	5,1±0,01 (6)	4,2±0,01 (7)	3,8±0,01 (7)
X _{CH4}	(%)	71	69	64

A margem de erro representa o desvio padrão entre as amostras; O valor entre parênteses representa o número de amostras utilizadas no cálculo dos valores médios; As concentrações dos ácidos propiônico, butírico e valérico no afluente foram abaixo do limite mínimo detectável; *equivale a condição de BA₂₀ da etapa anterior

Na Figura 5.15-a foi possível identificar a diminuição na geração de alcalinidade de 2,9 para 1,9 $\text{gCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabela 5.10) logo após a diminuição da temperatura de 55 °C para 50 °C, se repetindo ao baixar para 45 °C, provavelmente esse comportamento se deve ao distúrbio causado na comunidade microbiana, comprometendo a geração excedente de AB. Portanto, a alcalinidade gerada foi usada para evitar o acúmulo de AVT a concentrações que comprometessem o funcionamento do sistema e a queda do pH, que neste caso se manteve em 7,8. A concentração dos AVT aumentou significativamente ao diminuir em 5 °C a temperatura do sistema, de 0,39 (55 °C) para 2,2 (50 °C) e logo para 2,7 $\text{gHAc}\cdot\text{L}^{-1}$ (45 °C). Analisando a Figura 5.15-b fica mais evidente o acúmulo dos AVT ao longo das condições estudadas, atingindo valor máximo na condição operada a 45 °C.

Figura 5.15 - Variação das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente ($\diamond$) e efluente ($\blacksquare$) e suplementação de bicarbonato (--) e (b) valor do pH afluente (—) e efluente ($\square$) e concentrações de ácidos voláteis no afluente ($\diamond$) e efluente ($\blacksquare$) obtidas ao longo da Etapa IV do Subprojeto A

Fonte: Autora (2020).

A Figura 5.16 apresenta a variação da matéria orgânica ao longo desta etapa. Conforme esperado, considerando a contribuição dos AVT na DQO efluente, o reator apresentou redução na eficiência de remoção da DQO de 79 para 73 e 69 % ao diminuir a temperatura nas condições $\text{BA}_{55^\circ\text{C}}$, $\text{BA}_{50^\circ\text{C}}$ e $\text{BA}_{45^\circ\text{C}}$, respectivamente. A diferença entre as amostras não filtrada e filtrada foi de aproximadamente 8 %, indicando que a mudança na temperatura não causou o desprendimento da biomassa. Em relação aos carboidratos (Figura 5.16-b), a temperatura pouco

afetou a eficiência de remoção, que se manteve próxima de 95 % em todas as condições. Da mesma forma, a variação da temperatura foi pouco influente em relação aos sólidos no reator. A remoção dos sólidos totais variou entre 54 a 58 %, enquanto que os sólidos voláteis totais, a remoção se manteve próxima de 70 % em todas as condições (Tabela 5.10).

Figura 5.16 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medidas como (a) DQO e (b) carboidratos para as amostras afluente ($\blacktriangle$), efluente total ($\blacklozenge$) e solúvel ($\circ$) obtidas na Etapa IV do Subprojeto A

Fonte: Autora (2020).

A diminuição na temperatura afetou negativamente a produção de metano, reduzindo em 25 % o volume de metano gerado por ciclo, de 5,05 para 3,80 $L_{CH_4}.ciclo^{-1}$ (Tabela 5.10) nas condições BA55°C e BA45°C, respectivamente. Na Figura 5.17-a é possível visualizar a influência da temperatura sobre a produtividade de metano, cujos resultados da Tabela 5.11 mostraram que a diminuição para 45 °C representou a queda em 19 % no valor, de 272 para 221 $mol_{CH_4}.m^{-3}.d^{-1}$. Afetando também a composição do biogás, que foi de 71 % para 64 %. Além disso, o rendimento de metano produzido por matéria orgânica consumida ($Y_{DQO-REM}$), apresentado na Tabela 5.11, também foi prejudicado, variando de 90 % para 78 % do valor teórico (15,6 $mmol_{CH_4}.gDQO^{-1}$). A mudança na temperatura de 50 °C para 45 °C não afetou esses parâmetros, resultando em valores próximos em relação a produtividade de metano e o rendimento de metano gerado. No entanto, a piora na qualidade do biogás demonstra a direta influência da temperatura, principalmente, sobre a comunidade metanogênica que apresenta maior sensibilidade as variações no meio reacional.

Figura 5.17 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa IV do Subprojeto A. Sendo (●) CH₄ e (♦) CO₂

Fonte: Autora (2020).

Tabela 5.11 - Indicadores de desempenho nos ensaios da Etapa IV – temperatura do Subprojeto A

Parâmetro	BA ₅₅ °C*	BA ₅₀ °C	BA ₄₅ °C
COV _A (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	24,4	24,7	26,4
COV _R (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	19,3	17,9	18,2
COE _A (kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,6	0,7	0,6
COE _R (kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,5	0,5	0,4
M _{SVT} (g)	95,0	92,2	99,5
C _X (g.L ⁻¹)	38,1	36,9	43,3
C _{X'} (g.suporte ⁻¹)	1,2	1,4	2,3
PrM (mol _{CH₄} .m ⁻³ .d ⁻¹)	272	224	221
PrME (mol _{CH₄} .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	7,1	6,1	5,1
Y _{DQO-AD} (mmol _{CH₄} .gDQO ⁻¹)	11,1	9,1	8,4
Y _{DQO-REM} (mmol _{CH₄} .gDQO ⁻¹)	14,1	12,5	12,2

*Equivale a condição BA₂₀ da etapa anterior

O perfil realizado ao final de cada condição experimental, identificou um comportamento semelhante em relação a remoção de DQO, em que de 2 a 4 horas de ciclo a concentração foi praticamente constante, pois as reações de decomposição ocorriam concomitantemente à alimentação. Após este período houve somente o consumo da matéria orgânica, resultando em um aumento na eficiência de remoção em 8 % no final do ciclo.

O modelo cinético ajustado e o perfil do consumo de carboidrato (C_S), produção e consumo dos compostos intermediários (C_{CI}) e produção de metano (C_M) estão apresentados na Figura 5.18, em que o modelo foi representado pelas linhas e os dados experimentais pelos marcadores, enquanto que a Tabela 5.12 sumariza os parâmetros cinéticos obtidos no modelo

da rota metabólica. Vale destacar que foi considerado como substrato somente a concentração de carboidratos, apresentada em mmol.L^{-1} . Em relação ao consumo dos carboidratos (C_S) apresentado na Figura 5.18, notou-se que a concentração pouco variou enquanto o reator era alimentado (até 4 horas), devido ao fato da estratégia de alimentação amortizar os efeitos do aumento da carga orgânica. Analisando o parâmetro cinético relacionado ao consumo do substrato (k_{1s}), foi possível observar que a diminuição da temperatura causou a redução gradual na velocidade de reação. Este comportamento foi padrão em todos os parâmetros cinéticos ajustados no modelo, estando de acordo com a tendência de que as elevadas temperaturas aceleram as velocidades de reação bioquímicas (Ahring, 1994; Shin *et al.*, 2019).

Figura 5.18 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C_S), concentração dos compostos intermediários (C_{CI}) e concentração de metano (C_M) ao longo do ciclo para as condições (a) $BA_{55^\circ\text{C}}$, (b) $BA_{50^\circ\text{C}}$ e (c) $BA_{45^\circ\text{C}}$

Fonte: Autora (2020).

A Figura 5.18 mostra que a diminuição na temperatura afetou o consumo dos ácidos, no qual foi observada maior quantidade de ácidos intermediários. A concentração do ácido propiônico aumentou significativamente, de 0,09 para 0,19 g.L^{-1} ao modificar a temperatura para 50 °C, chegando a 0,27 g.L^{-1} na operação a 45 °C (Tabela 5.10). Neste caso, o HPr requer baixa pressão de hidrogênio para ser convertido a outros compostos, o que representa um problema nos processos termofílicos, dado que a formação dos ácidos se torna superior a velocidade de consumo de hidrogênio pelas metanogênicas hidrogenotróficas, principais reguladoras da

pressão de hidrogênio em reatores anaeróbios (Kim *et al.*, 2002; Wijekoon *et al.*, 2011). De qualquer maneira, o HAc foi predominante em todas as condições (Figura 5.18), apresentando menor velocidade de reação ($k_{1\text{HAc}}$, $k_{6\text{HAc}}$ e $k_{9\text{HAc}}$) ao diminuir a temperatura para 50 °C. Similarmente, a velocidade de consumo também foi reduzida ($K_{10\text{M}}$), resultando no aumento de 375 % na concentração de HAc se comparada as temperaturas de 55 e 45 °C (0,36 para 1,35 g.L⁻¹). Em relação a concentração de metano (C_M), a redução da temperatura de 55 para 50 °C foi mais prejudicial ao sistema, afetando a concentração de 90,6 para 73,8 mmol.L⁻¹.

Tabela 5.12 – Parâmetros do modelo cinético referentes às condições da Etapa VI do Subprojeto A

Fase	Parâmetro (h ⁻¹)	BA _{55°C}	BA _{50°C}	BA _{45°C}
Hidrólise e Acidogênese	$k'_{1\text{S}}$	1,98	0,79	0,67
	$k_{1\text{HAc}}$	7,80	3,53	2,49
	$k_{2\text{HPr}}$	0,00	0,00	0,00
	$k_{3\text{HBu}}$	1,30	0,48	0,44
	$k_{4\text{HVa}}$	0,77	0,30	0,33
	$k_{5\text{EtOH}}$	1,18	0,00	0,00
Acetogênese	$k_{6\text{HAc}}$	4,58	3,81	3,85
	$k_{9\text{HAc}}$	3,25	0,00	0,23
	$k_{7\text{HPr}}$	0,00	0,00	0,00
	$k_{8\text{HBu}}$	0,00	0,04	0,07
	$k_{9\text{EtOH}}$	1,62	0,27	0,52
Metanogênese	$k_{10\text{M}}$	0,97	0,63	0,45
	$k_{11\text{M}}$	1,75	2,21	1,60

A relação entre a COV_R e COV_A pode ser observada na Figura 5.19-a, a qual indica redução na capacidade de consumo da matéria orgânica (DQO) ao baixar a temperatura de 55 para 50 °C. No entanto, a mudança de 50 para 45 °C foi menos impactante para o sistema. Da mesma forma, a PrM foi 17 % menor na condição de 50 °C (272 para 221 molCH₄.m⁻³.d⁻¹). Vale mencionar que a análise das relações $\text{COV}_R \times \text{COV}_A$ e $\text{PrM} \times \text{COV}_A$ mostraram que a mudança na temperatura de 55 para 50 °C causou maior impacto no desempenho do reator, enquanto que a mudança de 50 para 45 °C resultou em pouca variação nesses parâmetros.

Figura 5.19 - Relação entre (a) carga orgânica removida e aplicada e (b) produtividade de metano e carga orgânica aplicada nas condições BA_{55°C} (●), BA_{50°C} (■) e BA_{45°C} (▲)

Fonte: Autora (2020).

5.1.6 Exames microbiológicos

Ao final de cada condição experimental foi realizada a análise morfológica da biomassa imobilizada no suporte inerte, no entanto, foram apresentadas somente as análises das condições que apresentaram os melhores resultados em cada etapa experimental. É válido ressaltar que para determinar com exatidão a comunidade microbiana presente no reator, se faz necessária uma análise mais completa e detalhada.

A Figura 5.20 é referente a análise realizada da condição S₂₅:V₇₅. Foi possível observar uma diversidade microbiana abundante, indicando a boa aderência ao suporte inerte. As morfologias predominantes foram de bactérias filamentosas e de bastonetes de diferentes tamanhos, podendo ser associadas a arqueias do gênero *Methanobacterim*. As estruturas internas brilhantes com contorno preto correspondem ao endoesporos de bactérias, que são formas de resistência as condições ambientais desfavoráveis, correspondentes ao gênero *Clostridium sp*. Na análise de fluorescência, os microrganismos metanogênicos que possuem a coenzima F₄₂₀, absorvem a luz, emitindo um brilho fluorescente. Os bastonetes fluorescentes encontrados são similares a *Methanobacterium*, capazes de produzir metano pela via hidrogenotrófica.

A análise da amostra da condição B₂₀ apresentada na Figura 5.21-a é similar a condição anterior, com predominância de bastonetes e presença de bactérias filamentosas. Na análise de fluorescência, destaca-se a abundância de arqueias na forma de bastonetes fluorescentes, similares a *Methanobacterium*, capazes de produzir metano pela via hidrogenotrófica.

A análise da amostra da condição BA₂₀, apresentada na Figura 5.21-b, indica que a diversidade morfológica foi preservada, apresentando cocos e uma maior presença de microrganismos com endoesporos. A forma agrupada pode ser associada a presença de arqueias do gênero *Methanosarcina*. Na análise de fluorescência foi observada menor presença de bastonetes. Os cocos fluorescentes sugerem a presença do gênero *Methanosarcina*, que apesar da baixa afinidade com acetato, apresenta maior taxa máxima de crescimento, ou seja, o processo de reprodução é mais rápido.

A Figura 5.22 corresponde a amostra da condição operada com temperatura de 50 °C, foi observada a presença de bactérias filamentosas e abundância de bastonetes curtos e cocos. A análise de fluorescência foi similar à condição operada a 55 °C, sugerindo a presença de arqueias do gênero *Methanosarcina* (cocos) e do gênero *Methanobacterium* (bastonetes).

Figura 5.20 – Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição $S_{25}:V_{75}$

Nota: Autora (2020).

Figura 5.21 - Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição (a) B_{20} e (b) BA_{20}

Fonte: Autora (2020).

Figura 5.22 - Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição $BA_{50^{\circ}C}$

Fonte: Autora (2020).

5.1.7 Estimativa do potencial energético

A estimativa da produção energética foi realizada baseada no modelo proposto por Lovato *et al.* (2019), considerando os resultados obtidos na condição experimental BA_{20} , cuja

composição foi de 25 % soro de queijo e 75 % vinhaça, COV_A de $24,4 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (20 gDQO.L^{-1}), operação em bateladas alimentadas e temperatura a 55°C . É importante destacar que a vinhaça ocupa a posição 71 majoritária na composição da água residuária, no entanto, devido às características altamente biodegradáveis do soro de queijo, este foi utilizado como o substrato principal nos cálculos de aumento de escala. Além disso, o volume de soro de queijo produzido em uma pequena-média indústria pode ser um aspecto limitante. Por exemplo, no cenário em que fosse realizado o tratamento de toda a vinhaça gerada em uma usina de etanol, para tratar o volume diário de vinhaça de $7,75 \times 10^3 \text{ m}^3$, seria necessário adicionar $827 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ de soro de queijo. Porém, no caso de um laticínio de porte médio, a produção estimada de soro é de, aproximadamente, $9,2 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$, volume muito inferior ao requerido na codigestão.

Os dados industriais foram obtidos de uma indústria de laticínios de porte médio, com volume de leite destinado à produção de queijo de $3,87 \times 10^3 \text{ m}^3.\text{ano}^{-1}$, o que resultaria na geração de soro de $3,37 \times 10^3 \text{ m}^3.\text{ano}^{-1}$ (relação de $0,873 \text{ L}_{\text{soro}}.\text{L}_{\text{queijo}}^{-1}$), ou seja, $9,25 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ e concentração média de 80 g.L^{-1} (Carvalho *et al.*, 2013; EMBRAPA, 2018). Desta maneira, a quantidade de vinhaça necessária para alcançar a porcentagem de 75 % da composição do afluente (em base de DQO) seria de $3,7 \times 10^4 \text{ m}^3.\text{ano}^{-1}$ (1,33 % do volume total de vinhaça gerada na safra), equivalente a $103,2 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ (91,8 % - base volumétrica - v/v) e concentração de matéria orgânica de $21,5 \text{ gDQO.L}^{-1}$ (valor medido em laboratório). A Tabela 5.13 traz os parâmetros de projeto utilizados nos cálculos de aumento de escala.

Tabela 5.13 – Parâmetros de projeto e calculados pelo aumento de escala do Subprojeto A

Parâmetros	¹ S ₂₅ :V ₇₅	² S ₂₅ :V ₇₅	³ BA ₅	³ BA ₂₀
V _{LAB-A} (L.ciclo ⁻¹)	1,50	1,50	1,04	1,02
V _{LAB-RES} (L)	2,00	1,50	1,48	1,48
C _{MOAFL} (gDQO.L ⁻¹)	4,80	5,09	5,09	20,0
C _{MOF} (gDQO.L ⁻¹)	0,67	0,41	0,60	4,20
PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	54	49	93	272
Y _{DQO-REM} (molCH ₄ .kgDQO ⁻¹)	9,5	10,5	15,6	14,1
Volume total (m ³)	796	1155	1153	290
Volume de cada reator (m ³)	199	288,8	288,3	72,5
Número de reatores	4	4	4	4
Prod _{CH₄} (mol.d ⁻¹)	$2,56 \times 10^4$	$4,30 \times 10^4$	$4,49 \times 10^4$	$3,50 \times 10^4$
Potência (kW)	95	160	167	130
Energia (kWh.mês)	$6,85 \times 10^4$	$1,15 \times 10^5$	$1,20 \times 10^5$	$9,37 \times 10^4$

¹Lovato *et al.* (2019); ²Sousa *et al.* (2019); ³Este trabalho.

Sendo assim, utilizando os dados de projeto da condição BA₂₀, foi estimado um reator AnSBBR em escala industrial com volume de 290 m^3 . Por se tratar de uma operação descontínua em bateladas alimentadas sequenciais, foi estimado o uso de 4 reatores AnSBBR termofílicos de $72,5 \text{ m}^3$ de volume cada, com funcionamento em paralelo, conforme

apresentado na Figura 5.23, de forma a garantir um sistema de tratamento de fluxo contínuo, que comporte a vazão de soro de queijo gerado sem que haja a necessidade de armazenamento. Neste caso, o volume alimentado em cada reator seria de $12,5 \text{ m}^3 \cdot \text{ciclo}^{-1}$, equivalente a $1.049 \text{ kgDQO} \cdot \text{d}^{-1}$, resultando em um efluente com $220 \text{ kgDQO} \cdot \text{d}^{-1}$, com capacidade de produção total de metano de $3,5 \times 10^4 \text{ molCH}_4 \cdot \text{d}^{-1}$. Se a destinação do metano fosse somente para geração de energia elétrica em um motor com rendimento de 40 %, seriam gerados $9,4 \times 10^4 \text{ kWh} \cdot \text{mês}^{-1}$, quantidade equivalente ao consumo de energia de 575 habitantes, considerando a média brasileira de $163 \text{ kWh} \cdot \text{mês}^{-1}$. Outra alternativa seria de usar o metano produzido para substituir o uso de gás liquefeito de petróleo (GLP), gerando uma economia mensal de $^5\text{R\$}92.697,00$ para o laticínio.

Para fins de comparação, foi realizado a estimativa do potencial energético referente a codigestão de 25 % de soro de queijo e 75 % de glicerina em AnSBBR mesofílico com recirculação na fase líquida, com concentração de matéria orgânica de $5 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ (valor teórico). Considerando os dados obtidos por Lovato *et al.* (2019), foi estimado um potencial energético de 95 kW, enquanto que no reator termofílico foi de 167 kW, considerando a condição BA₅, representando uma estimativa 1,76 vezes superior ao mesofílico. Por outro lado, baseando-se nos dados reportados por Sousa *et al.* (2019), foi estimada uma recuperação energética de 166 kW, muito similar a obtida no presente trabalho.

Figura 5.23 - Fluxograma da codigestão de soro de queijo e vinhaça em AnSBBR termofílico

Fonte: Autora (2020).

⁵ No cálculo, foi considerado o valor de R\$65,00 referente ao botijão de 13kg de GLP (ANP, 2020).

5.1.8 Comparação com a literatura

Até o presente momento, não foram encontrados na literatura estudos da codigestão de soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar em reator termofílico. A Tabela 5.14 sumariza alguns trabalhos relacionados com a produção de metano a partir do tratamento de soro de queijo, de vinhaça de cana-de-açúcar e da codigestão destes substratos.

Analizando os trabalhos relacionados a codigestão de soro e vinhaça em AnSBBR mesofílico, Lovato *et al.* (2019) analisaram a influência da composição da água residuária, obtendo maiores valores de produtividade de metano ($1634 \text{ N-L}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) com a proporção de 50 % soro de queijo e 50 % vinhaça com COV_A de $6,2 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ em batelada alimentada. No presente trabalho, a codigestão foi realizada com maior proporção de vinhaça ($\text{S}_{25}:\text{V}_{75}$), apresentando um aumento de 27 % na produção de metano ($2082 \text{ N-L}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Este resultado também foi superior ao obtido por Sousa *et al.* (2019), cuja produtividade de metano foi de $1104 \text{ N-L}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ em AnSBBR mesofílico operando em batelada alimentada para a codigestão de 25 % soro e 75 % vinhaça. No entanto, estes autores relataram uma melhora no sistema conforme aumentada a COV_A , de 5,2 para $15,3 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ($1104 - 4667 \text{ N-L}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) alcançando uma produtividade de metano similar a obtida neste trabalho ($4609 \text{ N-L}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). No caso do estudo em condição mesofílica, a adição do soro de queijo garantiu um melhor desempenho do sistema, provavelmente, devido ao fornecimento de material facilmente biodegradável, compensando as menores velocidades das reações bioquímicas devido as temperaturas mais baixas (30°C).

Tabela 5.14 – Trabalhos da literatura para a produção de metano a partir da monodigestão da vinhaça e do soro e da codigestão de soro de queijo e vinhaça ou melaço e vinhaça

Reator	Substrato	T (°C)	t_c/HRT (h)	COV_A ($\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	ϵ_{DQO} (%)	PrV ($\text{N-L}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	Autor
AnSBBR	$\text{S}_{25}:\text{V}_{75}$	55	8	6,3	88	2.082	Este trabalho
				19,1	82	4.609	
				24,4	79	6.086	
AnSBBR	$\text{S}_{50}:\text{V}_{50}$	30	8	6,2	88	1.634	(Lovato <i>et al.</i> , 2019a)
AnSBBR	$\text{S}_{25}:\text{V}_{75}$	30	8	5,2	92	1.104	(Sousa <i>et al.</i> , 2019)
				15,3	89	4.667	
AnSBBR	Vinhaça	55	8	25,0	82	7.888	(Albuquerque <i>et al.</i> , 2019a)
AnSBBR	Soro	55	8	24,8	86	7.253	(Siqueira <i>et al.</i> , 2018)
UASB	Vinhaça	55	34	25,0	74	2.110	(Ferraz Júnior <i>et al.</i> , 2016)
ASTBR	Vinhaça fermentada	55	29,5	25,0	81	4.505	(Fuess <i>et al.</i> , 2017)
UASB					69	2.280	

S – soro de queijo; V – vinhaça; M – melaço; t_c – tempo de ciclo; TDH – tempo de detenção hidráulica

Comparando com a monodigestão de soro de queijo em AnSBBR termofílico, a codigestão não se mostrou vantajosa ao sistema, apresentando valores de produtividade de metano 16 % mais baixos em relação ao trabalho realizado por Siqueira *et al.* (2018). Os autores atingiram uma COV_A elevada ($24,8 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) e garantiram a produtividade de $7253 \text{ N-LCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. No entanto, a adição de vinhaça permitiu que a suplementação do afluente com bicarbonato fosse reduzida de 15 para $2 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ ($1 - 0,1 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$).

No caso da monodigestão de vinhaça em AnSBBR termofílico, a adição de soro de queijo atingiu uma produtividade de metano 23 % menor em relação ao trabalho de Albuquerque *et al.* (2019). Em contrapartida, os resultados da codigestão de soro e vinhaça foram muito superiores em relação à produção de metano se comparado com outras configurações de reator termofílico. No estudo de um UASB termofílico para o tratamento vinhaça, Ferraz Júnior *et al.* (2016) e Fuess *et al.* (2017) relataram uma produtividade de 2110 e $2280 \text{ N-LCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, respectivamente. Em relação a operação de um reator de leito estruturado, Fuess *et al.* (2017) obteve melhora no desempenho, atingindo $4505 \text{ N-LCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Em todos os casos, o desempenho do AnSBBR termofílico do presente trabalho foi cerca de 2,8 e 1,3 vezes maior.

Os estudos da literatura, principalmente, em relação à monodigestão de vinhaça e à codigestão do soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar em condição termofílica, demonstram a importância da escolha da configuração do reator, nos quais a utilização da biomassa imobilizada se mostrou mais eficiente para a produção de metano. Outro fator importante foi em relação ao tempo de operação necessário para se obter os resultados apresentados, podendo destacar os reatores AnSBBR, os quais foram operados com tempo de ciclo de apenas 8 horas e obtendo desempenho superior em comparação com os outros tipos de reatores.

Portanto, de forma resumida, este estudo demonstrou a viabilidade da codigestão de soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar em AnSBBR termofílico. A condição de 25 % soro e 75 % vinhaça, carga orgânica de $24,4 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, cuja operação em batelada alimentada a 55°C alcançou os melhores resultados em relação a produtividade de metano ($272 \text{ molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). O rendimento de metano foi de $14,1 \text{ mmolCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ e a eficiência de remoção de DQO foi de 79 %. O estudo da temperatura mostrou que a variação para 50°C prejudicou o desempenho do reator. O modelo cinético da rota metabólica mostrou que houve produção de metano em ambas as rotas acetoclástica e hidrogenotrófica. O potencial de recuperação de energia estimado foi de 130 kW, possibilitando a geração de $94 \text{ MWh} \cdot \text{mês}^{-1}$, equivalente ao consumo de 575 habitantes.

5.2 SUBPROJETO B: GLICERINA E SORO DE QUEIJO

Nesta seção foram apresentados os resultados das condições experimentais da codigestão de glicerina (G) e soro de queijo (S), buscando-se identificar a melhor condição operacional quanto a estabilidade do sistema, eficiência de remoção de matéria orgânica e produção de metano. O reator foi operado por 246 dias, dividindo as condições experimentais em: adaptação da biomassa; composição da água residuária; otimização do desempenho do reator por meio do aumento na COV_A; mudança na estratégia de alimentação; e variação da temperatura.

5.2.1 Adaptação da biomassa

A etapa de adaptação da biomassa durou 17 dias. Inicialmente a água residuária era composta somente por soro de queijo e suplementada com bicarbonato de sódio (relação 1 gNaHCO₃.gDQO⁻¹). O reator foi mantido em 35 °C e concentração de 1 gDQO.L⁻¹, elevando-se a cada dois dias a temperatura em 5 °C e a concentração de matéria orgânica em 1 gDQO.L⁻¹, até atingir 55 °C e 5 gDQO.L⁻¹. Nesta etapa, além de ativar a comunidade microbiana presente no lodo termofílico, foi necessário realizar uma adaptação desses organismos para o tipo de substrato utilizado, uma vez que o inóculo foi proveniente de um reator termofílico tratando vinhaça de cana-de-açúcar.

O reator começou a ser monitorado somente após o ajuste da temperatura para 45 °C, que corresponde faixa de transição da condição mesofílica para a termofílica. A elevação gradual da temperatura estimulou a atividade microbiana do sistema, em que o consumo da matéria orgânica aumentou de 40 % na temperatura de 45 °C (concentração de 3 gDQO.L⁻¹) para 73 % quando foi atingida a temperatura desejada de 55 °C (dia 10) e a concentração para 4 gDQO.L⁻¹, conforme mostrado na Figura 5.24. Nos demais dias foi realizado o aumento da matéria orgânica afluente até a concentração de 5 gDQO.L⁻¹ (dia 14), mantendo-se assim por mais 2 dias, chegando a remoção de 81 % para a DQO em amostra não filtrada e 85 % para amostra filtrada. É importante mencionar que essa diferença entre os resultados das amostras não filtrada e filtrada não foi significativa, indicando uma boa aderência da biomassa ao suporte inerte.

Durante a etapa de adaptação, o pH permaneceu próximo a 7,5, permanecendo na faixa ótima de 6,5 - 8,0 para reatores metanogênicos (Paulo *et al.*, 2003). A diminuição na concentração de ácidos voláteis totais corroborou com os resultados do consumo da matéria orgânica, indicando a adequação do reator para a biomassa metanogênica. Conforme ilustrado na Figura 5.24-c, durante o processo de aumento da temperatura e carga orgânica os valores de AVT foram próximos a 0,8 gHAc.L⁻¹ (até dia 10) e logo reduziram a 0,1 gHAc.L⁻¹ ao atingir

55 °C. Em relação a alcalinidade a bicarbonato (Figura 5.24-c), conforme o desempenho do reator era melhorado maior geração de alcalinidade a bicarbonato foi identificada (1,0 - 2,8 gCaCO₃.L⁻¹), por esse motivo nos últimos dois dias de operação do reator a suplementação do afluente com agente tamponante foi reduzida de 1,0 para 0,8 gNaHCO₃.gDQO⁻¹.

Figura 5.24 - Variação temporal dos parâmetros de (a) concentração de matéria orgânica afluente (Δ) e efluente (Ж), (b) pH afluente (-) e efluente (Ж) e (c) alcalinidade a bicarbonato (Δ - gCaCO₃.L⁻¹) e ácidos voláteis totais (● - gHAc.L⁻¹) durante a partida do reator para o Subprojeto B

Fonte: Autora (2020).

Esses resultados mostram que a estratégia de partida do reator adotada foi adequada, na qual a biomassa foi devidamente adaptada a temperatura de 55 °C, carga orgânica inicial de 5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e ao substrato de rápida degradação, permitindo que o reator apresentasse tendência de estabilidade. Dessa forma foi adicionado 25 % de glicerina (base de DQO) no afluente, iniciando o primeiro ensaio do estudo da composição da água residuária (Etapa I).

5.2.2 Etapa I – composição da água residuária

Nesta etapa foram implementadas diferentes composições de água residuária, sendo dividida em três condições experimentais, mantendo-se constantes a temperatura em 55 °C e a carga orgânica em 5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (valor teórico – 5 gDQO.L⁻¹). A cada 21 dias (63 ciclos) eram adicionados 25 % de glicerina na composição do afluente até se obter uma composição de 75 % glicerina e 25 % soro de queijo. Para facilitar o entendimento, as condições foram denominadas pela letra correspondente ao substrato (G – glicerina; S – soro de queijo), seguido por um valor que corresponde a porcentagem do respectivo substrato, usando como base os valores de DQO. Para exemplificar, a condição G₂₅:S₇₅ foi definida por 1,25 gDQO.L⁻¹ (25 %) de glicerina e 3,75 gDQO.L⁻¹ (75 %) de soro de queijo. A Tabela 5.15 sumariza os valores médios referente ao monitoramento e a Tabela 5.16 apresenta os indicadores de desempenho calculados para as condições experimentais da Etapa I.

Tabela 5.15 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa I – composição da água residuária do Subprojeto B

Parâmetro	G ₂₅ :S ₇₅	G ₅₀ :S ₅₀	G ₇₅ :S ₂₅
C _{MOAFL} (gDQO.L ⁻¹)	5,05±0,10 (8)	5,12±0,22 (7)	5,04±0,18 (6)
ε _{MOT} (%)	93,5±0,5 (5)	93,0±0,8 (5)	96,7±0,4 (6)
ε _{MOF} (%)	95,4±0,2 (5)	94,5±0,6 (5)	97,4±0,36 (6)
C _{CAFL} (gCarboidrato.L ⁻¹)	3,11±0,36 (8)	2,25±0,14 (7)	1,01±0,02 (6)
ε _{CT} (%)	99,0±0,1 (5)	99,0±0,1 (5)	97,7±0,9 (6)
ε _{CF} (%)	99,3±0,1 (5)	99,3±0,1 (5)	98,1±0,8 (6)
C _{GAFL} (gGlicerina.L ⁻¹)	1,05±0,05 (5)	1,99±0,15 (7)	3,03±0,18 (6)
ε _{GT} (%)	99,8±0,1 (5)	99,8±0,1 (5)	99,9±0,1 (6)
pH _{AFL} (u)	8,1±0,1 (8)	8,1±0,1 (7)	8,2±0,1 (13)
pH _{EFL} (u)	7,2±0,2 (5)	7,2±0,3 (5)	6,9±0,1 (6)
AVT _{AFL} (gHAc.L ⁻¹)	0,11±0,01 (8)	0,09±0,01 (7)	0,05±0,01 (6)
AVT _{EFL} (gHAc.L ⁻¹)	0,09±0,01 (5)	0,10±0,01 (5)	0,02±0,01 (6)
AB _{AFL} (gCaCO ₃ .L ⁻¹)	0,61±0,01 (8)	0,60±0,01 (7)	0,92±0,10 (6)
AB _{EFL} (gCaCO ₃ .L ⁻¹)	0,73±0,03 (5)	0,62±0,03 (5)	0,90±0,07 (6)
HAc _{EFL} (mg.L ⁻¹)	93	85	85
HPr _{EFL} (mg.L ⁻¹)	46	41	37
HBu _{EFL} (mg.L ⁻¹)	19	19	19
HVa _{EFL} (mg.L ⁻¹)	10	9	12
ST _{AFL} (g.L ⁻¹)	3,27±0,16 (3)	3,50±0,26 (4)	2,63±0,12 (3)
ST _{EFL} (g.L ⁻¹)	1,35±0,19 (3)	1,22±0,05 (3)	1,60±0,12 (2)
SVT _{AFL} (g.L ⁻¹)	2,48±0,16 (3)	2,80±0,25 (4)	1,73±0,20 (3)
SVT _{EFL} (g.L ⁻¹)	0,57±0,08 (3)	0,54±0,02 (3)	0,63±0,01 (2)
SST _{AFL} (g.L ⁻¹)	0,07±0,01 (3)	0,08±0,01 (4)	0,04±0,01 (3)
SST _{EFL} (g.L ⁻¹)	0,13±0,01 (3)	0,10±0,03 (3)	0,04±0,02 (2)
SSV _{AFL} (g.L ⁻¹)	0,08±0,01 (3)	0,07±0,01 (4)	0,04±0,00 (3)
SSV _{EFL} (g.L ⁻¹)	0,12±0,01 (3)	0,07±0,01 (3)	0,04±0,02 (2)
V _{CH4} (N-L _{CH4} .ciclo ⁻¹)	1,42±0,01 (5)	1,45±0,01 (5)	1,57±0,01 (6)
X _{CH4} (%)	72	72	72

A margem de erro representa o desvio padrão entre as amostras; O valor entre parênteses representa o número de amostras utilizadas no cálculo dos valores médios; As concentrações dos ácidos acético, propiônico, butírico e valérico no afluente foram abaixo do limite mínimo detectável

Analizando a Figura 5.25, é possível notar que a adição da glicerina na composição afluente resultou na diminuição na concentração de ácidos voláteis, criando um ambiente mais adequado à comunidade metanogênica. Além disso, a concentração de AVT afluente foi gradualmente diminuída (0,11 – 0,05 gHAc.L⁻¹, Figura 5.25-b) e consequentemente, o ensaio com maior quantidade de glicerina (G₇₅:S₂₅) apresentou redução de, aproximadamente, 78 % na concentração de AVT efluente (0,09 para 0,02 gHAc.L⁻¹). A geração de alcalinidade a bicarbonato durante o processo de degradação da matéria orgânica foi suficiente para evitar a acidificação do meio reacional, apresentando concentrações no efluente próximas a do afluente, conforme observado na Figura 5.25-a. Esse comportamento permitiu que a suplementação com o alcalinizante fosse reduzida de 0,8 para 0,4 gNaHCO₃.gDQO⁻¹, ainda assim o pH efluente foi

próximo de 7,0 em todas as condições, permanecendo dentro da faixa ótima à atividade matenogênica apontada na literatura como sendo 6,8 a 7,2 (Kim *et al.*, 2002). Vale ressaltar que o volume residual mantido no reator contribuiu com a capacidade tamponante do sistema.

Figura 5.25 - Variação temporal das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente ($\blacktriangle$) e efluente ($\blacklozenge$) e suplementação de bicarbonato (--) e (b) valor do pH afluente (---) e efluente ($\times$) e concentrações de ácidos voláteis no afluente ($\blacktriangle$) e efluente ($\blacklozenge$) obtidas na Etapa I do Subprojeto B

Fonte: Autora (2020).

Dessa forma, pode-se dizer que a glicerina favoreceu a estabilidade do sistema promovendo vantagens em relação ao consumo de AVT, geração de AB e menor suplementação do afluente com bicarbonato ($0,4 \text{ gNaHCO}_3.\text{gDQO}^{-1}$), visto que o soro de queijo requer elevadas quantidades de alcalinizante por se tratar de um substrato de rápida degradação e com baixos componentes de alcalinidade, podendo comprometer o sistema anaeróbio devido ao acúmulo de ácidos no reator. Siqueira *et al.* (2018) ajustou a suplementação para $0,5 \text{ gNaHCO}_3.\text{gDQO}^{-1}$ em AnSBBR termofílico e Lovato *et al.* (2016) manteve a relação em $0,7 \text{ gNaHCO}_3.\text{gDQO}^{-1}$ na codigestão de soro e glicerina em AnSBBR mesofílico.

Em relação a matéria orgânica, a Figura 5.26 traz a variação na concentração de (a) DQO, (b) Carboidratos e Glicerina e a Tabela 5.15 sumariza os valores médios obtidos ao longo desta etapa. A remoção de DQO total e solúvel apresentou um ligeiro crescimento, de 93,5 % ($G_{25}:S_{75}$) para 96,7 % ($G_{75}:S_{25}$), sendo que para os parâmetros de carboidratos e glicerina a remoção se manteve acima de 98,1 % e 99,8 %, respectivamente. Em relação as amostras não filtradas e filtradas a diferença nos valores foi insignificante, indicando que não houve

desprendimento da biomassa e que o meio reacional estava adequado a atividade microbiana. Diante do exposto, ficou evidente que o consumo da matéria orgânica foi pouco influenciados pela mudança na composição do afluente e, assim como na análise do AVT, a adição da glicerina favoreceu, principalmente, a remoção da DQO.

Figura 5.26 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medida como (a) DQO para as amostras do afluente ($\blacktriangle$), do efluente não filtrado ($\blacklozenge$) e filtrado ($\bullet$) e (b) Carboidratos para as amostras do afluente ($\blacktriangle$) e do efluente não filtrado ($\blacklozenge$) e glicerina afluente ($\triangle$) e efluente não filtrado ($\bullet$) obtidas ao longo da Etapa I do Subprojeto B

Fonte: Autora (2020).

Outro aspecto relevante sobre a operação de reatores com biomassa imobilizada é em relação a quantidade de sólidos no reator. Analisando a concentração de sólidos (Tabela 5.15) nota-se uma estabilidade em relação a remoção de sólidos, principalmente em relação a fração de SVT e SSV que apresentou aumento de 7 % (0,57 – 0,63 g.L⁻¹) e redução de 77 % (0,12 – 0,04 g.L⁻¹). Neste caso, a elevada capacidade de retenção de sólidos é demonstrada pela baixa concentração de sólidos no efluente, sugerindo que não houve desprendimento da biomassa imobilizada e que a quantidade de sólidos no meio reacional não prejudicou o desempenho do sistema. De fato, a quantidade estimada de biomassa no interior do reator (M_{SVT}) apresentada na Tabela 5.16 mostra que o comportamento foi decrescente no decorrer de cada condição experimental (38,9 – 31,7 g), porém a perda não foi significativa a ponto de comprometer o desempenho do reator.

Com relação à produção de metano, os resultados dos indicadores de desempenho apresentados na Tabela 5.16 corroboram com o desempenho previamente discutido, também indicando que a condição com 75 % de glicerina (G₇₅:S₂₅) apresentou ligeira vantagem em relação as demais, conforme mostrado na Figura 5.27. Ainda que a diferença seja de 7 % na produtividade de metano ($66 - 72 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$), pode-se dizer que a composição do afluente exerceu pouca influência neste parâmetro. Inclusive a qualidade do biogás permaneceu constante, apresentando proporção de metano em 72 % (Figura 5.27-b). Dessa forma, a adição da glicerina favoreceu a produção de biogás por ciclo em, aproximadamente, 10,6 % ($1,42 \text{ para } 1,57 \text{ N-CH}_4 \cdot \text{ciclo}^{-1}$). Isso pode ser relacionado com a maior quantidade de carbono disponível para ser usado como substrato pelas comunidade microbiana. Em relação ao rendimento de metano por DQO removida ($Y_{\text{DQO-REM}}$) o comportamento foi o mesmo, com discreta melhora conforme foi adicionada glicerina no reator, variando de 13,3 para 13,9 $\text{mmol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gDQO}^{-1}$.

Estes resultados foram contrários aos obtidos na codigestão de glicerina e soro de queijo em AnSBBR mesofílico. Lovato *et al.* (2016) relataram que a adição de 75 % glicerina resultou em uma queda de aproximadamente 23 % na produtividade de metano. Em outro estudo, Lovato *et al.* (2017) verificaram que a adição da glicerina pouco influenciou no desempenho do reator, variando em 2 % a produtividade de metano, sendo esse comportamento similar ao obtido no presente trabalho.

Figura 5.27 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa I do Subprojeto B. Sendo: CH₄ (♦) e CO₂ (▲)

Fonte: Autora (2020).

Tabela 5.16 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa I – composição do afluente do Subprojeto B

Parâmetro	$G_{25}:S_{75}$	$G_{50}:S_{50}$	$G_{75}:S_{25}$
COV_A (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	5,3	5,3	5,4
COV_R (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	4,9	5,0	5,2
COE_A (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4	0,4	0,5
COE_R (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4	0,4	0,5
M_{SVT} (g)	38,9	37,9	31,7
C_X (g.L ⁻¹)	13,5	13,2	10,9
C_X' (g.suporte ⁻¹)	0,9	0,9	1,0
PrM (mol _{CH4} .m ⁻³ .d ⁻¹)	66	67	72
$PrME$ (mol _{CH4} .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	4,9	5,1	6,6
Y_{DQO-AD} (mmol _{CH4} .gDQO ⁻¹)	12,5	12,5	13,5
$Y_{DQO-REM}$ (mmol _{CH4} .gDQO ⁻¹)	13,3	13,5	13,9

Nos perfis, foram colhidas amostras em intervalos de tempo de 30 min até 2 horas de ciclo, de hora em hora até 5 horas e depois outra amostra a 8 h de ciclo. Após a alimentação, a concentração de matéria orgânica foi diluída no líquido residual que permanece no reator, por isso as concentrações no ponto 0 h foram de 1,70, 1,74 e 1,75 gDQO.L⁻¹, de 0,93, 0,51 e 0,34 gCarboidrato.L⁻¹ e de 0,51, 0,78 e 0,91 gGlicerina.L⁻¹ para as condições de $G_{25}:S_{75}$, $G_{50}:S_{50}$ e $G_{75}:S_{25}$, respectivamente (dados não apresentados).

O modelo cinético ajustado e o perfil do consumo de substrato (C_S), produção e consumo de compostos intermediários (C_{CI}) e produção de metano (C_M) estão apresentados na Figura 5.28, cujo modelo foi representado pelas linhas e os dados experimentais pelos marcadores. Enquanto que a Tabela 5.17 traz os parâmetros cinéticos obtidos no modelo da rota metabólica. Vale destacar que foi considerado como substrato somente as concentrações de carboidrato e glicerina, apresentadas em mmol.L⁻¹.

Tabela 5.17 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa I – composição do afluente do Subprojeto B

Fase	Parâmetro (h ⁻¹)	$G_{25}:S_{75}$	$G_{50}:S_{50}$	$G_{75}:S_{25}$
Hidrólise e Acidogênese	k'_{IS}	2,01	0,84	0,62
	k_{1HAc}	1,21	0,65	0,22
	k_{2HPr}	0,39	0,19	0,14
	k_{3HBu}	0,09	0,05	0,04
	k_{4HVa}	0,29	0,02	0,02
Acetogênese	k_{5HAc}	0,22	0,07	0,09
	k_{6HPr}	0,08	0,05	0,02
	k_{7HBu}	0,04	0,06	0,06
Metanogênese	k_{8M}	0,29	0,25	0,07
	k_{9M}	1,70	0,92	0,96

Figura 5.28 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C_S), concentração dos compostos intermediários (C_{CI}) e concentração de metano (C_M) ao longo do ciclo para as condições (a) $G_{25}:S_{75}$, (b) $G_{50}:S_{50}$ e (c) $G_{75}:S_{25}$

Fonte: Autora (2020)

Os valores dos parâmetros cinéticos do consumo do substrato (k'_{1S}) demonstraram que a velocidade de reação diminuiu devido a adição da glicerina no meio, de 2,01 ($G_{25}:S_{75}$) para 0,62 h^{-1} ($G_{75}:S_{25}$). Uma justificativa para a diminuição na velocidade de reação é devido ao processo de adaptação da biomassa à mudança na composição do afluente, sendo que na condição $G_{50}:S_{50}$ houve uma redução brusca na velocidade de reação do consumo do substrato em relação a condição anterior (2,01 para 0,84 h^{-1}), porém a estabilidade do reator e a produção de metano não foram significativamente afetadas. Em relação aos carboidratos, 99 % foram consumidos em até 1 hora de ciclo nas condições $G_{25}:S_{75}$ e $G_{50}:S_{50}$, enquanto que na condição $G_{75}:S_{25}$ o consumo foi de 83 %, chegando no final do ciclo a remoção de 99 % em todas as condições. Em relação a glicerina, considerando esse mesmo intervalo de tempo, a eficiência de remoção foi de 84 %, 78% e 83 %, respectivamente, atingindo eficiência acima de 99 % no final do ciclo.

A velocidade de degradação do substrato nas condições com maior quantidade de soro de queijo ($G_{25}:S_{75}$ e $G_{50}:S_{50}$), resultou em uma rápida acidificação do meio e na consequente queda do pH para valores abaixo de 6,8 em até 2 horas de ciclo (dados não apresentados). Este comportamento foi relacionado com a quantidade de ácido acético e de hidrogênio presente no

meio reacional, uma vez que a velocidade de consumo desses compostos pelos microrganismos metanogênicos não acompanhou as respectivas velocidades de formação. No decorrer do ciclo, as condições do reator favoreceram a geração de alcalinidade, resultando no aumento gradual do pH, que se manteve acima de 7,0 no final do ciclo. Em relação aos compostos intermediários, em todos os casos o HAc foi o composto predominante, seguido pelo HPr. É interessante destacar que na condição $G_{75}:S_{25}$, a menor concentração de HAc esteve associada a redução da velocidade de sua formação (k_{1HAc} e k_{5HAc}), provavelmente devido à menor proporção de soro de queijo no afluente e ao aumento da atividade metanogênica.

Portanto, baseando-se nos resultados do monitoramento e dos indicadores de desempenho, a condição com 75 % de glicerina e 25 % de soro de queijo ($G_{75}:S_{25}$) demonstrou um melhor desempenho em relação a estabilidade e produção de metano, visto um aumento de 10 % no metano gerado, favorecendo, ainda, a redução dos AVT. Este resultado foi bastante interessante, pois a adição de 75 % de glicerina (base de DQO) corresponde a, apenas, 12 % em volume que deve ser adicionado ao soro, o que torna viável seu armazenamento na própria indústria de produção de queijo. Além disso, a glicerina é um composto estável, cujas propriedades físicas e químicas sofrem pouca alteração quando condicionados em ambiente adequado.

5.2.3 Etapa II – Otimização

Nesta etapa foi realizada a otimização do reator considerando o aumento da carga orgânica (5, 10, 15 e 20 $\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) através da concentração do afluente de 5 $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ para 20 $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ (valor teórico). O reator foi operado por 83 dias (249 ciclos) considerando os períodos de aumento da concentração (5-10; 10-15; e, 15-20 $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$) que totalizaram 11 dias, mantendo-se constantes a temperatura em 55 °C e a composição afluente em 75 % glicerina e 25 % soro de queijo. Os ensaios foram divididos em quatro condições operacionais, em que a última condição da etapa anterior ($G_{75}:S_{25}$) equivale a primeira condição desta etapa (B_5). Para facilitar a distinção das condições implementadas, foi denominado B como a estratégia de alimentação em bateladas sequenciais, seguido do número correspondente a carga orgânica teórica. Por exemplo, a condição B_5 foi operada em bateladas sequenciais e COV_A de 5 $\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (5 $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$). A Tabela 5.18 sumariza os valores médios referentes ao monitoramento e a Tabela 5.19 apresenta os indicadores de desempenho calculados para as condições experimentais do aumento da carga orgânica.

Tabela 5.18 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa II – otimização do Subprojeto B

Parâmetro	B ₅ *	B ₁₀	B ₁₅	B ₂₀
C _{MOAFL} (gDQO.L ⁻¹)	5,04±0,18 (6)	10,0±0,15 (7)	14,9±0,21 (9)	19,9±0,24 (9)
ε _{MOT} (%)	96,7±0,4 (6)	87,4±0,7 (6)	71,7±1,1 (6)	63,4±0,9 (6)
ε _{MOF} (%)	97,4±0 (36)	88,3±0,6 (6)	73,0±1,0 (6)	64,2±0,6 (6)
C _{CAFL} (gCarboidrato.L ⁻¹)	1,01±0,02 (6)	2,04±0,08 (7)	3,12±0,15 (9)	4,13±0,19 (9)
ε _{CT} (%)	97,7±0,9 (6)	98,1±0,3 (6)	95,6±1,0 (6)	96,4±0,5 (6)
ε _{CF} (%)	98,1±0,8 (6)	98,8±0,1 (6)	97,1±0,3 (6)	97,6±0,5 (6)
C _{GAFL} (gGlicerina.L ⁻¹)	3,03±0,18 (6)	5,25±0,22 (7)	7,62±0,48 (9)	10,4±0,90 (9)
ε _{GT} (%)	99,9±0,1 (6)	99,8±0,1 (6)	99,8±0,1 (6)	99,9±0,1 (6)
pH _{AFL} (u)	8,2±0,1 (13)	8,3±0,1 (7)	8,3±0,1 (9)	8,4±0,1 (9)
pH _{EFL} (u)	6,9±0,1 (6)	7,4±0,1 (6)	7,5±0,1 (6)	7,5±0,1 (6)
AVT _{AFL} (gHAc.L ⁻¹)	0,05±0,00 (6)	0,09±0,01 (7)	0,13±0,01 (9)	0,16±0,02 (9)
AVT _{EFL} (gHAc.L ⁻¹)	0,02±0,00 (6)	0,71±0,07 (6)	2,75±0,26 (6)	5,56±0,14 (6)
AB _{AFL} (gCaCO ₃ .L ⁻¹)	0,92±0,10 (6)	2,35±0,01 (7)	4,84±0,40 (9)	6,70±0,48 (9)
AB _{EFL} (gCaCO ₃ .L ⁻¹)	0,90±0,07 (6)	1,84±0,07 (6)	2,42±0,21 (6)	2,00±0,12 (6)
HAc _{EFL} (mg.L ⁻¹)	85	382	1307	2293
HPr _{EFL} (mg.L ⁻¹)	37	235	644	1001
HBu _{EFL} (mg.L ⁻¹)	19	77	358	601
HVa _{EFL} (mg.L ⁻¹)	12	39	145	215
ST _{AFL} (g.L ⁻¹)	2,63±0,12 (3)	8,68±0,74 (3)	15,2±0,25 (3)	21,2±1,27 (4)
ST _{EFL} (g.L ⁻¹)	1,60±0,12 (2)	3,53±0,02 (2)	8,19±0,05 (3)	10,98±0,79 (4)
SVT _{AFL} (g.L ⁻¹)	1,73±0,20 (3)	5,96±0,75 (3)	9,01±0,25 (3)	13,20±0,68 (4)
SVT _{EFL} (g.L ⁻¹)	0,63±0,01 (2)	0,91±0,03 (2)	2,31±0,06 (3)	3,53±0,22 (4)
SST _{AFL} (g.L ⁻¹)	0,04±0,01 (3)	0,07±0,02 (3)	0,12±0,01 (3)	0,16±0,02 (4)
SST _{EFL} (g.L ⁻¹)	0,04±0,02 (2)	0,11±0,01 (2)	0,19±0,01 (3)	0,21±0,02 (4)
SSV _{AFL} (g.L ⁻¹)	0,04±0,00 (3)	0,05±0,01 (3)	0,09±0,01 (3)	0,12±0,01 (4)
SSV _{EFL} (g.L ⁻¹)	0,04±0,02 (2)	0,09±0,01 (2)	0,14±0,01 (3)	0,17±0,02 (4)
V _{CH4} (N-L _{CH4} .ciclo ⁻¹)	1,57±0,01 (6)	3,05±0,01 (6)	3,89±0,02 (6)	4,85±0,04 (6)
X _{CH4} (%)	72	69	63	63

A margem de erro representa o desvio padrão entre as amostras; O valor entre parênteses representa o número de amostras utilizadas no cálculo dos valores médios; As concentrações dos ácidos acético, propiônico, butírico e valérico no afluente e etanol afluente e efluente foram abaixo do limite mínimo detectável; *equivale a condição G₇₅:S₂₅ da etapa anterior

Baseando-se nos parâmetros de pH, AB e AVT apresentados na Figura 5.29 e na Tabela 5.18, a implementação de sucessivos incrementos na carga orgânica não afetou a estabilidade operacional do sistema. No entanto, devido à rápida biodegradabilidade do substrato, o aumento da COV_A implicou em uma diferença expressiva na concentração dos ácidos voláteis totais, de 0,02 (B₅) para 5,56 gHAc.L⁻¹ (B₂₀). Normalmente, a dificuldade no consumo dos ácidos podem criar um ambiente desfavorável para a atividade metanogênica. Por esta razão, e para evitar a queda do pH para valores fora da faixa de 6,8 – 7,2, considerada ideal para a comunidade metanogênica (Speece, 1983), optou-se por aumentar a suplementação de bicarbonato de 0,2 para 0,4 gNaHCO₃.gDQO⁻¹. Desta forma, o pH se manteve em 6,9 na condição B₅, e próximo de 7,4 - 7,5 nas demais condições (Figura 5.29-a). Além da suplementação do afluente, a

geração de alcalinidade proveniente do próprio processo de degradação da matéria orgânica e geração de metano, também contribuiu para manter o valor do pH dentro da faixa ótima indicada para sistemas anaeróbios. Em relação aos ácidos voláteis totais, o aumento sucessivo da carga orgânica implicou em uma maior concentração de AVT no efluente, conforme apresentado na Figura 5.29-b.

Figura 5.29 - Variação temporal das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente (▲) e efluente (◆) e suplementação de bicarbonato de sódio (--) e (b) valor do pH afluente (—) e efluente (Ж) e concentrações de ácidos voláteis no afluente (▲) e efluente (◆) obtidas ao longo da Etapa II do Subprojeto B

[Nota: “↑” representa o período destinado ao ajuste da carga orgânica para os valores pré-definidos.] Fonte: Autora (2020).

De fato, analisando a variação da matéria orgânica apresentada na Figura 5.30 e dos dados apresentados na Tabela 5.18 foi possível notar que o aumento da COV_A afetou negativamente a eficiência de remoção de DQO do sistema, cujos valores foram reduzidos de 96,7 % ($5,4 \text{ kgDQOm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ - B_5) para 63,4 % ($21,5 \text{ kgDQOm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ - B_{20}). Este comportamento está diretamente atrelado à redução no consumo de AVT, o que ocasionou o acúmulo desses ácidos no efluente, visto que em relação a matéria orgânica medida como carboidratos e glicerina, a eficiência de remoção manteve-se acima de 95,6 % e 99,8 % em todas as condições, respectivamente. É válido destacar que a diferença entre as amostras totais e filtradas foi insignificante em todas as condições, ou seja, as elevadas cargas orgânicas impostas não causaram prejuízos ao processo de imobilização da biomassa.

Outro parâmetro que corroborou com esses resultados foram as concentrações de sólidos, analisando dados apresentados na Tabela 5.18, nota-se uma estabilidade em relação a remoção de sólidos, principalmente em relação a fração volátil total (SVT) que, embora apresentou concentração crescente devido a maior quantidade de sólidos no afluente conforme aumentada a COV_A , apresentou um aumento 9 % na remoção dessa fração de sólidos (64 – 73 %).

Figura 5.30 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medida como (a) DQO para as amostras afluente ($\blacktriangle$), efluente total ($\blacklozenge$) e solúvel ($\bullet$) e (b) Carboidratos afluente ($\blacktriangle$) e efluente total ($\blacklozenge$) e glicerina afluente ($\triangle$) e efluente total ($\bullet$) obtidas ao longo da Etapa II do Subprojeto B

[Nota: “↑” representa o período destinado ao ajuste da carga orgânica para os valores pré-definidos.] Fonte: Autora (2020).

Com relação ao volume de metano gerado por ciclo, os resultados obtidos indicaram uma relação direta entre a carga orgânica e a produção de metano, na qual o maior valor foi obtido na condição B₂₀ (Tabela 5.18), representando um aumento de 309 % na quantidade de metano gerado por ciclo ao comparar a condição B₅ e B₂₀ (1,59 para 4,85 N-L_{CH4}.ciclo⁻¹). Por outro lado, conforme apresentado na Figura 5.31-b, a composição do biogás foi afetada negativamente, com redução na proporção de metano de 72 (B₅) para 63 % (B₁₅ e B₂₀). Essa variação pode ser atrelada a uma condição do meio reacional menos favorável à comunidade metanogênica, atribuída a elevada concentração de AVT (Tabela 5.18). Outro fator a ser considerado foi o tempo de ciclo adotado, podendo ser inferior ao intervalo de tempo necessário para que o excedente de ácido acético presente no meio reacional fosse consumido.

De qualquer forma, a elevação da COV_A favoreceu a produtividade de metano (Figura 5.31-a), resultando em um aumento gradual neste parâmetro, atingindo em um valor máximo de $228 \text{ mol}_{CH_4} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ na condição B_{20} ($21,5 \text{ kgDQO} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ - Tabela 5.19) e um rendimento de metano gerado por DQO consumida ($Y_{DQO-REM}$) próximo ao valor teórico de $15,6 \text{ mmol}_{CH_4} \cdot gDQO^{-1}$.

Tabela 5.19 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa II – otimização do Subprojeto B

Parâmetro		B_{5^*}	B_{10}	B_{15}	B_{20}
COV_A	$(\text{kgDQO} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1})$	5,4	10,5	15,4	21,5
COV_R	$(\text{kgDQO} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1})$	5,2	9,3	11,8	13,8
COE_A	$(gDQO \cdot gSVT^{-1} \cdot d^{-1})$	0,5	0,8	1,5	1,0
COE_R	$(gDQO \cdot gSVT^{-1} \cdot d^{-1})$	0,5	0,7	1,1	0,6
M_{SVT}	(g)	31,7	39,1	29,1	61,7
C_X	$(g \cdot L^{-1})$	10,9	13,5	10,1	21,8
$C_{X'}$	$(g \cdot \text{suporte}^{-1})$	1,0	1,2	0,8	1,9
PrM	$(\text{mol}_{CH_4} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1})$	72	142	181	228
PrME	$(\text{mol}_{CH_4} \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot d^{-1})$	6,6	10,5	17,9	10,5
Y_{DQO-AD}	$(\text{mmol}_{CH_4} \cdot gDQO^{-1})$	13,5	13,5	11,8	10,6
$Y_{DQO-REM}$	$(\text{mmol}_{CH_4} \cdot gDQO^{-1})$	13,9	15,3	15,6	15,6

Figura 5.31 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa II do Subprojeto B. Sendo: CH_4 (◆) e CO_2 (▲)

[Nota: “↑” representa o período destinado ao ajuste da carga orgânica para os valores pré-definidos.] Fonte: Autora (2020).

O desempenho obtido nesta etapa foi bastante promissor, visto a complexidade em trabalhar com a glicerina em reatores anaeróbios termofílicos, conforme discutido anteriormente (pág. 45). Astals *et al.* (2013) observaram que a adição de 4 % de glicerina (v/v) em um CSTR semi-contínuo tratando esterco de porco resultou em queda na produção de biogás, sendo necessário reduzir a quantidade de glicerina para 3 %, o que gerou um aumento de 80 % na produção específica de biogás. Zucoloto *et al.* (2019) operaram um AnSBBR para o tratamento de glicerina, cujo aumento da COV_A de 2,3 para 6,5 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ resultou em acúmulo de AVT no efluente, representando uma concentração cerca de 8,7 vezes maior na condição com maior COV_A , sendo que o HPr apresentou concentração dentro da faixa potencialmente inibidora para a comunidade metanogênica. Independentemente, a produtividade de metano acompanhou o aumento da COV_A . No presente trabalho, a codigestão com soro de queijo permitiu que o reator fosse operado com COV_A de 21,5 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, sendo a quantidade de glicerina equivalente a 16,1 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, valor muito superior ao trabalho mencionado. No caso do tratamento de soro de queijo em AnSBBR termofílico, Siqueira *et al.* (2018) relataram maior produtividade de metano conforme aumentada a COV_A até um limite de 24,7 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ (324 $mol_{CH_4}.m^{-3}.d^{-1}$). Ao operar com COV_A de 25,4 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ os autores relataram queda de 7 % na produtividade de metano e de 17 % na remoção da DQO.

Retomando a discussão sobre as condições experimentais impostas, ao final de cada uma delas, foi obtido um perfil ao longo do ciclo, cujas amostras foram colhidas em intervalos de tempo de 30 min, até 2 horas de ciclo, de hora em hora até 5 horas e depois a 8 h de ciclo. Após a alimentação do reator, a concentração de matéria orgânica foi diluída no líquido residual que permanece no reator, sendo assim, as concentrações no ponto 0 h para as condições de B_5 (5,4 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$), B_{10} (10,5 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$), B_{15} (15,4 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$) e B_{20} (21,5 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$) foram de, respectivamente, 1,75, 4,04, 7,44 e 11,02 $gDQO.L^{-1}$, 0,34, 0,49, 0,99 e 1,38 $gCarboidrato.L^{-1}$ e 0,91, 1,28, 2,10 e 3,48 $gGlicerina.L^{-1}$ (dados não apresentados).

O modelo cinético ajustado e o perfil do consumo de substrato (C_s), produção/consumo de compostos intermediários (C_{Ci}) e produção de metano (C_M) estão apresentados na Figura 5.32, em que o modelo é representado pelas linhas e os dados experimentais pelos marcadores, enquanto que a Tabela 5.20 traz os parâmetros cinéticos obtidos no modelo da rota metabólica. Vale destacar que foi considerado como substrato somente as concentrações de carboidrato e glicerina, apresentadas em $mmol.L^{-1}$.

Figura 5.32 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente as concentrações de substrato (C_S), dos compostos intermediários (C_{CI}) e de metano (C_M) ao longo do ciclo para as condições (a) B₅, (b) B₁₀, (c) B₁₅ e (d) B₂₀

Fonte: Autora (2020).

Tabela 5.20 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa II – otimização do Subprojeto B

Fase	Parâmetro (h^{-1})	B ₅ *	B ₁₀	B ₁₅	B ₂₀
Hidrólise e Acidogênese	k'_{1S}	0,62	0,34	0,32	0,55
	k_{1HAc}	0,22	0,22	0,29	0,37
	k_{2HPr}	0,14	0,12	0,15	0,13
	k_{3HBu}	0,04	0,09	0,09	0,11
	k_{4HVa}	0,02	0,03	0,02	0,03
Acetogênese	k_{5HAc}	0,09	0,19	0,24	0,11
	k_{6HPr}	0,02	0,06	0,06	0,08
	k_{7HBu}	0,06	0,04	0,08	0,08
Metanogênese	k_{8M}	0,07	0,20	0,13	0,27
	k_{9M}	0,96	0,82	0,62	0,00

Analisando o perfil ao longo do ciclo, o aumento da COV_A proveu maiores quantidades de matéria orgânica para o meio, requerendo maior intervalo de tempo para atingir elevada eficiência de remoção. As frações facilmente biodegradáveis apresentaram elevada remoção em até 3 horas de ciclo, cerca de 90 % dos carboidratos e 87 % da glicerina foram convertidos a ácidos orgânicos, atingindo eficiências acima de 96 % e 99 % no final do ciclo, respectivamente. O pico da quantidade de ácidos intermediários nesse período de tempo pode ser visto na Figura 5.32-b e na visto na Tabela 5.20, cujo valores do parâmetro cinéticos referente a conversão do substrato para ácido acético (k_{1HAc}) foram maiores, em comparação com os outros ácidos (k_{2HPr} , k_{3HBU} e k_{4HVA}), com destaque para as condições B₁₅ e B₂₀ que apresentaram concentrações crescentes dos compostos intermediários. Consequentemente, durante esse intervalo de tempo observou-se uma queda no valor do pH (valor mínimo atingido de 6,8), sendo que, no decorrer do ciclo, os valores foram reestabelecidos, permanecendo acima de 7,0.

Em relação aos compostos intermediários (C_{CI}), para todos os casos, o ácido acético foi o composto predominante, seguido pelo ácido propiônico em menores concentrações. Em condições termofílicas, o acúmulo de ácido propiônico se torna crítica devido à dificuldade da sua conversão em outros compostos intermediários, pois requer baixa pressão parcial de H_2 . Neste caso, o HPr na condição B₂₀ apresentou concentração de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, valor dentro da faixa considerada inibitória ($1\text{-}2 \text{ g.L}^{-1}$) para a comunidade metanogênica (Wijekoon *et al.*, 2011).

É válido mencionar que na condição B₂₀, a maior disponibilidade de HAc favoreceu a atividade metanogênica pelas arqueias metanogênicas, isso pode ser notado pelo parâmetro cinético associado a conversão do HAc a metano (k_{8M}) que apresentou maior velocidade de reação. De fato, houve uma maior produção de metano nessa condição, analisando o intervalo de 3 horas (Figura 5.32), a concentração de metano produzido foi de $38,1 \text{ mmol.L}^{-1}$, valor que representa um acréscimo de 32 % se comparado com a condição anterior, sendo que a produção por ciclo foi de aproximadamente $76,1 \text{ mmol.L}^{-1}$. Em relação a rota metanogênica hidrogenotrófia (k_{9M}), nota-se uma tendência decrescente na velocidade de reação conforme aumentada a COV_A . Na condição B₂₀ o valor calculado foi $0,00 \text{ h}^{-1}$, o que não significa a ausência dessa rota para a produção de metano, mas indica que a velocidade de reação via comunidade hidrogenotrófica foi afetada, provavelmente pelo aumento na concentração de HPr, validando a justificativa da redução da quantidade de metano no biogás (72 para 63 % - Tabela 5.18).

5.2.4 Etapa III – Estratégia de Alimentação

Nesta etapa foi analisado o desempenho do reator quando modificada a estratégia de alimentação para batelada alimentada, sendo realizado o aumento da COV_A por meio da concentração do afluente de 5 gDQO.L⁻¹ para 20 gDQO.L⁻¹ (valor teórico). O reator foi operado por 76 dias (228 ciclos), considerando os períodos de aumento da COV_A que totalizaram 15 dias, mantendo-se constantes a temperatura em 55 °C e a composição de 75 % glicerina e 25 % soro de queijo. Os ensaios foram divididos em quatro condições operacionais, denominando BA como a estratégia em bateladas alimentadas, seguido do número correspondente a COV_A teórica. Para exemplificar, a condição BA₅ se refere a operação em batelada alimentada e COV_A de 5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (5 gDQO.L⁻¹). A Tabela 5.21 sumariza os valores médios do monitoramento e a Tabela 5.22 apresenta os indicadores de desempenho calculados nesta etapa.

Tabela 5.21 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa III – estratégia de alimentação do Subprojeto B

Parâmetro		BA ₅	BA ₁₀	BA ₁₅	BA ₂₀
C _{MOAFL}	(gDQO.L ⁻¹)	4,94±0,05 (9)	10,0±0,29 (9)	14,8±0,40 (9)	20,0±0,39 (9)
ε _{MOT}	(%)	92,4±0,8 (6)	78,2±2,2 (5)	75,0±1,8 (6)	62,6±2,0 (5)
ε _{MOF}	(%)	94,2±1,0 (6)	79,2±1,4 (5)	76,7±1,9 (6)	64,3±1,4 (5)
C _{CAFL}	(gCarboidrato.L ⁻¹)	1,02±0,05 (9)	2,07±0,17 (9)	3,08±0,16 (9)	4,28±0,23 (9)
ε _{CT}	(%)	94,8±0,5 (6)	95,9±0,3 (5)	96,1±0,4 (6)	95,7±0,5 (5)
ε _{CF}	(%)	97,4±0,5 (6)	97,9±0,2 (5)	97,8±0,2 (6)	97,3±0,1 (5)
C _{GAFL}	(gGlicerina.L ⁻¹)	2,70±0,21 (9)	5,06±0,49 (9)	7,81±0,24 (9)	10,6±0,73 (9)
ε _{GT}	(%)	99,9±0,1 (10)	99,9±0,1 (5)	99,9±0,1 (6)	99,9±0,1 (5)
pH _{AFL}	(u)	8,3±0,1 (9)	8,2±0,1 (9)	8,3±0,2 (9)	8,3±0,1 (9)
pH _{EFL}	(u)	7,2±0,1 (6)	7,2±0,1 (5)	7,4±0,1 (6)	7,5±0,1 (5)
AVT _{AFL}	(gHAc.L ⁻¹)	0,05±0,00 (9)	0,08±0,00 (9)	0,11±0,00 (9)	0,16±0,02 (9)
AVT _{EFL}	(gHAc.L ⁻¹)	0,07±0,01 (6)	1,24±0,10 (5)	2,29±0,21 (6)	5,50±0,27 (5)
AB _{AFL}	(gCaCO ₃ .L ⁻¹)	1,22±0,05 (9)	2,22±0,14 (9)	4,38±0,09 (9)	7,85±0,75 (9)
AB _{EFL}	(gCaCO ₃ .L ⁻¹)	1,25±0,02 (6)	1,28±0,10 (5)	2,39±0,25 (6)	2,20±0,22 (5)
HA _{CEFL}	(mg.L ⁻¹)	29	353	1101	2371
HP _{TEFL}	(mg.L ⁻¹)	11	196	514	1099
HB _{UEFL}	(mg.L ⁻¹)	6	53	165	510
HV _{AEFL}	(mg.L ⁻¹)	3	21	80	187
ST _{AFL}	(g.L ⁻¹)	3,18±0,43 (3)	8,38±0,59 (3)	16,2±0,35 (3)	21,8±0,22 (3)
ST _{EFL}	(g.L ⁻¹)	2,02±0,09 (3)	3,96±0,08 (2)	7,14±0,20 (2)	11,7±0,12 (2)
SVT _{AFL}	(g.L ⁻¹)	1,91±0,42 (3)	5,73±0,68 (3)	10,8±0,42 (3)	13,5±0,19 (3)
SVT _{EFL}	(g.L ⁻¹)	0,74±0,06 (3)	1,38±0,09 (2)	2,15±0,17 (2)	3,70±0,03 (2)
SST _{AFL}	(g.L ⁻¹)	0,07±0,01 (3)	0,09±0,01 (3)	0,15±0,01 (3)	0,18±0,02 (3)
SST _{EFL}	(g.L ⁻¹)	0,12±0,01 (3)	0,18±0,02 (2)	0,24±0,01 (2)	0,33±0,00 (2)
SSV _{AFL}	(g.L ⁻¹)	0,05±0,01 (3)	0,05±0,01 (3)	0,08±0,01 (3)	0,13±0,01 (3)
SSV _{EFL}	(g.L ⁻¹)	0,10±0,01 (3)	0,13±0,01 (2)	0,20±0,01 (2)	0,28±0,01 (2)
V _{CH4}	(N-L _{CH4} .ciclo ⁻¹)	1,57±0,01 (6)	3,22±0,01 (5)	4,37±0,02 (6)	5,02±0,02 (5)
X _{CH4}	(%)	73	73	65	61

A margem de erro representa o desvio padrão entre as amostras; O valor entre parênteses representa o número de amostras utilizadas no cálculo dos valores médios; As concentrações dos ácidos acético, propiônico, butírico e valérico no afluente e etanol afluente e efluente foram abaixo do limite mínimo detectável.

Em termos de estabilidade operacional, baseando nos parâmetros de pH, AB, AVT, remoção de matéria orgânica e sólidos, o comportamento do reator foi similar ao obtido na etapa anterior. Conforme apresentado na Figura 5.33, o aumento da suplementação do afluente com alcalinizante para $0,6 \text{ gNaHCO}_3.\text{gDQO}^{-1}$, contribuiu com a alcalinidade gerada durante as reações bioquímicas, de forma a evitar a queda do pH causado pelo acúmulo de ácidos no reator, cujo valor permaneceu na faixa de 7,2 – 7,5. A concentração excedente de AB no efluente foi de $1,25 - 2,20 \text{ gCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ (BA₅ – BA₂₀), valores bem próximos aos obtidos na operação em bateladas sequenciais. Similarmente, foi possível observar o aumento na concentração de AVT conforme elevada a COV_A (Figura 5.33-b), de 0,07 para $5,5 \text{ gHAc}.\text{L}^{-1}$.

Figura 5.33 - Variação temporal das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente (▲) e efluente (◆) e suplementação de bicarbonato de sódio (--) e (b) valor do pH afluente (—) e efluente (ж) e concentrações de ácidos voláteis no afluente (▲) e efluente (◆) obtidas ao longo da Etapa III do Subprojeto B

[Nota: “↑” representa o período destinado ao ajuste da carga orgânica para os valores pré-definidos.] Fonte: Autora (2020).

Com relação ao consumo de carboidratos e de glicerina, durante o aumento da COV_A, a eficiência de remoção permaneceu acima de 94,8 % e 99,9 % em todas as condições, respectivamente. Analisando a variação da DQO, apresentada na Figura 5.34-a, os efeitos dos sucessivos incrementos na carga orgânica foram mais significativos, resultando no decaimento progressivo na eficiência de remoção de 92,4 % para 62,6 % para a DQO não filtrada, considerando as condições BA₅ e BA₂₀. A diferença entre as amostras filtradas e não filtradas foi pouco significativa.

Figura 5.34 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medida como (a) DQO para as amostras afluente (▲), efluente total (◆) e solúvel (●) e (b) Carboidratos afluente (▲) e efluente total (◆) e glicerina afluente (△) e efluente total (●) obtidas ao longo da Etapa III do Subprojeto B

[Nota: “↑” representa o período destinado ao ajuste da carga orgânica para os valores pré-definidos.] Fonte: Autora (2020).

A análise dos sólidos voláteis totais e sólidos suspensos voláteis apresentados na Tabela 5.21, demonstra que houve uma estabilidade, principalmente em relação as SVT, que apresentaram eficiência de remoção variando de 61 % (BA₅) para 72 % (BA₂₀). Em relação aos SSV, percebe-se um aumento da concentração no efluente, sugerindo que houve um desprendimento de material ou, provavelmente, a produção de material similar a polímero, característico do tratamento de soro de queijo (Fernández *et al.*, 2015; Siqueira *et al.*, 2018), refletindo também na concentração estimada de biomassa no reator (M_{SVT} - Tabela 5.22), cujo valor foi muito acima do esperado, de forma que não foi observada melhoria no sistema. Uma justificativa é devido ao método utilizado para estimar a quantidade de biomassa aderida no suporte inerte, pois a lavagem da espuma não difere o material coletado, contabilizando qualquer outro tipo de material que também estivesse aderido na amostra.

Assim como na condição anterior, os resultados obtidos indicaram um maior volume de metano gerado por ciclo conforme realizado o aumento da COV_A (Tabela 5.22), atingindo 5,02 N-LCH₄.ciclo⁻¹. Contudo, a qualidade do biogás foi afetada negativamente (Figura 5.35-b), apresentando decaimento de 73 para 61 % na quantidade de metano em sua composição (Tabela 5.21), considerando as condições BA₅ e BA₂₀. Com relação aos indicadores de desempenho apresentados na Tabela 5.22, os resultados mostram que a produtividade de metano obteve um comportamento crescente (Figura 5.35-a), variando de 71 para 244 mol_{CH₄}.m⁻³.d⁻¹ (BA₅ –

BA₂₀), bem como o rendimento de metano gerado por DQO removida ($Y_{DQO-REM}$) foi próximo ao valor teórico ($15,6 \text{ mmol}_{CH_4} \cdot \text{gDQO}^{-1}$) a partir da condição B₁₀.

Figura 5.35 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa III do Subprojeto B. Sendo: CH₄ (♦) e CO₂ (▲)

[Nota: “↑” representa o período destinado ao ajuste da carga orgânica para os valores pré-definidos.] Fonte: Autora (2020).

Tabela 5.22 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa III – estratégia de alimentação do Subprojeto B

Parâmetro		BA ₅	BA ₁₀	BA ₁₅	BA ₂₀
COV _A	(kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	5,4	11,3	16,2	19,1
COV _R	(kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	4,9	8,8	12,1	11,9
COE _A	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,5	0,9	1,6	0,9
COE _R	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,5	0,7	1,2	0,5
M _{SVT}	(g)	31,7	39,1	29,1	61,7
C _X	(g.L ⁻¹)	11,1	13,0	9,8	22,4
C _{X'}	(g.suporte ⁻¹)	1,0	1,2	0,8	1,9
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	71	143	198	244
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	6,6	11,0	20,1	10,9
Y _{DQO-AD}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	13,3	12,7	12,2	12,8
Y _{DQO-REM}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	14,4	15,6	15,6	15,6

Ao final de cada condição experimental, foi realizado um perfil. Baseando-se no comportamento da matéria orgânica medida como DQO ao longo do ciclo, observou-se que as condições apresentaram comportamento semelhante, em que no intervalo de 2 a 4 horas de ciclo houve pouca variação nos valores (aproximadamente 2 % - dados não apresentados), sendo que a concentração foi praticamente constante, devido ao fato da estratégia de alimentação

amortizar os efeitos do aumento da carga orgânica. Após este período, houve somente o consumo da matéria orgânica.

O modelo cinético ajustado e o perfil do consumo de substrato (C_S), produção e consumo de ácidos intermediários (C_{CI}) e produção de metano (C_M) estão apresentados na Figura 5.36, cujo modelo é representado pelas linhas e os dados experimentais pelos marcadores. Enquanto que a Tabela 5.23 sumariza os parâmetros cinéticos obtidos no modelo da rota metabólica. Vale destacar que foi considerado como substrato somente as concentrações dos carboidratos e da glicerina, apresentadas em mmol.L^{-1} .

Figura 5.36 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente as concentrações de substrato (C_S), dos compostos intermediários (C_{CI}) e de metano (C_M) ao longo do ciclo para as condições (a) BA₅, (b) BA₁₀, (c) BA₁₅ e (d) BA₂₀

Fonte: Autora (2020).

Tabela 5.23 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa III – batelada alimentada do Subprojeto B

Fase	Parâmetro (h ⁻¹)	BA ₅	BA ₁₀	BA ₁₅	BA ₂₀
Hidrólise e Acidogênese	k' _{1S}	2,00	1,85	2,54	2,14
	k _{1HAc}	0,73	2,02	2,60	2,11
	k _{2HPr}	0,20	0,82	0,31	0,79
	k _{3HBu}	0,07	0,33	0,62	0,67
	k _{4HVa}	0,02	0,11	0,19	0,32
Acetogênese	k _{5HAc}	0,02	0,00	0,82	0,00
	k _{6HPr}	0,03	0,00	0,00	0,07
	k _{7HBu}	0,32	0,00	0,01	0,05
Metanogênese	k _{8M}	1,12	0,66	0,50	0,29
	k _{9M}	1,19	0,47	0,00	0,00

Analisando a variação dos substratos (C_S - Figura 5.36), observa-se pouca variação da concentração ao longo do ciclo. O parâmetro cinético correspondente ao consumo do substrato (k'_{1S}) apresentou valores próximos, indicando que, diferentemente da operação em bateladas sequenciais (Etapa II), foram mantidos altos valores sem muita variação, corroborando com a premissa de que a batelada alimentada amorteceria os efeitos do aumento da COV_A. No entanto, ainda na fase da hidrólise e acidogênese, os parâmetros cinéticos relacionados a formação de ácidos (k_{1HAc}, k_{2HPr}, k_{3HBu} e k_{4HVa}) foram crescentes, comparando as condições BA₅ e BA₁₀, cuja diferença na concentração desses ácidos ao longo do ciclo foram mais expressivas (Figura 5.36-b). Em comparação com a Etapa II (otimização), as velocidades de consumo do substrato e de formação dos ácidos na batelada alimentada foram maiores, assim como os parâmetros relacionados com a produção de metano (k_{8M} e k_{9M}), o que justifica o melhor desempenho do reator em termos de produtividade de metano. As condições BA₁₅ e BA₂₀ apresentaram formação de metano preferencialmente pela rota acetoclástica (k_{8M}), sendo observado aumento na concentração do HPr, de 0,01 (BA₅) para 0,51 e 1,10 g.L⁻¹, respectivamente, indicando redução na remoção do H₂ do meio reacional realizado pelas arqueias metanogênicas. Consequentemente, a produção de metano foi mais lenta pela via hidrogenotrófica (k_{9M}).

Os ensaios realizados nas Etapas II e III foram necessários para identificar a estratégia de alimentação que mais favorecesse o desempenho do reator em relação à estabilidade e à produção de metano. Os resultados obtidos durante o aumento da COV_A nas operações em bateladas sequenciais e bateladas alimentadas sequenciais demonstraram que, de uma forma geral, não houve variação significativa na estabilidade do reator, demonstrando a robustez do sistema e a sua flexibilidade operacional. No entanto, era esperado um melhor desempenho da operação em batelada alimentada em relação ao consumo de AVT e DQO, pois esta estratégia de alimentação tem como vantagem amortecer os efeitos negativos do aumento da COV_A.

Baseando-se em trabalhos anteriores, foi possível inferir sobre o tempo de ciclo, entendendo que seria necessário um intervalo maior do que o adotado (8 horas) para que parte dos AVT no efluente fossem consumidos. Lovato *et al.* (2017a) relataram queda de 51 % (74 para $36 \text{ molCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$) na produtividade de metano ao modificar a estratégia de alimentação de bateladas alimentadas para bateladas sequenciais de um AnSBBR mesofílico tratando 33 % glicerina e 75 % soro de queijo. No caso do tratamento de soro em AnSBBR termofílico, Siqueira *et al.*, (2018) ao trocar a estratégia de alimentação para bateladas alimentadas, relataram queda de 12 % na produtividade de metano e de 6 % na remoção de DQO.

Diante do exposto, foi imprescindível estudar a comparação entre as estratégias de alimentação adotadas. A relação entre a COV_R e COV_A calculados para cada condição experimental das duas etapas, apresentada na Figura 5.37-a, mostra um comportamento similar em ambas as estratégias de alimentação em relação a remoção da DQO até a COV_A de $15 \text{ kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (valor teórico). Analisando a linha de tendência traçada, foi possível notar que o sistema atingiu o limite em relação a COV_A somente para a operação em bateladas alimentadas, sugerindo que o limite operacional esteja próximo de $20 \text{ kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. A relação entre produtividade de metano e carga orgânica aplicada representada na Figura 5.37-b demonstrou a relação direta entre esses dois parâmetros, e, para ambas as estratégias de alimentação, o comportamento linear da linha de tendência indica que não houve inibição da produtividade de metano, além disso, foi possível identificar uma ligeira vantagem para a operação em bateladas alimentadas quando aplicadas cargas orgânicas $>15 \text{ kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Outro fator importante a ser considerado é referente a projeção do sistema em escala industrial, em que a alimentação do reator em um curto período de tempo pode ser um problema devido ao grande volume a ser inserido no reator. Diante do exposto, a operação em batelada alimentada se mostrou mais vantajosa e foi adotada para dar a continuidade nos experimentos.

Figura 5.37 - Relação entre (a) carga orgânica removida x aplicada e (b) produtividade de metano x carga orgânica aplicada das condições em bateladas sequenciais (■) e batelada alimentada (●)

Fonte: Autora (2020).

5.2.5 Etapa IV – Temperatura

Embora a condição BA₂₀ tenha apresentado os melhores resultados em termos de produtividade de metano, a relação entre a carga orgânica removida e a carga orgânica aplicada (Figura 5.37-a) demonstrou que em batelada alimentada o reator atingiu o limite operacional com a carga orgânica entre 16,2 – 19,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (BA₁₅ – BA₂₀). Por este motivo, e baseado nos resultados obtidos nos ensaios de temperatura do Subprojeto A (soro e vinhaça), os quais a redução da temperatura causou diminuição na PrM e acúmulo de AVT no efluente, a condição experimental BA₁₅ (16,2 kgDQO.m⁻³.d⁻¹) foi utilizada neste estudo. Os ensaios foram divididos em duas condições, denominado BA como a estratégia de alimentação seguido do número correspondente a temperatura adotada, sendo que a condição BA_{55°C} correspondente a condição BA₁₅. A Tabela 5.24 sumariza os valores médios do monitoramento e a Tabela 5.25 os indicadores de desempenho calculados para as condições experimentais desta etapa.

Tabela 5.24 - Valores médios dos parâmetros monitorados na Etapa IV – temperatura do Subprojeto B

Parâmetro		BA* _{55°C}	BA _{50°C}
C _{MOAFL}	(gDQO.L ⁻¹)	14,8±0,40 (9)	15,0±0,24 (9)
ε _{MOT}	(%)	75,0±1,8 (6)	56,9±1,4 (5)
ε _{MOF}	(%)	76,7±1,9 (6)	58,3±1,2 (5)
C _{CAFL}	(gCarboidrato.L ⁻¹)	3,08±0,16 (9)	3,09±0,30 (9)
ε _{CT}	(%)	96,1±0,4 (6)	96,6±0,3 (5)
ε _{CF}	(%)	97,8±0,2 (6)	98,3±0,3 (5)
C _{GAFL}	(gGlicerina.L ⁻¹)	7,81±0,24 (9)	8,34±0,81 (9)
ε _{GT}	(%)	99,9±0,1 (6)	99,9±0,0 (5)
pH _{AFL}	(u)	8,3±0,2 (9)	8,3±0,1 (9)
pH _{EFL}	(u)	7,4±0,1 (6)	7,2±0,1 (5)
AVT _{AFL}	(gHAc.L ⁻¹)	0,11±0,00 (9)	0,12±0,01 (9)
AVT _{EFL}	(gHAc.L ⁻¹)	2,29±0,21 (6)	4,78±0,10 (5)
AB _{AFL}	(gCaCO ₃ .L ⁻¹)	4,38±0,09 (9)	5,38±0,03 (9)
AB _{EFL}	(gCaCO ₃ .L ⁻¹)	2,39±0,25 (6)	1,13±0,13 (5)
HAc _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	2371	2029
HP _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	1099	809
HBu _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	510	393
HVa _{EFL}	(mg.L ⁻¹)	187	151
ST _{AFL}	(g.L ⁻¹)	16,2±0,35 (3)	15,7±0,82 (3)
ST _{EFL}	(g.L ⁻¹)	7,14±0,20 (2)	8,89±0,30 (3)
SVT _{AFL}	(g.L ⁻¹)	10,8±0,42 (3)	9,47±0,87 (3)
SVT _{EFL}	(g.L ⁻¹)	2,15±0,17 (2)	2,95±0,28 (3)
SST _{AFL}	(g.L ⁻¹)	0,15±0,01 (3)	0,16±0,01 (3)
SST _{EFL}	(g.L ⁻¹)	0,24±0,01 (2)	0,28±0,03 (3)
SSV _{AFL}	(g.L ⁻¹)	0,08±0,01 (3)	0,11±0,01 (3)
SSV _{EFL}	(g.L ⁻¹)	0,20±0,01 (2)	0,24±0,02 (3)
V _{CH4}	(N-L _{CH4} .ciclo ⁻¹)	4,37±0,02 (6)	2,66±0,01 (5)
X _{CH4}	(%)	65	59

A margem de erro representa o desvio padrão entre as amostras; O valor entre parênteses representa o número de amostras utilizadas no cálculo dos valores médios; As concentrações dos ácidos acético, propiônico, butírico e valérico no afluente e etanol afluente e efluente foram abaixo do limite mínimo detectável; *equivale a condição BA₁₅ da etapa anterior

A mudança da temperatura para 50 °C afetou negativamente o desempenho do reator, no entanto, não foi observado sinais de instabilidade. A variação de AB, AVT e pH pode ser observada na Figura 5.38, nota-se que a redução da temperatura causou um aumento considerável na concentração de AVT no efluente, de 2,09 vezes em comparação com a condição BA_{55°C} (2,29 - 4,78 gHAc.L⁻¹), sendo que a alcalinidade gerada ao longo do ciclo, apesar de apresentar valores reduzidos na condição operada a 50 °C (Figura 5.38-a), foi suficiente para evitar a acidificação do meio, além de contribuir para manter o pH próximo de 7,2.

Figura 5.38 - Variação temporal da (a) alcalinidade a bicarbonato afluente (▲) e efluente (◆) e da suplementação de bicarbonato (--) e (b) valor do pH afluente (—) e efluente (✱) e concentrações de ácidos voláteis no afluente (▲) e efluente (◆) obtidas ao longo da Etapa IV do Subprojeto B

[Nota: O intervalo entre os dias 205 e 225 corresponde à realização da condição BA₂₀ da Etapa III]. Fonte: Autora (2020).

Em relação a remoção da matéria orgânica, a diminuição na temperatura não afetou o consumo dos carboidratos e glicerina, os quais mantiveram acima de 96 % e 99,9 % em ambas condições. Por outro lado, analisando a variação da DQO apresentada na Figura 5.39-a, fica evidente a influência da temperatura sob o consumo da matéria orgânica medida como DQO, na qual a eficiência de remoção foi 24 % menor na condição BA_{50°C} em relação a condição operada a 55 °C, tanto para a DQO total (75,0 – 56,9 %) como para a DQO solúvel (76,7 – 58,3 %). No caso da condição BA_{50°C}, aproximadamente 79 % da quantidade de DQO medida foi correspondente a concentração de ácidos voláteis no efluente. Seguindo esse comportamento, a redução da temperatura para 50 °C causou uma diminuição na remoção de sólidos voláteis

totais (80 para 69 %). Analisando os dados apresentados na Tabela 5.24, é possível notar que a variação dos SSV no efluente foi pouco significativa, sugerindo que não houve sinais de desprendimento da biomassa imobilizada em suporte inerte.

Figura 5.39 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medida como (a) DQO para as amostras afluente ($\blacktriangle$), efluente total ($\blacklozenge$) e solúvel ($\bullet$) e (b) Carboidratos afluente ($\blacktriangle$) e efluente total ($\blacklozenge$) e glicerina afluente ($\triangle$) e efluente total ($\bullet$) obtidas ao longo da Etapa IV do Subprojeto B

[Nota: O intervalo entre os dias 205 e 225 corresponde à realização da condição BA_{20} da Etapa III]. Fonte: Autora (2020).

A redução da temperatura de 55 para 50 °C afetou negativamente o desempenho em relação a produção de metano, reduzindo em 39 % o volume de metano gerado por ciclo (4,37 para 2,66 $L_{CH_4}.ciclo^{-1}$). Analisando a Figura 5.40-a, é possível visualizar a influência da temperatura sobre a produtividade de biogás, cuja diminuição para 50 °C causou a redução de 36 % na produtividade de metano (198 para 126 $mol_{CH_4}.m^{-3}.d^{-1}$). Afetando também a composição do biogás, que apresentou variação de 65 % ($BA_{55^{\circ}C}$) para 59 % ($BA_{50^{\circ}C}$). Além disso, o $Y_{DQO-REM}$ foi 10 % menor (15,6 – 14,0 $mmol_{CH_4}.gDQO^{-1}$ - Tabela 5.25). Diferentemente das bactérias acidogênicas, a comunidade metanogênica é bastante seletiva em termos de substrato e muito sensível a mudanças ambientais, requerendo um período de tempo maior para a adaptação da biomassa metanogênica a nova temperatura imposta. Além disso, a mudança para 50 °C acarretou em acúmulo de ácidos intermediários que podem ter contribuído para um ambiente menos favorável as arqueias metanogênicas, podendo citar o aumento de 59 % na

concentração de HPr no efluente ($0,51 - 0,81 \text{ g.L}^{-1}$). É importante destacar que, apesar da piora no desempenho do sistema, o reator atingiu estabilidade operacional em ambas condições.

Figura 5.40 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa IV do Subprojeto B. Sendo: CH_4 (◆) e CO_2 (▲)

[Nota: O intervalo entre os dias 205 e 225 corresponde à realização da condição BA_{20} da Etapa III]. Fonte: Autora (2020)

Tabela 5.25 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapa IV do Subprojeto B

Parâmetro		$\text{BA}^*_{55^\circ\text{C}}$	$\text{BA}_{50^\circ\text{C}}$
COV_A	$(\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1})$	16,2	15,9
COV_R	$(\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1})$	12,1	9,0
COE_A	$(\text{gDQO} \cdot \text{gSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	1,6	0,7
COE_R	$(\text{gDQO} \cdot \text{gSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	1,2	0,4
M_{SVT}	(g)	29,1	66,4
C_X	$(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	9,8	23,5
C_X'	$(\text{g} \cdot \text{suporte}^{-1})$	0,8	1,9
PrM	$(\text{molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1})$	198	126
PrME	$(\text{molCH}_4 \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	20,1	5,4
$\text{Y}_{\text{DQO-AD}}$	$(\text{mmolCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1})$	12,2	8,0
$\text{Y}_{\text{DQO-REM}}$	$(\text{mmolCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1})$	15,6	14,0

*equivale a condição BA_{15} da etapa anterior

Ao final de cada condição experimental, foi realizado um perfil. Todas as condições apresentaram comportamento semelhante em relação a remoção de DQO, em que de 2 a 4 horas de ciclo a concentração foi praticamente constante, pois as reações de decomposição ocorriam concomitantemente à alimentação. Após este período houve somente o consumo da matéria orgânica, resultando em um aumento na eficiência de remoção de, aproximadamente, 8 % e 6 % no final do ciclo das condições $\text{BA}_{55^\circ\text{C}}$ e $\text{BA}_{50^\circ\text{C}}$, respectivamente.

O modelo cinético ajustado e o perfil do consumo de substrato (carboidrato e glicerina - C_S), produção e consumo de ácidos intermediários (C_{CI}) e produção de metano (C_M) estão apresentados na Figura 5.41, em que o modelo foi representado pelas linhas e os dados experimentais pelos marcadores, e na Tabela 5.26 encontra-se os parâmetros cinéticos obtidos no modelo da rota metabólica. Vale destacar que foi considerado como substrato somente a concentração dos carboidrato e da glicerina, apresentada em mmol.L^{-1} .

Figura 5.41 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente as concentrações de substrato (C_S), dos compostos intermediários (C_{CI}) e de metano (C_M) ao longo do ciclo para as condições (a) $\text{BA}_{55^\circ\text{C}}$ e (b) $\text{BA}_{50^\circ\text{C}}$

Fonte: Autora (2020).

Tabela 5.26 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nas condições da Etapa IV – temperatura do Subprojeto B

Fase	Parâmetro (h^{-1})	$\text{BA}_{55^\circ\text{C}}$	$\text{BA}_{50^\circ\text{C}}$
Hidrólise e Acidogênese	k'_{1S}	2,54	1,28
	$k_{1\text{HAac}}$	2,60	1,05
	$k_{2\text{HPr}}$	0,31	0,40
	$k_{3\text{HBu}}$	0,62	0,24
	$k_{4\text{HVa}}$	0,19	0,07
Acetogênese	$k_{5\text{HAac}}$	0,82	0,00
	$k_{8\text{HAac}}$	0,56	0,08
	$k_{5\text{HPr}}$	0,01	0,11
	$k_{6\text{HPr}}$	0,00	0,03
	$k_{6\text{HBu}}$	0,46	0,17
	$k_{7\text{HBu}}$	0,01	0,08
	$k_{7\text{HVa}}$	0,33	0,12
Metanogênese	k_{8M}	0,50	0,18
	k_{9M}	0,00	0,00

Analisando o comportamento dos carboidratos e glicerina (C_S) apresentado na Figura 5.41-a, notou-se que a concentração pouco variou enquanto o reator era alimentado (até 4

horas), devido ao fato da estratégia de alimentação amortizar os efeitos do aumento da carga orgânica. No entanto, a diminuição da temperatura causou redução na velocidade de reação e em todos os parâmetros cinéticos, tanto de consumo do substrato (k_{1s}), como de formação de ácidos na acidogênese (k_{1HAc} , k_{2HPr} , k_{3HBU} e k_{4HVA}), etapa da acetogênese (k_{5HAc} , k_{6HPr} e k_{7HBU}) e na metanogênese (k_{8M} e k_{9M}). Este mesmo comportamento foi padrão em todos os parâmetros cinéticos ajustados no modelo e corrobora com a afirmação de que elevadas temperaturas aceleram as velocidades das reação bioquímicas (Ahiring, 1994; Shin *et al.*, 2019).

Além do aumento na concentração de AVT no sistema, a diminuição da temperatura para 50 °C resultou na maior concentração de compostos intermediários, como os ácidos propiônico e butírico (Tabela 5.24), apresentando um aumento de 1,59 vezes (0,51 para 0,81 gHPr.L⁻¹) e de 2,29 vezes (0,17 para 0,39 gHBU.L⁻¹), respectivamente. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato do HPr necessitar de baixa pressão de hidrogênio para ser convertido a outros compostos, o que representa um problema nos processos termofílicos, visto que a formação de ácidos pode ser superior a velocidade de consumo de hidrogênio pelas metanogênicas hidrogenotróficas, as principais reguladoras da pressão de hidrogênio em reatores anaeróbios (Kim *et al.*, 2002; Wijekoon *et al.*, 2011). Apesar disso, o ácido acético foi o principal composto. De qualquer forma, a condição BA_{50°C} a conversão para metano foi menor, conforme mostrado na Figura 5.49 (C_M) reduzindo de 65,7 para 41,5 mmolCH₄.L⁻¹. Esse resultado foi associado as baixas velocidades de conversão a metano pelas arqueias metanogênicas, devido à atividade mais lenta relacionada a temperatura e/ou um ambiente desfavorável à comunidade metanogênica. Ainda assim, a rota preferencial de geração de metano foi pela via acetoclástica ($k_{8M} > k_{9M}$).

5.2.6 Exames microbiológicos

Ao final de cada condição experimental foi realizada a análise morfológica da biomassa imobilizada no suporte inerte. É válido ressaltar que para determinar com exatidão a comunidade microbiana presente no reator, se faz necessária uma análise mais completa e detalhada. A Figura 5.42 é referente a análise realizada da condição BA₅. Foi possível identificar que as morfologias predominantes foram de bactérias filamentosas e de bastonetes de diferentes tamanhos, sendo possivelmente *arqueias* do gênero *Methanobacterim*. As estruturas internas brilhantes com contorno preto correspondem a endoesporos, formas de resistência as condições ambientais desfavoráveis, correspondentes a bactérias do gênero *Clostridium sp.* Na análise de fluorescência, os microrganismos metanogênicos que possuem a

coenzima F_{420} absorvem a luz e se destacam com um brilho fluorescente. Os bastonetes fluorescentes encontrados são similares ao gênero *Methanobacterium*, que produzem metano a partir do hidrogênio e gás carbônico.

Em relação a análise da amostra da condição BA₂₀, apresentada na Figura 5.43, foi identificado um aglomerado de cocos e bastonetes, com estrutura brilhante similar a endosporos. Essa formação pode ser devido a condição ambiental desfavorável, como temperatura e/ou carga orgânica elevadas. Houve diminuição de bactérias filamentosas e aumento nos bastonetes curtos e cocos. Através da análise de fluorescência, foi constatada presença de arqueia, cuja morfologia corresponde a *Methanobacterium*.

Figura 5.42 - Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição BA₅

Fonte: Autora (2020).

Figura 5.43 - Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição BA₂₀

Fonte: Autora (2020).

5.2.7 Estimativa do potencial energético

A estimativa da produção energética foi realizada baseada no modelo proposto por Lovato *et al.* (2019), considerando os resultados obtidos na condição experimental da condição BA₂₀, operado em batelada alimentada, temperatura de 55 °C, tratando água residuária de composição de 75 % glicerina e 25 % soro de queijo e COV_A de 19,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (20 gDQO.L⁻¹). A Tabela 5.27 traz os parâmetros de projeto utilizados nos cálculos de aumento de escala. É

importante destacar que a glicerina ocupa a posição majoritária na composição da água residuária, no entanto, o soro de queijo foi utilizado como substrato principal nos cálculos de aumento de escala devido as características altamente biodegradáveis. Além disso, a glicerina é um composto inerte e de fácil armazenamento, facilitando o seu transporte.

Os dados industriais foram obtidos de uma indústria de laticínios de porte médio, com volume de leite destinado à produção de queijo de $3,87 \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$, o que resultaria na geração de soro de $3,37 \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ (relação de $0,873 \text{ L}_{\text{soro}} \cdot \text{L}_{\text{queijo}}^{-1}$), ou seja, $9,25 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ e concentração média de $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Carvalho *et al.*, 2013; EMBRAPA, 2018). Desta maneira, a quantidade de glicerina necessária para alcançar a porcentagem de 75 % da composição do afluente (base DQO) seria de $532,8 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$, equivalente a $1,46 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ (14 % - base volumétrica - v/v) e concentração de matéria orgânica de $1520 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ (valor medido em laboratório).

Tabela 5.27 – Parâmetros de projeto e calculados pelo aumento de escala do Subprojeto B

Parâmetros de projeto	¹ G ₆₇ :S ₃₃	² G ₇₅ :S ₂₅	³ Soro	⁴ BA ₅	⁴ B ₁₅	⁴ BA ₂₀
V _{LAB-A} (L.ciclo ⁻¹)	1,00	1,50	1,00	1,07	0,99	0,87
V _{LAB-RES} (L)	2,00	1,50	1,40	1,88	1,88	1,88
C _{DQO-AFL} (gDQO.L ⁻¹)	4,70	5,00	16,6	4,94	14,8	20,0
C _{DQO-EFL} (gDQO.L ⁻¹)	0,24	0,30	2,37	0,29	4,00	7,14
PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	72	78	324	71	181	244
Y _{MO} (molCH ₄ .kgDQO ⁻¹)	10,5	11,5	15,6	14,4	15,6	15,6
Volume total (m ³)	909	623	76	1113	506	478
Volume de cada reator (m ³)	227,3	155,8	19	278,3	126,5	119,5
Número de reatores	4	4	4	4	4	4
Prod _{CH₄} (mol.d ⁻¹)	$3,4 \times 10^4$	$3,5 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$	$4,3 \times 10^4$	$4,5 \times 10^4$	$4,5 \times 10^4$
Potência (kW)	126	131	41,5	158	169	167
Energia (kWh.mês)	$9,1 \times 10^4$	$9,4 \times 10^4$	$3,0 \times 10^4$	$1,1 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$

¹Lovato *et al.* (2017); ²Lovato *et al.* (2016); ³Siqueira *et al.* (2018); ⁴Este trabalho

Sendo assim, utilizando os dados de projeto da condição BA₂₀, foi estimado um reator AnSBBR em escala industrial com volume de 478 m³. No entanto, esta configuração de reator é operada de forma descontínua, enquanto que o efluente no laticínio é gerado continuamente, portanto, para evitar a necessidade de um armazenamento do soro, foi pensado em um sistema composto por 04 reatores AnSBBR com volume de 119,5 m³ cada, funcionando em paralelo, conforme apresentado na Figura 5.44, de forma a adaptar a operação do reator descontínuo em um sistema de operação contínua. Neste caso, o volume alimentado em cada reator seria de $0,89 \text{ m}^3 \cdot \text{ciclo}^{-1}$, equivalente a $1120 \text{ kgDQO} \cdot \text{d}^{-1}$, resultando em um efluente com $399,6 \text{ kgDQO} \cdot \text{d}^{-1}$ e produção total de metano de $4,5 \times 10^4 \text{ molCH}_4 \cdot \text{d}^{-1}$. Se a destinação do metano fosse somente para geração de energia elétrica em um motor com rendimento de 40 %, seriam gerados $1,2 \times 10^5 \text{ kWh} \cdot \text{mês}^{-1}$, quantidade equivalente ao consumo de energia de 738 habitantes, considerando a média brasileira de $163 \text{ kwh} \cdot \text{hab}^{-1} \cdot \text{mês}^{-1}$. Outra alternativa seria de usar o metano produzido

para substituir o uso de gás liquefeito de petróleo (GLP), gerando uma economia mensal de ⁶R\$119.035,00 para o laticínio.

Figura 5.44 - Fluxograma da codigestão de glicerina e soro de queijo em AnSBBR termofílico

Fonte: Autora (2020).

Para fins de comparação, foi realizado a estimativa do potencial energético referente a operação de AnSBBR mesofílico, com os dados encontrados na literatura. A codigestão de 75 % glicerina e 25 % soro de queijo realizada por Lovato *et al.* (2016) resultou em um potencial energético de 131 kW. Em outro trabalho de Lovato *et al.* (2017), foi estimado um potencial energético de 126 kW tratando 67 % glicerina e 33 % soro de queijo. Para uma condição equivalente realizada no presente trabalho (BA₅), a recuperação energética foi de 158 kW, representando um potencial energético de, aproximadamente, 21 % superior ao AnSBBR mesofílico.

Baseando-se na monodigestão de soro de queijo em AnSBBR termofílico realizado por Siqueira *et al.* (2018), cujo potencial energético estimado foi de 41,5 kW, foi possível identificar que a adição de 25 % de glicerina, proporcionou uma maior quantidade de matéria orgânica a ser degradada e, conseqüentemente, foi estimada uma maior recuperação energética. Desta forma, a codigestão termofílica de 25 % glicerina e 75 % soro do presente trabalho (B₁₅), resultou em um potencial energético aproximadamente 4,1 superior ao obtido na monodigestão, equivalente a 169 kW. Em contrapartida, o volume do reator em escala real foi de 506 m³, enquanto que, no trabalho de Siqueira *et al.* (2018), o volume do reator seria de 76 m³.

⁶ No cálculo, foi considerado o valor de R\$65,00 referente ao botijão de 13kg de GLP (ANP, 2020).

5.2.8 Comparação com a literatura

Até o presente momento, não foi encontrado na literatura estudos da codigestão de glicerina e soro de queijo em reator termofílico, somente em AnSBBR mesofílico. A Tabela 5.28 sumariza alguns trabalhos relacionados com a produção de metano a partir da monodigestão de glicerina e soro de queijo e da codigestão destes substratos.

Lovato *et al.* (2016) realizaram a monodigestão e a codigestão de glicerina e soro de queijo em AnSBBR mesofílico. Os autores verificaram que a adição de 25 % de glicerina no afluente composto de soro de queijo aumentou em 9 % a produtividade de metano. No entanto, a variação da proporção de glicerina para 50 % e, posteriormente, para 75 % causou uma redução de 7,5 % e 23 % na produtividade, respectivamente. Esse comportamento foi contrário ao obtido na condição termofílica, cujo desempenho do reator foi melhorado quando adicionada a glicerina. Comparando as condições operadas com COV_A de $5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, o reator mesofílico obteve produtividade 8 % maior em relação ao presente trabalho.

Tabela 5.28 – Trabalhos da literatura para a produção de metano a partir da monodigestão da glicerina e do soro e da codigestão de glicerina e soro de queijo ou melaço

Reator	Substrato	T (°C)	t_c /HRT (h)	COV_A ($\text{kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$)	ϵ_{DQO} (%)	PrV ($\text{N-L}_{CH_4}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$)	Autor
AnSBBR	G ₇₅ :S ₂₅	55	8	5,4	97	1618	Este trabalho
				15,4	73	4065	
				19,1	64	5467	
AnSBBR	G ₇₅ :S ₂₅	30	8	7,8	94	1747	(Lovato <i>et al.</i> , 2016)
AnSBBR	G ₆₇ :S ₃₃	30	8	4,9	95	1617	(Lovato <i>et al.</i> , 2017a)
AnSBBR	G ₈₆ :M ₁₄	55	8	7,7	63	1891	(Zucoloto <i>et al.</i> , 2019)
AnSBBR	Glicerina	55	8	6,5	55	1443	(Zucoloto <i>et al.</i> , 2019)
AnSBBR	Soro	55	8	24,8	86	7253	(Siqueira <i>et al.</i> , 2018)
ASBR	Soro	55	199	4,6	87	1769	(Fernández <i>et al.</i> , 2015)

S – soro de queijo; V – vinhaça; M – melaço; t_c – tempo de ciclo; TDH – tempo de detenção hidráulica

Em outro estudo realizado com AnSBBR mesofílico, Lovato *et al.* (2017) verificaram que a adição de glicerina, no afluente composto por soro de queijo, pouco influenciou a produtividade de metano, que se manteve entre $1613 - 1658 \text{ N-L}_{CH_4}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Neste caso, para a composição de 67 % glicerina e 33 % soro, a produtividade foi semelhante a alcançada no presente trabalho ($1618 \text{ N-L}_{CH_4}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$). Embora a produtividade de metano tenha sido próxima em ambas as condições, o sistema termofílico apresenta vantagens associadas a taxas de reação mais rápidas que favorecem a operação do reator contendo água residuária com elevadas cargas orgânicas. Albuquerque *et al.* (2019) e Siqueira *et al.* (2018) demonstraram superioridade dos reatores termofílicos em comparação com os mesofílicos quando aplicadas cargas orgânicas na faixa de $10 - 25 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

Zucoloto *et al.* (2019) adicionaram 14 % de melaço de cana-de-açúcar para otimizar a produção de metano em AnSBBR termofílico inicialmente tratando glicerina. Essa estratégia resultou no aumento de 31 % na produtividade de metano ($1443 - 1891 \text{ N-LCH}_4\text{.m}^{-3}\text{.d}^{-1}$). Entretanto, os autores relataram elevadas concentrações de AVT no efluente (aproximadamente 2 gHAc.L^{-1}) e baixas eficiências de remoção de DQO (63 – 55 %), a COV_A máxima de operação foi de $7,7 \text{ kgDQO.m}^{-3}\text{.d}^{-1}$. No presente trabalho, o uso do soro de queijo como cossubstrato favoreceu o desempenho do reator, atingindo produtividade de metano crescente ($1590 - 5466 \text{ N-LCH}_4\text{.m}^{-3}\text{.d}^{-1}$) conforme aumentada a COV_A 5,4 para $19,1 \text{ kgDQO.m}^{-3}\text{.d}^{-1}$.

Em comparação com a monodigestão de soro de queijo, Fernández *et al.* (2015) utilizaram um reator ASBR termofílico operado para a produção de metano. Os autores relataram uma produtividade de metano de $1769 \text{ N-LCH}_4\text{.m}^{-3}\text{.d}^{-1}$, representando um valor 9 % superior ao obtido no presente trabalho. Porém, para chegar nesses resultados foi preciso utilizar um tempo de reação, ~25 vezes maior (199 horas) que do AnSBBR termofílico (8 horas) e, assim mesmo, foi atingida menor desempenho em relação a remoção de DQO (87 % vs. 97 %).

Em relação ao trabalho de Siqueira *et al.* (2018), cujos autores operaram um reator similar ao utilizado neste trabalho, a produtividade de metano pela monodigestão de soro de queijo foi superior a codigestão, de 7253 vs. $5467 \text{ N-LCH}_4\text{.m}^{-3}\text{.d}^{-1}$. A COV_A implementada pelos autores foi de $24,8 \text{ kgDQO.m}^{-3}\text{.d}^{-1}$, sendo a concentração afluente de $16,6 \text{ gDQO.L}^{-1}$. A diferença entre a COV_A e a concentração do afluente foi devido à produção de substância similar a polímeros que ocupou parte do volume útil do reator. Neste caso, seria necessária a limpeza recorrente do reator, podendo ser uma operação problemática em larga escala. Além disso, conforme discutido anteriormente, a adição da glicerina possibilitou uma maior recuperação de energia.

Portanto, os resultados obtidos no presente trabalho demonstraram a viabilidade técnica da codigestão de glicerina e soro de queijo em AnSBBR termofílico. A condição operada com composição do afluente de 75 % glicerina e 25 % soro de queijo, carga orgânica de $19,1 \text{ kgDQO.m}^{-3}\text{.d}^{-1}$ (20 gDQO.L^{-1}), com operação em batelada alimentada e temperatura de 55°C , alcançou os melhores resultados em relação a produtividade de metano ($244 \text{ molCH}_4\text{.m}^{-3}\text{.d}^{-1}$). O rendimento de metano foi de $15,6 \text{ mmolCH}_4\text{.gDQO}^{-1}$ e a eficiência de remoção de DQO foi de 64 %. O estudo da temperatura mostrou que a variação para 50°C prejudicou o desempenho do reator. O modelo cinético da rota metabólica mostrou que houve produção de metano em ambas as rotas metanogênicas, sendo a rota preferencial pela via acetoclástica. O potencial de recuperação de energia estimado foi de 167 kW, possibilitando a geração de 120 MWh.mês^{-1} , equivalente ao consumo de energia elétrica de 738 habitantes.

5.3 SUBPROJETO C: GLICERINA E VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Nesta seção foram apresentados os resultados das condições experimentais referentes ao estudo da codigestão de glicerina (G) e vinhaça de cana-de-açúcar (V), buscando-se identificar a melhor condição operacional quanto à estabilidade, à eficiência de remoção de matéria orgânica e à produção de metano. O reator foi operado por 207 dias, sendo as condições experimentais divididas em: adaptação da biomassa; composição da água residuária; mudança na estratégia de alimentação; e otimização do desempenho do reator por meio do aumento na COV_A .

5.3.1 Adaptação da biomassa

A etapa de adaptação da biomassa durou 17 dias. Alguns estudos mostraram que a adição da glicerina em reatores termofílicos resultou em instabilidade no sistema (Astals *et al.*, 2013; Zucoloto *et al.*, 2019). Por este motivo, a adaptação da biomassa à glicerina foi realizada de forma criteriosa, aumentando gradativamente a sua proporção na água residuária.

Na partida do reator, a temperatura foi ajustada para 35 °C. Durante os três primeiros dias de operação, a composição da água residuária era somente de melaço de cana-de-açúcar, com concentração de 1 gDQO.L⁻¹, e suplementada com bicarbonato de sódio (relação 0,8 gNaHCO₃.gDQO⁻¹), devido a disponibilidade de compostos de fácil degradação, permitindo a sua fixação no material de suporte. Ao chegar na temperatura de 45 °C (dia 3), foi adicionado 25 % de glicerina na composição afluenta e a concentração foi aumentada para 2 gDQO.L⁻¹, permanecendo assim por mais 3 dias. Ao atingir 55 °C, aumentou-se a proporção de glicerina para 50 % e a concentração para 3 gDQO.L⁻¹. Nos dias seguintes, manteve-se a concentração afluenta e a composição foi alterada, chegando a 75 % de glicerina na composição e substituindo, gradativamente, o melaço por vinhaça de cana-de-açúcar.

O monitoramento do reator foi iniciado somente após o ajuste da temperatura para 45 °C (dia 5), cujo valor corresponde ao início da faixa termofílica. A Figura 5.45 apresenta o comportamento do reator em relação ao consumo de matéria orgânica e valores de pH, AB e AVT durante a etapa de adaptação. O pH do efluente variou de 7,0 – 7,5, permanecendo na faixa considerada ideal (6,5 - 8,0) para a comunidade microbiana termofílica (Paulo *et al.*, 2003). Ao chegar a temperatura de 55 °C, a concentração de AVT foi significativamente reduzida, de 1,56 gHAc.L⁻¹, no dia 8 (G₅₀:M₅₀), para 0,87 gHAc.L⁻¹, no dia 10 (G₇₅:M₁₅:V₁₀). Esse comportamento foi mantido nos seguintes dias de operação, cuja concentração reduziu para 0,18 gHAc.L⁻¹, passados 17 dias (G₇₅:V₂₅), corroborando com os resultados do consumo

da matéria orgânica (Figura 5.45-a), cuja eficiência de remoção passou de 27 % para 52 %. Conforme esperado, neste intervalo de tempo, foi identificado uma maior capacidade tamponante do sistema, representado pela concentração de AB excedente no efluente, que passou de 0,87 para 1,85 $\text{gCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, indicando uma tendência do reator a atingir a estabilidade.

Figura 5.45 - Variação temporal dos parâmetros de (a) concentração de matéria orgânica afluente (Δ) e efluente ($\times$), (b) pH (-), alcalinidade a bicarbonato (Δ - $\text{gCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) e ácidos voláteis totais ($\bullet$ - $\text{gHAc}\cdot\text{L}^{-1}$) nas amostras do efluente durante a partida do reator para o Subprojeto C

Fonte: Autora (2020).

Esses resultados indicaram que a estratégia de adaptação adotada foi eficaz, permitindo que a biomassa fosse devidamente adaptada a temperatura, a carga orgânica e aos substratos impostos, de forma a garantir que o reator apresentasse tendência de estabilidade. Desta maneira, a concentração afluente foi ajustada para $5 \text{ kgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ e a razão de bicarbonato para $1 \text{ gNaHCO}_3\cdot\text{gDQO}^{-1}$, dando início a primeira condição experimental da Etapa I.

5.3.2 Etapa I – Composição da água residuária

Nesta etapa foram implementadas três condições com diferentes composições de água residuária, mantendo-se constantes a temperatura em 55°C e a carga orgânica de $5,0 \text{ kgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (valor teórico). A cada 21 dias (63 ciclos), a composição da água residuária era modificada por meio da adição de 25 % de vinhaça na composição do afluente e, consequentemente, a redução da quantidade de glicerina. Para facilitar o entendimento, as condições foram denominadas pela letra correspondente ao substrato (G – glicerina; V – vinhaça de cana-de-açúcar), seguido por um valor que corresponde a porcentagem do respectivo substrato, usando como base os valores de DQO. Por exemplo, a implementação da condição $G_{75}:V_{25}$ foi definida por $3,75 \text{ gDQO}\cdot\text{L}^{-1}$ (75 %) de glicerina e $1,25 \text{ gDQO}\cdot\text{L}^{-1}$ (25 %) de vinhaça. A Tabela 5.29 sumariza os valores médios referentes ao monitoramento e a Tabela 5.30 apresenta os indicadores de desempenho calculados para as condições experimentais da Etapa I.

Tabela 5.29 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa I – composição da água rediduíria do Subprojeto C

Parâmetro	G ₇₅ :V ₂₅	G ₅₀ :V ₅₀	G ₂₅ :V ₇₅
C _{MOAFL} (gDQO.L ⁻¹)	5,08±0,14(9)	4,93±0,18(9)	4,97±0,12(9)
ε _{MOT} (%)	57±3(9)	73±2(8)	87±1(5)
ε _{MOF} (%)	59±3(9)	74±2(8)	88±1(5)
C _{CAFL} (gCarboidrato.L ⁻¹)	0,21±0,01(9)	0,38±0,03(9)	0,53±0,05(9)
ε _{CT} (%)	81±2(9)	87±1(8)	89±1(5)
ε _{CF} (%)	85±1(9)	89±1(8)	91±1(5)
C _{GAFL} (gGlicerina.L ⁻¹)	3,36±0,24(9)	2,61±0,04(8)	1,75±0,10(9)
ε _{GT} (%)	96±0,4(6)	99±9,0(6)	99±0,1(9)
pH _{AFL} (u)	8,1±0,1(5)	7,8±0,2(6)	7,3±0,1(6)
pH _{EFL} (u)	7,4±0,1(5)	7,5±0,1(5)	7,7±0,2(6)
AVT _{AFL} (gHAc.L ⁻¹)	0,12±0,01(5)	0,49±0,03(6)	0,82±0,09(6)
AVT _{EFL} (gHAc.L ⁻¹)	1,15±0,11(5)	0,70±0,06(5)	0,14±0,01(6)
AB _{AFL} (gCaCO ₃ .L ⁻¹)	2,84±0,23(5)	1,73±0,14(6)	0,87±0,09(6)
AB _{EFL} (gCaCO ₃ .L ⁻¹)	1,94±0,18(5)	1,98±0,02(5)	1,93±0,20(6)
HAc _{AFL} (mg.L ⁻¹)	99	167	231
HAc _{EFL} (mg.L ⁻¹)	431	323	59
HPr _{EFL} (mg.L ⁻¹)	212	144	25
HBu _{EFL} (mg.L ⁻¹)	161	91	12
HVa _{EFL} (mg.L ⁻¹)	81	38	7
EtOH _{AFL} (mg.L ⁻¹)	82	154	219
EtOH _{EFL} (mg.L ⁻¹)	0	0	0
ST _{AFL} (g.L ⁻¹)	7,14±1,43(3)	6,29±0,55(3)	5,72±0,59(3)
ST _{EFL} (g.L ⁻¹)	4,80±0,20(2)	4,75±0,54(2)	4,07±0,34(3)
SVT _{AFL} (g.L ⁻¹)	3,96±0,98(3)	3,44±0,26(3)	3,04±0,30(3)
SVT _{EFL} (g.L ⁻¹)	1,89±0,19(2)	1,80±0,21(2)	1,36±0,12(3)
SST _{AFL} (g.L ⁻¹)	0,08±0,01(3)	0,08±0,01(3)	0,12±0,01(3)
SST _{EFL} (g.L ⁻¹)	0,11±0,01(2)	0,07±0,01(2)	0,05±0,01(3)
SSV _{AFL} (g.L ⁻¹)	0,05±0,02(3)	0,06±0,02(3)	0,08±0,01(3)
SSV _{EFL} (g.L ⁻¹)	0,11±0,01(2)	0,06±0,01(2)	0,04±0,01(3)
V _{CH4} (N-LCH ₄ .ciclo ⁻¹)	0,73±0,01(7)	0,82±0,01(7)	0,99±0,01(7)
X _{CH4} (%)	54	62	66

A margem de erro representa o desvio padrão entre as amostras; O valor entre parênteses representa o número de amostras utilizadas no cálculo dos valores médios; As concentrações dos ácidos propiônico, butírico e valérico no afluente foram abaixo do limite mínimo detectável

Os parâmetros de pH, AB e AVT, apresentados na Figura 5.46 e na Tabela 5.29, indicaram que a adição da vinhaça acarretou no aumento de, aproximadamente, 7 vezes (0,12 – 0,82 gHAc.L⁻¹) a concentração do AVT afluente. Por outro lado, o sistema se mostrou mais eficiente no consumo desses ácidos, apresentando uma redução de 88 % na concentração excedente do efluente (Figura 5.46-b), de 1,15 para 0,14 gHAc.L⁻¹ nas condições G₇₅:V₂₅ e G₂₅:V₇₅, respectivamente. Ademais, a vinhaça possui em sua composição sais que auxiliaram na capacidade tampão do reator e, conforme aumentada a sua proporção no afluente, maior geração de AB foi observada no efluente. Desta forma, foi possível reduzir a suplementação de bicarbonato para 0,45 gNaHCO₃.gDQO⁻¹ (Figura 5.46-a). Esta estratégia garantiu que o pH

variava entre 7,0 – 7,8, de forma que o valor não extrapolou a faixa de 6,5 a 8,0, apontada como ideal para reatores termofílicos matenogênicos (Paulo *et al.*, 2003).

Figura 5.46 - Variação temporal das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente (▲) e efluente (◆) e suplementação de bicarbonato de sódio (--) e (b) valor do pH afluente (—) e efluente (✕) e concentrações de ácidos voláteis no afluente (▲) e efluente (◆) obtidas ao longo da Etapa I - do Subprojeto C

Fonte: Autora (2020).

Este comportamento foi obtido no Subprojeto A (soro e vinhaça - pág. 80), cuja adição de vinhaça favoreceu o desempenho do reator. Em outro estudo, Albuquerque *et al.* (2019) relataram um aumento de, aproximadamente, 150% na concentração de AB efluente ao aumentar a COV_A de 5 – 20 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, mesmo com a redução na relação de bicarbonato para 0,1 gNaHCO₃.gDQO⁻¹, em AnSBBR termofílico tratando somente vinhaça.

Em relação ao consumo de matéria orgânica ao longo das condições estudadas, a Figura 5.47 traz a variação na concentração de (a) DQO e (b) carboidratos e glicerina. Em termos de matéria orgânica facilmente biodegradável (carboidratos e glicerina), a mudança na composição afluente pouco afetou o sistema. A eficiência de remoção da glicerina permaneceu entre 96 - 99 %. No caso dos carboidratos, a adição da vinhaça aumentou a concentração no afluente, de 0,21 para 0,53 gCarboidrato.L⁻¹. No entanto, a eficiência de remoção apresentou uma ligeira melhora, de 85 para 91 % da condição G₇₅:V₂₅ para a G₂₅:V₇₅, respectivamente. Portanto, a partir desses resultados, foi possível relacionar a baixa eficiência de remoção de DQO obtida na condição G₇₅:V₂₅ (59 %) com a concentração de AVT efluente, visto que, conforme discutido anteriormente, a concentração de AVT reduziu em 88 % da condição G₇₅:V₂₅ para a G₂₅:V₇₅,

refletindo diretamente no aumento da eficiência de DQO para 88 %. Deste modo, a influência da composição do afluente foi mais expressiva em relação a análise de DQO.

Figura 5.47 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medida como (a) DQO para as amostras afluente (▲), efluente total (◆) e solúvel (●) e (b) Carboidratos afluente (▲) e efluente total (◆) e glicerina afluente (△) e efluente total (●) obtidas ao longo da Etapa I do Subprojeto C

Fonte: Autora (2020).

Baseando-se na Figura 5.47-a, ficou evidente que a diferença entre os valores de DQO das amostras total e solúvel (1 %) foi pouco significativa, indicando que os sólidos presentes na vinhaça não afetaram o desempenho do reator. Vale ressaltar que a vinhaça usada nos experimentos passou pelo processo de sedimentação, que ocorreu naturalmente nos frascos de armazenamento, de forma que os sólidos sedimentados não foram alimentados no reator. Por esta razão, o aumento da proporção de vinhaça no afluente não afetou a concentração dos sólidos voláteis totais. Contrário do que se esperava, observou-se a redução de, aproximadamente, 20 % nos ST e de 23 % dos SVT do afluente, sendo que a eficiência de remoção foi de 30 e 52 % em todas as condições, respectivamente.

Os valores dos compostos intermediários obtidos na condição G75:V25 (Tabela 5.29), sugerem que a elevada concentração dos ácidos acético e propiônico podem ter causado um desequilíbrio entre as comunidades acidogênica e metanogênica. Visto que, nas condições seguintes, a diminuição de glicerina no afluente contribuiu para um ambiente mais favorável às arqueias metanogênicas, sendo atingido um maior consumo de HAc (0,43 para 0,06 g.L⁻¹) e HPr (0,21 para 0,03 g.L⁻¹), refletindo diretamente na quantidade de metano produzido.

De fato, conforme apresentado na Tabela 5.29, houve um aumento de 36 % em relação ao volume de metano gerado por ciclo ($0,73 - 0,99 \text{ N-LCH}_4 \cdot \text{ciclo}^{-1}$) e melhora na qualidade do biogás, cuja proporção de metano aumentou de 54 % para 66 % na condição $G_{25}:V_{75}$ (Figura 5.48-b). Analisando os indicadores de desempenho apresentados na Tabela 5.30 e a variação da produtividade de metano ilustrada na Figura 5.48-a, notou-se que o aumento na proporção de vinhaça no afluente favoreceu em, aproximadamente, 39 % a produtividade de metano ($36 - 50 \text{ molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Em relação ao metano gerado por DQO removida ($Y_{\text{DQO-REM}}$), observou-se que o comportamento foi semelhante, permanecendo na faixa de 65 – 70 % do valor teórico ($15,6 \text{ mmolCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$).

Tabela 5.30 - Indicadores de desempenho das condições experimentais da Etapa I do Subprojeto C

Parâmetro	$G_{75}:V_{25}$	$G_{50}:V_{50}$	$G_{25}:V_{75}$
COV_A ($\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	5,9	5,6	5,6
COV_R ($\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	3,3	4,1	4,9
COE_A ($\text{kgDQO} \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	0,4	0,3	0,2
COE_R ($\text{kgDQO} \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	0,2	0,2	0,2
M_{SVT} (g)	43	53	73
C_X ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	14	20	28
$C_{X'}$ ($\text{g} \cdot \text{suporte}^{-1}$)	0,8	1,4	0,9
PrM ($\text{molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	36	41	50
PrME ($\text{molCH}_4 \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	2,3	2,1	1,8
$Y_{\text{DQO-AD}}$ ($\text{mmolCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$)	6,2	7,4	8,9
$Y_{\text{DQO-REM}}$ ($\text{mmolCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$)	10,9	10,1	10,1

Figura 5.48 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa I do Subprojeto C. Sendo: CH_4 (♦) e CO_2 (▲)

A melhora do desempenho do reator ao reduzir a quantidade de glicerina foi condizente com os estudos realizados por Holm-Nielsen *et al.* (2008) e Astals *et al.* (2013), cujos autores observaram que o aumento na produtividade de metano, em reator termofílico tratando esterco animal, cujo volume de glicerina adicionado não ultrapassasse 3 % (v/v), pois em volumes maiores houve instabilidade no sistema, provavelmente devido a um desequilíbrio entre a relação C/N e, conseqüentemente, na comunidade microbiana presente no reator. É importante ressaltar que, no presente estudo, atingiu-se estabilidade operacional em todas as condições experimentais, mesmo quando o volume de glicerina correspondeu a 5 %, na condição $G_{75}:V_{25}$, embora a diminuição desse valor favoreceu o desempenho do reator. Por outro lado, o estudo em AnSBBR mesofílico realizado por Lovato *et al.* (2019) observaram que a adição de vinhaça na codigestão com glicerina ocasionou em diminuição na produção de metano (59,8 para 57,8 $\text{mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Neste caso, os autores consideraram que a proporção mais adequada foi de 50 % glicerina e 50 % vinhaça.

Retomando a análise do estudo da composição da água residuária, durante o perfil foram colhidas amostras em intervalos de tempo de 30 min até 2 horas, depois a cada hora até 5 horas e outra amostra a 8 h de ciclo. Após a alimentação, a concentração de matéria orgânica foi diluída no líquido residual que permanece no reator. Por isso, as concentrações de matéria orgânica no ponto 0 h foram de 3,38, 2,10 e 1,85 $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$, de 0,09, 0,10 e 0,15 $\text{gCarboidrato} \cdot \text{L}^{-1}$ e de 1,46, 0,67, 0,16 $\text{gGlicerina} \cdot \text{L}^{-1}$ para as condições $G_{75}:V_{25}$, $G_{50}:V_{50}$ e $G_{25}:V_{75}$, respectivamente.

O modelo cinético ajustado e o perfil do consumo do substrato (C_s), produção/consumo dos compostos intermediários (C_{ci}) e produção de metano (C_m) estão apresentados na Figura 5.49, em que o modelo é representado pelas linhas e os dados experimentais pelos marcadores. Enquanto que a Tabela 5.31 traz os parâmetros cinéticos obtidos no modelo da rota metabólica. Vale destacar que foi considerado como substrato somente as concentrações de carboidrato e glicerina, apresentada em $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Os valores dos parâmetros cinéticos do consumo do substrato (k'_{1s}) demonstraram que a velocidade de reação aumentou conforme reduzida a quantidade de glicerina no reator (0,24 para 0,72 h^{-1}), provavelmente devido a menor quantidade de matéria orgânica facilmente biodegradável disponível no afluente. Este comportamento também pode ser observado analisando a Figura 5.49, na qual cerca de 76 % ($G_{75}:V_{25}$ e $G_{50}:V_{50}$) e 83 % ($G_{25}:V_{75}$) dos carboidratos foram consumidos em até 1 hora de ciclo, apresentando, no final do ciclo, eficiência >85 % em todas as condições estudadas. No caso da glicerina, considerando o mesmo intervalo de tempo, a eficiência de remoção foi de 69 %, 78% e 94 %, atingindo, no final do ciclo, valores >96 % nas condições de $G_{75}:V_{25}$, $G_{50}:V_{50}$ e $G_{25}:V_{75}$,

respectivamente. Em todas as condições, o parâmetro cinético de consumo do etanol ($k_{9\text{EtOH}}$) foi maior do que o parâmetro $k'_{1\text{S}}$, indicando que este era preferencialmente usado como fonte de energia, o que está de acordo com os resultados decrescente da concentração do etanol até atingir concentração abaixo do limite de detecção por volta de 2 h de ciclo (Figura 5.49-b).

Figura 5.49 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C_S), concentração dos compostos intermediários (C_{CI}) e concentração de metano (C_M) ao longo do ciclo para as condições (a) $G_{75}:V_{25}$, (b) $G_{50}:V_{50}$ e (c) $G_{25}:V_{75}$

Fonte: Autora (2020).

Tabela 5.31 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica da Etapa I do Subprojeto C

Fase	Parâmetro (h^{-1})	$G_{75}:V_{25}$	$G_{50}:V_{50}$	$G_{25}:V_{75}$
Hidrólise e acidogênese	$k'_{1\text{S}}$	0,24	0,17	0,72
	$k_{1\text{HAc}}$	0,23	0,34	0,42
	$k_{2\text{HPr}}$	0,04	0,21	0,29
	$k_{3\text{HBu}}$	0,04	0,13	0,15
	$k_{4\text{HVa}}$	0,01	0,03	0,05
	$k_{5\text{EtOH}}$	0,02	0,00	0,11
Acetogênese	$k_{6\text{HAc}}$	0,40	0,07	0,36
	$k_{9\text{HAc}}$	0,13	0,11	0,42
	$k_{7\text{HPr}}$	0,08	0,00	0,07
	$k_{8\text{HBu}}$	0,09	0,02	0,00
	$k_{9\text{EtOH}}$	1,49	0,67	0,98
Metanogênese	$k_{10\text{M}}$	0,23	0,76	0,70
	$k_{11\text{M}}$	0,00	0,44	1,53

Em relação à formação/consumo dos compostos intermediários, o ácido acético foi o composto predominante em todas as condições, seguido pelo ácido propiônico. É interessante destacar que na condição $G_{25}:V_{75}$, a menor concentração de HAc e HPr está associada a maior atividade das arqueias metanogênicas. Analisando a rota de produção de metano, na qual k_{10M} representa a rota acetoclástica e k_{11M} a rota hidrogenotrófica, a produção de metano nas condições $G_{75}:V_{25}$ e $G_{50}:V_{50}$ foi predominante pela rota acetoclástica ($k_{10M} > k_{11M}$). Essas condições também apresentaram alta concentração de ácidos intermediários, indicando que o meio reacional não favoreceu a atividade das arqueias hidrogenotróficas. Enquanto que na condição $G_{25}:V_{75}$ a produção de metano foi preferencialmente por essa via ($k_{11M} > k_{10M}$), resultando na melhora de metano produzido por ciclo (C_M - Figura 5.49).

Portanto, os resultados obtidos nesta etapa mostraram que a composição da água residuária com maior proporção de vinhaça de cana-de-açúcar ($G_{25}:V_{75}$), favoreceu a estabilidade e o desempenho do reator em relação ao consumo dos ácidos voláteis totais, da matéria orgânica e da produtividade de metano.

5.3.3 Etapa II –Estratégia de alimentação e otimização

Nesta etapa foi estudada a influência da estratégia da alimentação na estabilidade e no desempenho do sistema. O reator foi operado por 18 dias (54 ciclos), mantendo-se constantes a carga orgânica aplicada em $5,9 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (5 gDQO.L^{-1} - valor teórico), a temperatura em 55°C e a composição da água residuária de 25 % glicerina e 75 % vinhaça de cana-de-açúcar. Em seguida, foi realizada a otimização do reator, considerando o aumento da COV_A , através da concentração do afluente. A otimização durou 122 dias (366 ciclos), considerando os períodos de instabilidade (27 dias) e de aumento de carga (16 dias). Devido a problemas operacionais detalhados mais adiante, foi necessário reduzir a proporção de glicerina. Portanto, a operação com composição de $G_{25}:V_{75}$ durou 39 dias e de $G_{12,5}:V_{87,5}$ durou 40 dias. Cada condição experimental foi denominada por BA, que corresponde a operação em batelada alimentada, um algarismo corresponde a composição do afluente, sendo BA_I referente a 25 % glicerina e 75 % vinhaça ($G_{25}:V_{75}$) e BA_{II} corresponde a 12,5 % glicerina e 87,5 % vinhaça ($G_{12,5}:V_{87,5}$). Para exemplificar, a condição BA_{I-7} foi operada em batelada alimentada, com composição de $G_{25}:V_{75}$ e COV_A de $7 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (valor teórico). A Tabela 5.32 sumariza os valores médios referentes ao monitoramento e a Tabela 5.33 apresenta os indicadores de desempenho calculados para cada condição experimental desta etapa.

Tabela 5.32 - Valores médios dos parâmetros monitorados durante os ensaios da Etapa II do Subprojeto C

Parâmetro	BA _{I-5}	BA _{I-7}	BA _{II-7}	BA _{II-10}
C _{MOAFL} (gDQO.L ⁻¹)	5,14±0,19(9)	7,07±0,15(9)	7,02±0,24(9)	10,1±0,13(8)
ε _{MOT} (%)	83±1(6)	66±3(6)	73±1(8)	69±1(8)
ε _{MOF} (%)	84±2(6)	68±3(6)	75±1(8)	72±2(8)
C _{CAFL} (gCarboidrato.L ⁻¹)	0,87±0,08(8)	1,23±0,14(9)	1,68±0,07(5)	2,24±0,14(8)
ε _{CT} (%)	90±1(6)	88±1(6)	91±1(8)	91±1(8)
ε _{CF} (%)	91±1(6)	90±1(6)	92±0(8)	92±1(8)
C _{GAFI} (gGlicerina.L ⁻¹)	1,35±0,03(9)	2,14±0,05(9)	1,46±0,11(9)	2,26±0,16(9)
ε _{GT} (%)	99±0,1(9)	99±0,1(6)	99±0,1(8)	99±0,1(8)
pH _{AFL} (u)	7,4±0,1(9)	7,6±0,1(7)	7,4±0,1(6)	7,3±0,1(8)
pH _{EFL} (u)	7,5±0,1(5)	7,7±0,1(7)	7,6±0,1(6)	7,6±0,1(5)
AVT _{AFL} (gHAc.L ⁻¹)	0,58±0,02(9)	0,95±0,07(7)	0,96±0,08(6)	1,43±0,06(5)
AVT _{EFL} (gHAc.L ⁻¹)	0,19±0,01(5)	1,18±0,08(7)	0,80±0,03(6)	1,41±0,12(5)
AB _{AFL} (gCaCO ₃ .L ⁻¹)	0,86±0,02(9)	2,87±0,40(7)	1,68±0,13(6)	1,82±0,22(5)
AB _{EFL} (gCaCO ₃ .L ⁻¹)	1,52±0,09(5)	3,04±0,29(7)	2,60±0,25(6)	2,38±0,14(5)
HAC _{AFL} (mg.L ⁻¹)	198	210	232	384
HAC _{EFL} (mg.L ⁻¹)	137	599	514	796
HP _{EFL} (mg.L ⁻¹)	32	146	87	127
EtOH _{AFL} (mg.L ⁻¹)	177	195	227	305
EtOH _{EFL} (mg.L ⁻¹)	0	0	0	0
ST _{AFL} (g.L ⁻¹)	5,32±0,22(3)	11,8±1,64(4)	9,68±0,69(4)	12,7±0,55(3)
ST _{EFL} (g.L ⁻¹)	3,28±0,28(3)	6,49±0,41(3)	5,83±0,31(4)	7,11±0,22(3)
SVT _{AFL} (g.L ⁻¹)	2,94±0,29(3)	5,83±0,91(4)	4,85±0,25(4)	6,58±0,42(3)
SVT _{EFL} (g.L ⁻¹)	1,30±0,13(3)	1,65±0,07(3)	1,41±0,11(4)	1,93±0,03(3)
SST _{AFL} (g.L ⁻¹)	0,11±0,01(3)	0,16±0,02(4)	0,18±0,01(4)	0,18±0,02(3)
SST _{EFL} (g.L ⁻¹)	0,08±0,01(3)	0,12±0,01(3)	0,14±0,01(4)	0,17±0,01(3)
SSV _{AFL} (g.L ⁻¹)	0,05±0,01(3)	0,12±0,01 (4)	0,10±0,01(4)	0,11±0,01(3)
SSV _{EFL} (g.L ⁻¹)	0,04±0,01(3)	0,07±0,01(3)	0,09±0,01(4)	0,10±0,01(3)
V _{CH4} (N-L _{CH4} .ciclo ⁻¹)	872±26(6)	1062±47(7)	1049±33(7)	1479±47(6)
X _{CH4} (%)	67	57	61	57

A margem de erro representa o desvio padrão entre as amostras; O valor entre parênteses representa o número de amostras utilizadas no cálculo dos valores médios; As concentrações do ácido propiônico no afluente e dos ácidos butírico e valérico no afluente e efluente foram abaixo do limite mínimo detectável

Em termos de estabilidade operacional, baseando nos parâmetros de pH, AB, AVT, remoção de matéria orgânica e sólidos, o comportamento do reator foi similar ao obtido na condição em bateladas sequenciais G₂₅:V₇₅. O pH se manteve na faixa de 7,5, a concentração de AVT aumentou para 0,19 gHAc.L⁻¹ e a geração de AB foi suficiente para evitar a acidificação do meio, com concentração excedente de 1,52 gCaCO₃.L⁻¹. Embora a condição em batelada alimentada (BA_{I-5}) tenha obtido resultados ligeiramente menores em relação à operação em bateladas sequenciais, considerando a remoção de DQO (de 88 para 84 %) e a produtividade de metano (de 50 para 43 mol_{CH4}.m⁻³.d⁻¹), essa estratégia de alimentação foi escolhida para dar continuidade aos ensaios de otimização, pois permite que os efeitos do aumento da carga orgânica e de compostos potencialmente tóxicos ou de difícil degradação

sejam amortizados, permitindo, assim, que as reações bioquímicas ocorrem simultaneamente à etapa de alimentação. Além disso, a escolha da estratégia de alimentação foi baseada nos resultados obtidos nos subprojetos A e B (subitem 5.1 e 5.2), cuja alteração para batelada alimentada resultou na melhora do desempenho do reator.

Figura 5.50 - Variação das concentrações de (a) alcalinidade a bicarbonato afluente ($\blacktriangle$) e efluente ($\blacklozenge$) e suplementação de bicarbonato (--) e (b) valor do pH afluente (---) e efluente (---) e concentrações de ácidos voláteis no afluente ($\blacktriangle$) e efluente ($\blacklozenge$) obtidas ao longo da Etapa II do Subprojeto C

Fonte: Autora (2020).

Inicialmente, foi previsto aumentar a COV_A de 5 para $10 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (valor teórico), por meio da concentração de matéria orgânica, em degraus de 1 gDQO.L^{-1} , mantendo-se a composição de 25 % glicerina e 75 % vinhaça ($G_{25}:V_{75}$). No entanto, durante o experimento, uma queda de energia, de 24 horas de duração, provocou o resfriamento do reator para 30°C , causando redução da atividade metanogênica termofílica e, consequentemente, acúmulo de ácidos no reator. Após normalizado o aquecimento, ao atingir a 10 gDQO.L^{-1} ($10 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$), o sistema apresentou sinais de instabilidade nos primeiros 7 dias (dias 109 a 116), resultando no acúmulo de ácidos voláteis totais no efluente (Figura 5.50-b), cuja concentração aumentou de 0,21 para $2,91 \text{ gHAc.L}^{-1}$ (dados não apresentados). Consequentemente, a eficiência de remoção de DQO foi afetada negativamente, apresentando redução no valor de 80 para 22 % (Figura 5.51-a), bem como a composição do biogás, apresentando queda de 60 para 48 % de metano (Figura 5.52-b). Isso está associado a perturbação na comunidade microbiana presente no reator, criando um ambiente desfavorável a atividade das arqueias metanogênicas.

É válido destacar que, durante este período de instabilidade, não foi observado o desprendimento da biomassa aderida ao suporte inerte, uma vez que a quantidade de sólidos no efluente não se elevou significativamente (Tabela 5.32).

Desta forma, no intuito de evitar o colapso do reator, a concentração afluenta foi diminuída para 7 gDQO.L⁻¹. Ao identificar a recuperação do sistema, foi realizado o aumento da concentração para 9 gDQO.L⁻¹ e, posteriormente, para 10 gDQO.L⁻¹ (dias 120 a 125). Esse processo gerou perturbações no sistema, apresentando sinais de instabilidade. Portanto, optou-se por limitar a COV_A para 7 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, equivalente a concentração de 7 gDQO.L⁻¹ (BA_{I-7}), para garantir novamente a estabilidade do reator. Embora a concentração de AVT tenha decaído 60 % (2,90 para 1,18 gHAc.L⁻¹), houve um aumento considerável nas concentrações de HAc (0,14 para 0,60 g.L⁻¹) e HPr (0,03 para 0,15 g.L⁻¹) em relação a condição BA_{I-5} (equivalente a G₂₅:V₇₅ da Etapa I). A eficiência de remoção de DQO se manteve em 68 %, a de carboidrato e a de glicerina acima de 90 e 99 %, respectivamente (Figura 5.51). Embora esses resultados não apresentaram diferenciação em relação a condição operada com 5 gDQO.L⁻¹, houve melhora em 21 % na produtividade de metano (43 para 52 molCH₄.m⁻³.d⁻¹), conforme apresentado na Figura 5.52-a, e de 11 % no rendimento de metano produzido por matéria orgânica removida (Y_{DQO-REM}), de 8,7 para 9,7 mmolCH₄.gDQO⁻¹ (Tabela 5.33).

Figura 5.51 - Variação temporal das concentrações de matéria orgânica medida como (a) DQO para as amostras afluenta (▲), efluente total (◆) e solúvel (●) e (b) Carboidratos afluenta (▲) e efluente total (◆) e glicerina afluenta (△) e efluente total (●) obtidas ao longo da Etapa II do Subprojeto C

Figura 5.52 - Variação temporal da (a) produtividade molar de metano e dióxido de carbono e (b) composição do biogás ao longo da Etapa II do Subprojeto C. Sendo: CH₄ (♦) e CO₂ (▲)

Fonte: Autora (2020).

Tabela 5.33 - Indicadores de desempenho calculados nos ensaios da Etapas II do Subprojeto C

Parâmetro	BA _{I-5}	BA _{I-7}	BA _{II-7}	BA _{II-10}
COV _A (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	5,9	7,9	7,8	11,1
COV _R (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	5,0	5,4	5,9	8,0
COE _A (kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3	0,4	0,3	0,6
COE _R (kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,2	0,2	0,2	0,4
M _{SVT} (g)	54	62	69	54
C _X (g.L ⁻¹)	20	23	26	20
C _{X'} (g.suporte ⁻¹)	0,9	0,9	0,9	0,6
PrM (mol _{CH4} .m ⁻³ .d ⁻¹)	43	52	52	73
PrME (mol _{CH4} .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,2	2,3	2,0	3,7
Y _{DQO-AD} (mmol _{CH4} .gDQO ⁻¹)	7,3	6,6	6,7	6,5
Y _{DQO-REM} (mmol _{CH4} .gDQO ⁻¹)	8,7	9,7	8,9	9,1

Buscando-se atingir a concentração inicialmente planejada, optou-se por modificar a composição do afluente para 12,5 % glicerina e 87,5 % vinhaça. Neste caso, a instabilidade do processo foi atribuída a glicerina, baseando-se nos resultados obtidos por Astals *et al.* (2013) e Zucoloto *et al.* (2019). Os autores relataram problemas operacionais do reator termofílico, como o aumento na concentração de ácidos graxos de cadeia longa, que podem aderir na parede

celular dos microrganismos, causando obstrução na passagem de nutrientes, e um aumento na relação C/N (Astals *et al.*, 2013; Hwu *et al.*, 1998; Viana *et al.*, 2012a).

De fato, a diminuição da quantidade de glicerina para 12,5 %, potencializou a conversão dos AVT, reduzindo em 32 % a concentração no efluente (1,18 para 0,8 gHAc.L⁻¹), favorecendo também a eficiência de remoção de DQO, apresentando valor de 75 % (Figura 5.51) e a porcentagem de metano no biogás (61 % - Figura 5.52). Analisando os compostos intermediários, pode-se notar uma melhora no consumo dos ácidos acético e propiônico, indicando a adequação do meio reacional à comunidade metanogênica. No entanto, em relação aos indicadores de desempenho apresentados na Tabela 5.33, os resultados foram similares em ambos as condições, sendo que a produtividade de metano permaneceu em 52 mol_{CH₄}.m⁻³.d⁻¹.

Além disso, a composição de 12,5 % glicerina e 87,5 % vinhaça (G_{12,5}:V_{87,5}) permitiu o aumento da COV_A para 11,1 kgCOD.m⁻³.d⁻¹, sem afetar a estabilidade do reator. O pH se manteve em 7,6 durante todo o ensaio, embora a concentração de AVT tenha apresentado um aumento para 1,41 gHAc.L⁻¹, conforme observado na Figura 5.50. Analisando a Figura 5.51, observou-se que a eficiência de remoção de matéria orgânica foi pouco afetada, permanecendo próximo a 72, 92 e 99 %, em relação a DQO, carboidratos e glicerina, respectivamente (Tabela 5.32). Em relação ao volume de metano gerado por ciclo, foi reportado um aumento de 41 % no valor (1049 para 1479 N-LCH₄.ciclo⁻¹), refletindo também na produtividade de metano (Figura 5.52). Este comportamento era esperado, uma vez que a produtividade de biogás está diretamente relacionada com a disponibilidade de matéria orgânica para os microrganismos.

No entanto, esses resultados foram inferiores aos obtidos na condição mesofílica estudada por Lovato *et al.* (2019), em que os autores mantiveram a estabilidade do sistema e atingiram maior produtividade de metano na condição G₅₀:V₅₀ operando com COV_A de 10 kgCOD.m⁻³.d⁻¹. A eficiência de remoção de DQO foi de 90 % e a produtividade de metano foi de 139.3 molCH₄.m⁻³.d⁻¹, representando quase o dobro da obtida no presente trabalho (73 molCH₄.m⁻³.d⁻¹). Este desempenho vai em descontra com os resultados de Albuquerque *et al.* (2019), cujo AnSBBR termofílico tratando somente vinhaça atingiu produtividade de metano 47 % superior aos reatores mesofílicos, sendo potencializada conforme aumentada a COV_A.

O modelo cinético ajustado e o perfil do consumo do substrato (C_S), produção/consumo dos compostos intermediários (C_{CI}) e produção de metano (C_M) estão apresentados na Figura 5.53, em que o modelo é representado pelas linhas e os dados experimentais pelos marcadores. Enquanto que a Tabela 5.34 traz os parâmetros cinéticos obtidos no modelo da rota metabólica. Vale destacar que foi considerado como substrato somente as concentrações de carboidrato e glicerina, apresentada em mmol.L⁻¹. É importante ressaltar que os valores dos parâmetros

cinéticos indicam qual a rota dominante em uma determinada etapa da rota metabólica, mas não há relação direta entre esses valores e a eficiência obtida em um determinado experimento.

Analizando a fase de hidrólise e acidogênese, foi possível constatar que a mudança na composição do afluente gerou o aumento nos valores dos parâmetros cinéticos relacionados à formação de ácidos ($k_{1\text{HAc}}$, $k_{2\text{HPr}}$, $k_{3\text{HBu}}$, $k_{4\text{HVa}}$), com destaque a produção de HAc e HPr. Em todas as condições, o parâmetro cinético de consumo do etanol ($k_{9\text{EtOH}}$) foi maior do que o que parâmetro de formação ($k_{5\text{EtOH}}$), indicando que este composto era rapidamente utilizado como fonte de energia, o que está de acordo com os resultados decrescente da concentração do etanol ao longo do ciclo (Figura 5.53). Em relação a produção de metano, somente na condição BA_{I-5}, a rota acetoclástica foi a predominante ($k_{10\text{M}} > k_{11\text{M}}$), corroborando com os dados experimentais mostrados na Figura 5.53, na qual HAc apresentou menor concentração, sugerindo que houve maior eficiência no seu consumo ao longo do ciclo. As outras condições apresentaram formação de metano preferencialmente pela via hidrogenotrófica, sugerindo que houve um aumento na atividade das arqueas consumidoras de hidrogênio.

Tabela 5.34 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica obtidos nos ensaios da Etapa II do Subprojeto C

Fase	Parâmetro (h^{-1})	BA _{I-5}	BA _{I-7}	BA _{II-7}	BA _{II-10}
Hidrólise e acidogênese	$k'_{1\text{S}}$	1,77	1,70	2,29	2,31
	$k_{1\text{HAc}}$	2,02	3,06	3,00	3,62
	$k_{2\text{HPr}}$	0,27	0,09	0,82	0,99
	$k_{3\text{HBu}}$	0,15	0,29	0,43	0,46
	$k_{4\text{HVa}}$	0,00	0,00	0,00	0,00
	$k_{5\text{EtOH}}$	0,03	0,09	0,22	0,64
Acetogênese	$k_{6\text{HAc}}$	0,04	2,11	0,00	0,00
	$k_{10\text{HAc}}$	0,39	0,47	0,13	0,13
	$k_{6\text{HPr}}$	0,18	0,00	0,31	0,29
	$k_{7\text{HBu}}$	0,17	0,37	0,44	0,65
	$k_{8\text{HBu}}$	0,08	0,08	0,08	0,08
	$k_{9\text{EtOH}}$	0,52	0,56	0,60	0,82
Metanogênese	$k_{10\text{M}}$	0,56	0,20	0,07	0,12
	$k_{11\text{M}}$	0,19	0,42	1,05	1,14

Figura 5.53 - Modelo cinético ajustado (linha) e dados experimentais (marcadores) referente a concentração de substrato (C_S), concentração dos compostos intermediários (C_{CI}) e concentração de metano (C_M) ao longo do ciclo para as condições (a) BA_{I-5} , (b) BA_{I-7} , (c) BA_{II-7} e (d) BA_{II-10}

Fonte: Autora (2020).

Para identificar a influência da estratégia adotada para a otimização do sistema, foi feita uma comparação entre as condições desta etapa, considerando a remoção de matéria orgânica e produtividade de metano. Através da relação entre a carga orgânica removida e carga orgânica aplicada, apresentada na Figura 5.54-a, foi possível identificar uma tendência linear crescente para ambas as composições, sugerindo que o limite máximo do reator, em relação a carga orgânica, não foi atingido. Apesar disso, nota-se que a redução na glicerina beneficiou o consumo da matéria orgânica, cuja eficiência de remoção aumentou de 68 para 75 % ao operar com 12,5 % de glicerina no afluente. No que diz respeito a relação entre $PrM \times COV_A$ (Figura 5.54-b), observou-se que a produtividade de metano esteve mais interligada com a carga orgânica do que com a composição da água residuária, visto que o valor se manteve em $52 \text{ molCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ nas condições operadas com COV_A de $7 \text{ kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (valor teórico).

Figura 5.54 - Relação entre (a) carga orgânica removida x aplicada e (b) produtividade de metano x carga orgânica aplicada das condições em batelada alimentada BA_I (■) e BA_{II} (●)

Fonte: Autora (2020).

5.3.4 Exames Microbiológicos

Ao final de cada condição experimental foi realizada a análise morfológica da biomassa imobilizada no suporte inerte. A Figura 5.55 é referente a análise realizada da condição BA_{I-5}. Foi possível observar uma diversidade microbiana abundante, indicando a boa aderência ao suporte inerte. As morfologias predominantes foram de bactérias filamentosas e de bastonetes de diferentes tamanhos, podendo ser associadas a arqueias do gênero *Methanobacterim*. As estruturas internas brilhantes com contorno preto correspondem ao endoesporos de bactérias, que são formas de resistência as condições ambientais desfavoráveis, correspondentes ao gênero *Clostridium sp.* Na análise de fluorescência, os microrganismos metanogênicos que possuem a coenzima F₄₂₀ absorvem a luz e se destacam com um brilho fluorescente. Foi observada baixa densidade de bastonetes fluorescentes similares ao gênero *Methanobacterium*, que produzem metano a partir do hidrogênio e gás carbônico. A presença de cocos fluorescentes sugerem a presença do gênero *Methanosarcina*, que apesar da baixa afinidade com acetato, apresenta maior taxa máxima de crescimento, ou seja, o processo de reprodução é mais rápido. Vale ressaltar que somente através da morfologia da célula é difícil identificar com clareza a que família está relacionado. Neste caso, os bacilos podem ser relacionados tanto à uma bactéria como à uma arqueia.

A microscopia realizada da amostra retirada da condição BA_{II-7} apresentada na Figura 5.56, mostrou um aglomerado de cocos com estrutura similar a endoesporos. Os bastonetes com endoesporos correspondentes a bactérias do gênero *Clostridium sp.* Através da análise de fluorescência verificou-se maior dispersão das arqueias metanogênicas, com um aumento de cocos fluorescentes, os quais são semelhantes ao gênero *Methanosarcina*.

Figura 5.55 - Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição BA_{I-5}

Fonte: Autora (2020).

Figura 5.56 - Morfologia microbiana aumentada em 1000x da biomassa imobilizada sem (esquerda) e com fluorescência (direita) após a operação da condição BA_{II-7}

Fonte: Autora (2020).

5.3.5 Estimativa do potencial energético

A estimativa da produção energética foi realizada baseada no modelo proposto por Lovato *et al.* (2019), considerando os resultados obtidos na condição experimental da condição BA_{II-10}, cuja composição foi de 12,5 % glicerina e 87,5 % vinhaça de cana-de-açúcar, COV_A de 11,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (10,1 gDQO.L⁻¹) e operação em batelada alimentada a 55 °C. A Tabela 5.35 traz os parâmetros de projeto utilizados nos cálculos de aumento de escala. Nesta proposta, foi considerada a vinhaça como substrato principal, baseado nos experimentos em laboratório e no grande volume de geração, o que implicaria que o tratamento fosse realizado na própria usina de etanol. Além disso, a glicerina é um composto inerte e de fácil armazenamento, facilitando o seu transporte, bem como o seu acondicionamento.

Os dados industriais foram obtidos de uma unidade de produção de etanol localizada no interior do estado de São Paulo, na qual o período de safra foi de 253 dias e o volume aproximado de geração de vinhaça foi de 1,96x10⁶ m³.ano⁻¹ (7.747 m³.d⁻¹), com concentração de matéria orgânica de 21,5 gDQO.L⁻¹ (dado medido em laboratório). A quantidade de glicerina necessária para alcançar a composição do afluente de 12,5 % (base de DQO) seria de 4.980 m³.ano⁻¹ (19,7 m³.d⁻¹), equivalente a 23,4 m³.d⁻¹ alimentados (0,3 % v/v).

Tabela 5.35 - Parâmetros de projeto utilizados e valores calculados no aumento de escala

Parâmetros	Vinhaça ¹	Glicerina ²	G ₃₃ :V ₆₇ ³	G ₅₀ :V ₅₀ ⁴	BA _{I-5} ⁴	BA _{II-10} ⁴
V _{LAB-A} (L.ciclo ⁻¹)	1,01	1,00	1,00	1,01	1,03	1,00
V _{LAB-RES} (L)	2,71	1,88	2,00	1,66	1,66	1,73
C _{LAB-AFL} (gDQO.L ⁻¹)	4,81	5,00	4,70	4,93	5,14	10,14
C _{LAB-EFL} (gDQO.L ⁻¹)	0,63	2,00	0,33	1,30	0,81	2,86
PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	65,0	56,8	58,6	41,4	43,4	72,6
Y _{MO} (molCH ₄ .kgDQO ⁻¹)	13,9	10,9	13,4	10,1	8,7	9,1
Volume total (m ³)	71.416	103.302	80.693	164.805	90.127	43.320
Volume de cada reator (m ³)	17.854	25.826	20.173	41.201	22.532	10.830
Número de reatores	4	4	4	4	4	4
Prod _{CH₄} (mol.d ⁻¹)	2,3x10 ⁶	1,8x10 ⁶	3,3x10 ⁶	3,3x10 ⁶	1,9x10 ⁶	1,5x10 ⁶
Potência (MW)	8,4	6,7	12,3	12,1	7,0	5,7
Energia (kWh.mês ⁻¹)	6,0x10 ⁶	4,9x10 ⁶	8,8x10 ⁶	8,7x10 ⁶	5,0x10 ⁶	4,1x10 ⁶

¹ Albuquerque *et al.* (2019); ² Zucoloto *et al.* (2019); ³ Lovato *et al.* (2019a); ⁴ Autora (2020)

Para realizar a codigestão de 12,5 % glicerina e 87,5 % vinhaça, foi estimado um reator AnSBBR em escala industrial com volume de 43.320 m³. Devido a sua operação descontínua em bateladas sequenciais, foi estimado o uso de 04 reatores com volume de 10.830 m³ cada, com funcionamento em paralelo, conforme mostrado na Figura 5.57, de forma a garantir um sistema de tratamento de fluxo contínuo que comporte todo o volume de vinhaça gerada. Neste caso, em cada reator seria alimentado uma quantidade de 15.863 kgDQO.ciclo⁻¹, resultando em um efluente com 5.496 kgDQO.ciclo⁻¹, sendo a produção total de metano de 1,53x10⁶ molCH₄.d⁻¹. Se a destinação do metano fosse somente para geração de energia elétrica em um motor com rendimento de 40 %, seriam gerados 4,1x10⁶ kWh.mês⁻¹, quantidade equivalente ao consumo de energia de 25.119 habitantes (média brasileira de 163 kwh.mês⁻¹). Considerando que a usina decida vender para a rede a energia elétrica produzida pelo sistema, a receita por safra chegaria a ⁷R\$6.210.738,00. No entanto, ao analisar a estimativa realizada com os dados obtidos na condição G₅₀:V₅₀, foi possível constatar um aumento de 112 % no potencial de recuperação de energia (8,7x10⁶ kWh.mês⁻¹), o que seria suficiente para suprir o consumo de energia mensal de uma cidade de 53.273 habitantes, ou gerar uma receita de R\$13.172.013,00 por safra. Para isso, seria necessário um sistema 3,8 vezes maior, composto por 4 reatores com volume de 41.201 m³ cada. Essa estimativa de produção industrial e o aumento da escala de laboratório para real neste estudo revelou que é possível aumentar a rentabilidade do sistema, em relação à produção de energia, ao adotar o tratamento com a carga orgânica mais baixa (5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ – G₅₀:V₅₀), no entanto, isso causaria um aumento considerável no volume dos reatores, sendo necessário realizar uma análise de viabilidade econômica para cada caso.

⁷ Foi considerado o valor de R\$179,87 por MWh, referente ao leilão de energia de 2019 (ANEEL, 2019).

Figura 5.57 - Fluxograma da codigestão de glicerina e vinhaça em AnSBBR termofílico

Fonte: Autora (2020).

A Tabela 5.35 apresenta a estimativa do potencial energético realizado com dados obtidos na literatura, referente aos estudos do tratamento de vinhaça e de glicerina em AnSBBR termofílico, realizados por Albuquerque *et al.* (2019) e Zucoloto *et al.* (2019), respectivamente, e da codigestão de glicerina e vinhaça em AnSBBR mesofílico, realizado por Lovato *et al.* (2019a). Para manter a coerência nos cálculos realizados para a monodigestão, foi considerada a mesma quantidade de matéria orgânica alimentada por dia nos reatores (166.561 kgDQO.d⁻¹), tendo como base limitante a matéria orgânica proveniente da vinhaça gerada por safra. Comparando com os resultados obtidos no tratamento de vinhaça em AnSBBR termofílico com concentração afluyente de 5 gDQO.L⁻¹, a codigestão de 25 % glicerina e 75 % vinhaça gerou 7,0 MW, representando uma perda de 16 % no potencial de energia produzida (8,4 para 7,0 MW). Em relação ao tratamento somente de glicerina, a codigestão resultou no aumento de, aproximadamente, 4,5 % (de 6,7 para 7,0 MW).

Baseando-se no potencial energético da codigestão de 33 % glicerina e 67 % vinhaça em AnSBBR mesofílico, o tratamento termofílico realizado neste trabalho não se mostrou benéfico ao sistema, apresentando uma recuperação energética cerca de 43 % inferior, de 7,0 vs. 12,3 MW, sendo esse valor muito próximo do potencial energético obtido na condição G₅₀:V₅₀.

5.3.6 Comparação com a literatura

Até o presente momento não foi reportado na literatura estudos da codigestão de glicerina e vinhaça de cana-de-açúcar em reator termofílico, sendo o único encontrado foi em reator mesofílico. A Tabela 5.36 sumariza alguns trabalhos relacionados com a produção de metano a partir da monodigestão de glicerina e de vinhaça e da codigestão desses substratos.

Tabela 5.36 - Trabalhos da literatura para a produção de metano a partir da monodigestão da glicerina e da vinhaça de cana-de-açúcar e da codigestão de glicerina e vinhaça ou melaço

Reator	Substrato	T (°C)	t _{ciclo} (h)	COVA (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	ε _{DQO} (%)	PrV (N-L _{CH4} .m ⁻³ .d ⁻¹)	Autor
AnSBBR	G ₂₅ :V ₇₅	55	8	5,9	84	972	Este trabalho
	G _{12,5} :V _{87,5}			11,1	72	1628	
AnSBBR	G ₅₀ :V ₅₀	30	8	5,0	93	1.465	(Lovato <i>et al.</i> , 2019b)
			6	10,0	90	3.121	
AnSBBR	G ₈₆ :M ₁₄	55	8	7,7	63	1.891	(Zucoloto <i>et al.</i> , 2019)
AnSBBR	Glicerina	55	8	6,5	55	1.443	(Zucoloto <i>et al.</i> , 2019)
AnSBBR	Vinhaça	55	8	6,5	87	1.458	(Albuquerque <i>et al.</i> , 2019a)
				11,1	87	3.163	

Lovato *et al.* (2019a) estudaram a codigestão de glicerina e vinhaça de cana-de-açúcar visando a produção de metano em AnSBBR mesofílico operado com COV_A de 5,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Os autores verificaram que o aumento da proporção de vinhaça (de 33 para 67 %) não afetou significativamente o sistema. A eficiência de remoção de DQO permaneceu em 91 % e a produtividade de metano variou de 1.349 para 1.312 L_{CH4}.m⁻³.d⁻¹. Adotando a composição de G₅₀:V₅₀ e COV_A 10,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, o sistema atingiu a produtividade de 3.121 L_{CH4}.m⁻³.d⁻¹. Em todos os casos, o reator operado em condição mesofílica superou o desempenho do reator termofílico. Elevadas temperaturas favorecem a degradação da matéria orgânica e produção de metano, porém podem potencializar os efeitos deletérios de compostos presente na água residuária, como os tóxicos, por exemplo. Embora ambos substratos sejam considerados de difícil tratamento, neste trabalho atribuiu-se à glicerina o menor desempenho do reator termofílico, conforme mostrado nos trabalhos de Holm-Nielsen *et al.* (2008) e Astals *et al.* (2013), em que foi relatada instabilidade no processo devido à adição de glicerina em valores maiores que 3 % (v/v). Além disso, em relação ao tratamento da vinhaça, Albuquerque *et al.* (2019) demonstraram superioridade dos reatores termofílicos em comparação com os mesofílicos, para COV_A mais elevadas, na faixa de 10 a 25 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, resultando na produtividade de metano de 4.016 a 7.888 L_{CH4}.m⁻³.d⁻¹ (dados não apresentados).

Considerando o estudo de Zucoloto *et al.* (2019), foi realizada a codigestão de 86 % glicerina e 14 % de melaço de cana-de-açúcar com o intuito de evitar a falha do sistema por

causa da concentração dos AVT e, consequentemente, otimizar a produção de metano ao elevar a COV_A para $7,7 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Essa estratégia proporcionou o aumento de 31 % na produtividade de metano (1143 para $1891 \text{ LCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$), entretanto a eficiência de remoção de DQO foi 5 % menor e a concentração de AVT atingiu concentração de $2,0 \text{ gHAc.L}^{-1}$. Esses resultados se mostraram superiores aos obtidos no presente trabalho, mesmo nas condições em que foi diminuída a quantidade de glicerina no afluente e foi elevada a COV_A , o que resultou em redução de 14 % da produtividade de metano ($1.628 \text{ LCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$).

Outrossim, a codigestão operada com COV_A de $5,1 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ não foi vantajosa se comparado com o tratamento termofílico de vinhaça de cana-de-açúcar em AnSBBR, conforme apresentado em Albuquerque *et al.* (2019). A produtividade de metano foi 50 % maior ($1.458 \text{ LCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$) na monodigestão, sendo essa diferença muito mais evidente se analisar as condições operadas com COV_A de $11,1 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, cuja PrV foi de $3.163 \text{ LCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, equivalente a quase o dobro do valor obtido na codigestão ($1628 \text{ LCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$).

Esta análise com a literatura demonstrou a baixa eficiência da codigestão de glicerina e vinhaça em condição termofílica. Neste caso, a combinação entre os substratos não forneceu melhorias no desempenho do reator, provavelmente devido a deficiências nutricionais similares nos dois substratos, que apresentam elevada relação C/N e compostos potencialmente tóxicos. No entanto, vale considerar a combinação de glicerina e vinhaça como uma alternativa para compensar a variação da composição da vinhaça ao longo da safra. Portanto, ainda que o reator apresentou limitação para aplicação de elevada carga orgânica, este estudo teve como principal vantagem o uso da glicerina como cossustrato, devido às suas propriedades inertes, não inflamável e de fácil transporte.

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos e nas discussões realizadas foi possível confirmar a aplicabilidade da codigestão anaeróbia de resíduos agroindustriais em AnSBBR, associando a aplicação de elevadas cargas orgânicas à operação estável, em termos de produção de metano e remoção de matéria orgânica. No entanto, o comportamento do reator no subprojeto C, em que foi realizada a codigestão de glicerina e vinhaça de cana-de-açúcar, ressalta a importância de se considerar as características dos substratos que serão utilizados. A produtividade de metano atingida, aplicando uma carga orgânica de $5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (valor teórico), foi de $93 \text{ molCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ ($S_{25}:V_{75}$), $71 \text{ molCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ ($G_{75}:S_{25}$) e $43 \text{ molCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ ($G_{25}:V_{75}$). A diferença na produtividade do subprojeto C foi mais de 54 % em relação ao subprojeto A, cujo

cossubstrato era o soro de queijo. De fato, este se revelou um excelente cossubstrato tanto para a vinhaça (subprojeto A), como para a glicerina (subprojeto B). Ambos estudos indicaram que o aumento da carga orgânica (até o valor teórico de $20 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$) favoreceu a produção de metano, sem causar a instabilidade no sistema, embora no subprojeto B, a redução na eficiência de remoção de matéria orgânica foi considerável, chegando a 62 % e a concentração de ácidos chegou a $2,3 \text{ gHAc.L}^{-1}$ (48 % HAc e 22 % HPr).

Distintamente dos subprojetos anteriores, no subprojeto C foi necessário modificar a composição do afluente para aumentar a carga orgânica, chegando ao máximo de $10 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, atingindo produtividade de metano relativamente baixa ($73 \text{ molCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$) se comparado com os resultados anteriores, aproximadamente 50 % menor em relação aos ensaios do subprojeto A e B operados com COV_A similar.

6 CONCLUSÕES

Foi avaliada a codigestão realizada em pares (soro de queijo - vinhaça; glicerina-soro de queijo; e, glicerina-vinhaça) entre resíduos agroindustriais gerados nas indústrias de biodiesel, de laticínios e de etanol em um AnSBBR termofílico com agitação mecânica, no qual o reator atingiu estabilidade em todas as condições estudadas, com produção de metano. Baseando-se nos resultados obtidos e discussões realizadas, as principais conclusões foram:

Subprojeto A – codigestão de soro de queijo e vinhaça de cana-de-açúcar:

- A variação na composição do afluente não afetou significativamente a produção de metano, no entanto a condição de 25 % soro de queijo e 75 % vinhaça de cana-de-açúcar (base DQO) resultou na melhora do rendimento ($11,1 \text{ mmol}_{\text{CH}_4}.\text{gDQO}^{-1}$);
- O aumento da carga orgânica e do tempo de enchimento para 240 min favoreceram a produtividade de metano;
- A diminuição na temperatura foi prejudicial ao sistema.
- Os melhores resultados foram alcançados com carga orgânica de $24,4 \text{ kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, operação em batelada alimentada e temperatura de $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$, apresentando remoção de DQO de 79 %, produtividade de metano de $272 \text{ mol}_{\text{CH}_4}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e rendimento de $14,1 \text{ mmol}_{\text{CH}_4}.\text{gDQO}^{-1}$.
- O ajuste do modelo cinético da rota metabólica indicou que a produção de metano aconteceu predominantemente pela rota hidrogenotrófica.
- Utilizando essas condições operacionais, foi estimada a recuperação de aproximadamente 130 kW a partir do tratamento de $9,25 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ de soro de queijo e $103,2 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ de vinhaça de cana-de-açúcar.

Subprojeto B – codigestão de glicerina e soro de queijo:

- A variação na composição do afluente para 75 % glicerina e 25 % soro de queijo (base DQO) resultou na melhora de ~9 % na produtividade de metano;
- O aumento da carga orgânica e do tempo de enchimento para 240 min favoreceram a produtividade de metano;
- A diminuição na temperatura foi prejudicial ao sistema.

- Os melhores resultados foram alcançados com carga orgânica de $19,1 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, operação em batelada alimentada e temperatura de 55°C , apresentando remoção de DQO de 64 %, produtividade de metano de $244 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e rendimento de $15,6 \text{ mmol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gDQO}^{-1}$.
- O ajuste do modelo cinético da rota metabólica indicou que a produção de metano aconteceu predominantemente pela rota acetoclástica.
- Utilizando essas condições operacionais, foi estimada a recuperação energética de aproximadamente 167 kW a partir do tratamento de $9,25 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de soro de queijo e $1,46 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de glicerina.

Subprojeto C – codigestão de glicerina e vinhaça de cana-de-açúcar:

- A variação na composição do afluente para 25 % glicerina e 75 % vinhaça (base DQO) resultou no aumento da produtividade em 70 % e 40 % em comparação às condições $G_{75}:V_{25}$ e $G_{50}:V_{50}$, respectivamente;
- O aumento da carga orgânica só foi possível quando reduzida a proporção de glicerina no meio para 12,5 %;
- O aumento do tempo de enchimento para 240 min favoreceu a produtividade de metano;
- Baseada na experiência adquirida nos ensaios de temperatura realizados anteriormente, manteve-se a temperatura de 55°C ;
- Os melhores resultados foram alcançados com composição afluente de 12,5 % glicerina e 87,5 % vinhaça, carga orgânica de $11,1 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, operação em batelada alimentada e temperatura de 55°C apresentando remoção de DQO de 72 %, produtividade de metano de $73 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e rendimento de $9,1 \text{ mmol}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gDQO}^{-1}$.
- O ajuste do modelo cinético da rota metabólica indicou que a produção de metano aconteceu predominantemente pela rota hidrogenotrófica.
- Utilizando essas condições operacionais, foi estimada a recuperação energética de aproximadamente 5,7 MW a partir do tratamento de $7.747 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de vinhaça e $23,4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de glicerina.

7 SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

Para complementar os estudos de produção de metano em reatores termofílicos com biomassa imobilizada operados de forma descontínua aplicados a codigestão dos efluentes da agroindústria utilizados neste projeto, faz-se as seguintes sugestões para futuros trabalhos:

- Definir a proporção ideal de cada substrato, a partir dos resultados apresentados anteriormente;
- Otimizar a aplicação do reator, visando atingir a capacidade máxima da carga orgânica volumétrica aplicada, considerando a estabilidade do reator e produção de metano;
- Definir o tempo de ciclo ótimo para cada combinação de efluentes;
- Melhorar a estratégia de alcalinização para a fase metanogênica, por meio da variação do volume residual e volume alimentado por ciclo;
- Estudar alternativas para a operação do reator aplicado a codigestão da vinhaça, durante os períodos entressafra;
- Estudar a codigestão da vinhaça, considerando a variação em sua composição durante a safra;
- Realizar ensaios com a glicerina bruta e o soro de queijo industrial para determinar a condição operacional ideal para o sistema;
- Substituir a água de torneira, utilizada para diluir a concentração afluyente, pelo efluente descarregado pelo sistema.

8 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- Aboudi, K., Álvarez-Gallego, C.J., Romero-García, L.I., 2015. Semi-continuous anaerobic co-digestion of sugar beet byproduct and pig manure: Effect of the organic loading rate (OLR) on process performance. *Bioresour. Technol.* 194, 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.031>
- Ahring, B.K., 1994. Status on science and application of thermophilic anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 30, 241–249. <https://doi.org/10.2166/wst.1994.0619>
- Albanez, R., Chiaranda, B.C., Ferreira, R.G., França, A.L.P., Honório, C.D., Rodrigues, J.A.D., Ratusznei, S.M., Zaiat, M., 2016. Anaerobic biological treatment of vinasse for environmental compliance and methane production. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 178, 21–43. <https://doi.org/10.1007/s12010-015-1856-z>
- Albuquerque, J.N., Orellana, M.R., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., 2019a. Thermophilic biomethane production by vinasse in an AnSBBR: start-up strategy and performance optimization. *Brazilian J. Chem. Eng.* 36, 717–731. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190362s20170611>
- Albuquerque, J.N., Sousa, S.P., Lovato, G., Albanez, R., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., 2019b. AnSBBR applied to biomethane production by the treatment of vinasse, whey and glycerin: effects of mesophilic and termophilic conditions, in: Mello, L.K. (Ed.), *Sequencing Batch Reactors - An Overview*. Nova Science Publishers.
- Alburquerque, J.A., de la Fuente, C., Bernal, M.P., 2012. Chemical properties of anaerobic digestates affecting C and N dynamics in amended soils. *Agric. Ecosyst. Environ.* 160, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.03.007>
- Almeida, W.A., Ratusznei, S.M., Zaiat, M., Rodrigues, J.A.D., 2017. AnSBBR applied to biomethane production for vinasse treatment: Effects of organic loading, feed strategy and temperature. *Brazilian J. Chem. Eng.* 34, 759–773. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170343s20150584>
- Andrade, E.T. de, Carvalho, S.R.G. de, Souza, L.F. de, 2010. Programa do Proálcool e o etanol no Brasil. *Engevista* 11, 127–136. <https://doi.org/10.22409/engevista.v11i2.236>
- Angelidaki, I., Sanders, W., 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3, 117–129. <https://doi.org/10.1007/s11157-004-2502-3>
- ANP, A.N. de P.G.N. e B., 2010. Resolução ANP N° 4.
- Astals, S., Nolla-Ardèvol, V., Mata-Alvarez, J., 2013. Thermophilic co-digestion of pig manure and crude glycerol: Process performance and digestate stability. *J. Biotechnol.* 166, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2013.05.004>
- Baba, Y., Tada, C., Watanabe, R., Fukuda, Y., Chida, N., Nakai, Y., 2013. Anaerobic digestion of crude glycerol from biodiesel manufacturing using a large-scale pilot plant: Methane production and

- application of digested sludge as fertilizer. *Bioresour. Technol.* 140, 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.020>
- Barros, V.G. de, Duda, R.M., Oliveira, R.A. de, 2016. Biomethane production from vinasse in upflow anaerobic sludge blanket reactors inoculated with granular sludge. *Brazilian J. Microbiol.* 47, 628–639. <https://doi.org/10.1016/j.bjm.2016.04.021>
- Bezerra, R.A., Rodrigues, J.A.D., Ratusznei, S.M., Canto, C.S.A., Zaiat, M., 2011. Effect of organic load on the performance and methane production of an AnSBBR treating effluent from biodiesel production. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 165, 347–368. <https://doi.org/10.1007/s12010-011-9255-6>
- Bezerra, R.A., Rodrigues, J.A.D., Ratusznei, S.M., Zaiat, M., Foresti, E., 2009. Effects of feed time, organic loading and shock loads in anaerobic whey treatment by an anSBBR with circulation. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 157, 140–158. <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8371-4>
- Carvalho, F., Prazeres, A.R., Rivas, J., 2013. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. *Sci. Total Environ.* 445–446, 385–396. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.038>
- CETESB, 2015. Norma P4.231: Vinhaça - Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola [Stillage - Criteria and procedures for agricultural soil application]. *Cia. Ambient. do Estado São Paulo* 3, 1–15.
- Chandra, R., Takeuchi, H., Hasegawa, T., 2012. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 1462–1476. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.035>
- Cheremisinoff, N.P., 1997. *Biotechnology for Waste and Wastewater Treatment*, Noyes Publ. ed. Elsevier, New Jersey. <https://doi.org/10.1016/B978-081551409-1.50001-7>
- Christofoletti, C.A., Escher, J.P., Correia, J.E., Marinho, J.F.U., Fontanetti, C.S., 2013. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. *Waste Manag.* 33, 2752–2761. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.005>
- Cruz-Salomón, A., Ríos-Valdovinos, E., Pola-Albores, F., Meza-Gordillo, R., Lagunas-Rivera, S., Ruíz-Valdiviezo, V.M., 2017. Anaerobic treatment of agro-industrial wastewaters for COD removal in expanded granular sludge bed bioreactor. *Biofuel Res. J.* 4, 715–720. <https://doi.org/10.18331/BRJ2017.4.4.3>
- Cruz, L.F.L.S., 2011. Viabilidade técnica/econômica/ambiental das atuais formas de aproveitamento da vinhaça para o setor sucroenergético de SP.
- EMBRAPA, E.B. de P.A., 2018. Anuário do leite - 2018 116. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2007.01.010>
- EPE, E. de P.E., 2019. Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis Ano 2018. <https://doi.org/http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/analise-de-conjuntura-dos-biocombustiveis-2018>

- Escalante, H., Castro, L., Amaya, M.P., Jaimes, L., Jaimes-Estévez, J., 2018. Anaerobic digestion of cheese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries. *Waste Manag.* 71, 711–718. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.026>
- España-Gamboa, E., Mijangos-Cortes, J., Barahona-Perez, L., Dominguez-Maldonado, J., Hernández-Zárate, G., Alzate-Gaviria, L., 2011. Vinasses: characterization and treatments. *Waste Manag Res* 29, 1235–1250. <https://doi.org/10.1177/0734242X10387313>
- Fernández, C., Cuetos, M.J., Martínez, E.J., Gómez, X., 2015. Thermophilic anaerobic digestion of cheese whey: Coupling H₂ and CH₄ production. *Biomass and Bioenergy* 81, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.05.024>
- Ferraz Júnior, A.D.N., Koyama, M.H., Araújo Júnior, M.M., Zaiat, M., 2016. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. *Renew. Energy* 89, 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.064>
- 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.
- Fuess, L.T., Garcia, M.L., Zaiat, M., 2018. Seasonal characterization of sugarcane vinasse: Assessing environmental impacts from fertirrigation and the bioenergy recovery potential through biodigestion. *Sci. Total Environ.* 634, 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.326>
- Fuess, L.T., Kiyuna, L.S.M., Ferraz, A.D.N., Persinoti, G.F., Squina, F.M., Garcia, M.L., Zaiat, M., 2017. Thermophilic two-phase anaerobic digestion using an innovative fixed-bed reactor for enhanced organic matter removal and bioenergy recovery from sugarcane vinasse. *Appl. Energy* 189, 480–491. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.071>
- Gil, A., Toledo, M., Siles, J.A., Martín, M.A., 2018. Multivariate analysis and biodegradability test to evaluate different organic wastes for biological treatments: Anaerobic co-digestion and co-composting. *Waste Manag.* 78, 819–828. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.052>
- Golkowska, K., Greger, M., 2013. Anaerobic digestion of maize and cellulose under thermophilic and mesophilic conditions - A comparative study. *Biomass and Bioenergy* 56, 545–554. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.05.029>
- Gómez-Quiroga, X., Aboudi, K., Álvarez-Gallego, C.J., Romero-García, L.I., 2019. Enhancement of methane production in thermophilic anaerobic co-digestion of exhausted sugar beet pulp and pig manure. *Appl. Sci.* 9. <https://doi.org/10.3390/app9091791>
- Hagos, K., Zong, J., Li, D., Liu, C., Lu, X., 2017. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76, 1485–1496. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.184>

- Hegde, G., Pullammanappallil, P., 2007. Comparison of thermophilic and mesophilic one-stage, batch, high-solids anaerobic digestion. *Environ. Technol.* 28, 361–369. <https://doi.org/10.1080/09593332808618797>
- Holm-Nielsen, J.B., Lomborg, C.J., Oleskowicz-Popiel, P., Esbensen, K.H., 2008. On-line near infrared monitoring of glycerol-boosted anaerobic digestion processes: Evaluation of process analytical technologies. *Biotechnol. Bioeng.* 99, 302–313. <https://doi.org/10.1002/bit.21571>
- Hwu, C.S., Tseng, S.K., Yuan, C.Y., Kulik, Z., Lettinga, G., 1998. Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. *Water Res.* 32, 1571–1579. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00352-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00352-7)
- IPARDES, SETI, E., 2010. Caracterização da indústria de processamento e transformação do leite no Parana 1–92.
- J. C. Thompson, B. B. He, 2006. Characterization of crude glycerol from multiple feedstocks. *Appl. Eng. Agric.* 22, 261–265. <https://doi.org/10.13031/2013.20272>
- Jihen, T., Baligh, M., Amel, F., Said, N., Moktar, H., Maher, G., Hassib, B., 2015. Microbial ecology overview during anaerobic codigestion of dairy wastewater and cattle manure and use in agriculture of obtained bio-fertilisers. *Bioresour. Technol.* 198, 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.004>
- Johnson, D.T., Taconi, K.A., 2007. The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. *Environ. Prog.* 26, 338–348. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ep.10225>
- Kim, M., Ahn, Y., Speece, R.E., 2002. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion_2002.pdf 36, 4369–4385.
- Kougias, P.G., Angelidaki, I., 2018. Biogas and its opportunities—A review. *Front. Environ. Sci. Eng.* 12, 14. <https://doi.org/10.1007/s11783-018-1037-8>
- Larsen, A.C., Gomes, B.M., Gomes, S.D., Zenatti, D.C., Torres, D.G.B., 2013. Anaerobic co-digestion of crude glycerin and starch industry effluent. *Eng. Agrícola* 33, 341–352. <https://doi.org/10.1590/S0100-69162013000200013>
- López González, L.M., Pereda Reyes, I., Romero Romero, O., 2017. Anaerobic co-digestion of sugarcane press mud with vinasse on methane yield. *Waste Manag.* 68, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.016>
- Lovato, G., Albanez, R., Albuquerque, J.N., Cola, P., Celestino, R.S., Vogel, S.E., Fukuyama, M., Hirata, F.E., Saito, F.H., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., 2017a. Novel Insights into the co-digestion of whey with glycerin in an AnSBBR: influent composition, cycle length and feed strategy effect, in: Justin A. Daniels (Ed.), *Advances in Environmental Research*. Nova Science Publishers, pp. 161–182.

- Lovato, G., Albanez, R., Stracieri, L., Ruggero, L.S., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., 2018. Hydrogen production by co-digesting cheese whey and glycerin in an AnSBBR: Temperature effect. *Biochem. Eng. J.* 138, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.07.007>
- Lovato, G., Albanez, R., Stracieri, L., Zaiat, M., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., 2017b. Design study of an AnSBBR for hydrogen production by co-digestion of whey with glycerin: Interaction effects of organic load, cycle time and feed strategy. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 9567–9576. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.125>
- Lovato, G., Albanez, R., Triveloni, M., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., 2019a. Methane Production by Co-Digesting Vinasse and Whey in an AnSBBR: Effect of Mixture Ratio and Feed Strategy. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 187, 28–46. <https://doi.org/10.1007/s12010-018-2802-7>
- Lovato, G., Batista, L.P.P., Preite, M.B., Yamashiro, J.N., Becker, A.L.S., Vidal, M.F.G., Pezini, N., Albanez, R., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., 2019b. Viability of Using Glycerin as a Co-substrate in Anaerobic Digestion of Sugarcane Stillage (Vinasse): Effect of Diversified Operational Strategies. *Appl. Biochem. Biotechnol.* <https://doi.org/10.1007/s12010-019-02950-1>
- Lovato, G., Bezerra, R.A., Rodrigues, J.A.D., Ratusznei, S.M., Zaiat, M., 2012. Effect of feed strategy on methane production and performance of an AnSBBR treating effluent from biodiesel production. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 166, 2007–2029. <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9627-6>
- Lovato, G., Moncayo Bravo, I.S., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., Zaiat, M., 2015. The effect of organic load and feed strategy on biohydrogen production in an AnSBBR treating glycerin-based wastewater. *J. Environ. Manage.* 154, 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.014>
- Lovato, G., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., Zaiat, M., 2016. Co-digestion of Whey with Glycerin in an AnSBBR for Biomethane Production. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 178, 126–143. <https://doi.org/10.1007/s12010-015-1863-0>
- Madigan, M.T., Martinko, J.M., Stahl, D.A., Clarck, D.P., 2011. *Brock Biology of Microorganisms*, 13th ed.
- Maganha, M.F.B., 2008. Guia técnico ambiental da indústria de produtos lácteos. *Rev. Econ. e Sociol. Rural* 46, 257–290. <https://doi.org/10.1590/S0103-20032008000200001>
- Malaspina, F., Cellamare, C.M., Stante, L., Tilche, A., 1996. Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor. *Bioresour. Technol.* 55, 131–139. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00187-5](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00187-5)
- Maragkaki, A.E., Fountoulakis, M., Gypakis, A., Kyriakou, A., Lasaridi, K., Manios, T., 2017. Pilot-scale anaerobic co-digestion of sewage sludge with agro-industrial by-products for increased biogas production of existing digesters at wastewater treatment plants. *Waste Manag.* 59, 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.043>
- Maragkaki, A.E., Fountoulakis, M., Kyriakou, A., Lasaridi, K., Manios, T., 2018. Boosting biogas production from sewage sludge by adding small amount of agro-industrial by-products and food waste residues. *Waste Manag.* 71, 605–611. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.024>

- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Macé, S., Astals, S., 2011. Codigestion of solid wastes: A review of its uses and perspectives including modeling. *Crit. Rev. Biotechnol.* 31, 99–111. <https://doi.org/10.3109/07388551.2010.525496>
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S., 2014. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36, 412–427. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.039>
- Mockaitis, G., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., Zaiat, M., Foresti, E., 2006. Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): Effects of organic loading and supplemented alkalinity. *J. Environ. Manage.* <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.07.001>
- Moraes, B.S., Zaiat, M., Bonomi, A., 2015. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44, 888–903. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.023>
- Oliveira, B.G., Carvalho, J.L.N., Chagas, M.F., Cerri, C.E.P., Cerri, C.C., Feigl, B.J., 2017. Methane emissions from sugarcane vinasse storage and transportation systems: Comparison between open channels and tanks. *Atmos. Environ.* 159, 135–146. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.005>
- Pachauri, N., He, B., 2006. Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel Production: A survey of current research activities. *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.* 0300.
- Paulo, P.L., Villa, G., Van Lier, J.B., Lettinga, G., 2003. The Anaerobic Conversion of Methanol under Thermophilic Conditions: pH and Bicarbonate Dependence. *J. Biosci. Bioeng.* 96, 213–218. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(03\)80184-6](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(03)80184-6)
- Prazeres, A.R., Carvalho, F., Rivas, J., 2012. Cheese whey management: A review. *J. Environ. Manage.* 110, 48–68. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.05.018>
- Quispe, C.A.G., Coronado, C.J.R., Carvalho, J.A., 2013. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27, 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>
- Ramos, N.P., Novo, M. do C. de S.S., Ungaro, M.R.G., Lago, A.A. do, Marin, G.C., 2008. Efeito da vinhaça no desenvolvimento inicial de girassol, mamona e amendoim em casa de vegetação. *Bragantia* 67, 685–692. <https://doi.org/10.1590/S0006-87052008000300017>
- Rico, C., Muñoz, N., Fernández, J., Rico, J.L., 2015. High-load anaerobic co-digestion of cheese whey and liquid fraction of dairy manure in a one-stage UASB process: Limits in co-substrates ratio and organic loading rate. *Chem. Eng. J.* 262, 794–802. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.050>
- Rivero, M., Solera, R., Perez, M., 2014. Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge with glycerol: Enhanced biohydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 2481–2488. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.006>
- Rodrigues, A., Bordado, J.C., Dos Santos, R.G., 2017. Upgrading the glycerol from biodiesel production as a source of energy carriers and chemicals - A technological review for three chemical pathways. *Energies* 10. <https://doi.org/10.3390/en10111817>

- Rodrigues, J.A.D., Oliveira, R.P., Ratusznei, S.M., Zaiat, M., Foresti, E., 2011. AnSBBR applied to a personal care industry wastewater treatment: Effects of fill time, volume treated per cycle, and organic load. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 163, 127–142. <https://doi.org/10.1007/s12010-010-9022-0>
- Santos, J.D., Lopes da Silva, A.L., da Luz Costa, J., Scheidt, G.N., Novak, A.C., Sydney, E.B., Soccol, C.R., 2013. Development of a vinasse nutritive solution for hydroponics. *J. Environ. Manage.* 114, 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.10.045>
- Shah, F.A., Mahmood, Q., Rashid, N., Pervez, A., Raja, I.A., Shah, M.M., 2015. Co-digestion, pretreatment and digester design for enhanced methanogenesis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42, 627–642. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.053>
- Sharma, D., Espinosa-Solares, T., Huber, D.H., 2013. Thermophilic anaerobic co-digestion of poultry litter and thin stillage. *Bioresour. Technol.* 136, 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.005>
- Shin, J., Jang, H.M., Shin, S.G., Kim, Y.M., 2019. Thermophilic anaerobic digestion: Effect of start-up strategies on performance and microbial community. *Sci. Total Environ.* 687, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.428>
- Silva, M. a S. Da, Griebeler, N.P., Borges, L.C., 2007. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático\nUse of stillage and its impact on soil properties and groundwater. *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* 11, 108–114. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662007000100014>
- Silvestre, G., Fernández, B., Bonmatí, A., 2015a. Addition of crude glycerine as strategy to balance the C/N ratio on sewage sludge thermophilic and mesophilic anaerobic co-digestion. *Bioresour. Technol.* 193, 377–385. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.098>
- Silvestre, G., Fernández, B., Bonmatí, A., 2015b. Significance of anaerobic digestion as a source of clean energy in wastewater treatment plants. *Energy Convers. Manag.* 101, 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.05.033>
- Siqueira, K.B., 2019. Perfil do consumidor de leite e derivados. Embrapa, Juiz de Fora - MG.
- Siqueira, T.S., Albuquerque, J.N., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., 2018. Biomethane production from whey treatment in an AnSBBR at thermophilic condition, in: Castillo, J. (Ed.), *Bioenergy: Prospects, Applications and Future Directions*. Nova Science Publishers, Nova, pp. 13–41.
- Sousa, S.P., Lovato, G., Albanez, R., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., 2019. Improvement of sugarcane stillage (vinasse) anaerobic digestion with cheese whey as its co-substrate: achieving high methane productivity and yield. *Appl. Biochem. Biotechnol.* <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03056-4>
- Spachos, T., Stamatis, A., 2011. Thermal analysis and optimization of an anaerobic treatment system of whey. *Renew. Energy* 36, 2097–2105. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.01.020>
- Speece, R.E., 1983. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 17, 416A–427A. <https://doi.org/10.1021/es00115a725>

- Sung, S., Dague, R.R., 1995. Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Environ. Res.* 67, 294–301.
- Szaja, A., Montusiewicz, A., 2019. Enhancing the co-digestion efficiency of sewage sludge and cheese whey using brewery spent grain as an additional substrate. *Bioresour. Technol.* 291, 121863. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121863>
- Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Valijanian, E., Kazemi Shariat Panahi, H., Nizami, A.S., Ghanavati, H., Sulaiman, A., Mirmohamadsadeghi, S., Karimi, K., 2020. A comprehensive review on recent biological innovations to improve biogas production, Part 2: Mainstream and downstream strategies. *Renew. Energy* 146, 1392–1407. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.047>
- Treu, L., Tsapekos, P., Peprah, M., Campanaro, S., Giacomini, A., Corich, V., Kougias, P.G., Angelidaki, I., 2019. Microbial profiling during anaerobic digestion of cheese whey in reactors operated at different conditions. *Bioresour. Technol.* 275, 375–385. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.084>
- 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. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14, 681–702. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9375-5>
- Viana, M.B., Freitas, A. V., Leitão, R.C., Pinto, G.A.S., Santaella, S.T., 2012a. Anaerobic digestion of crude glycerol: a review. *Environ. Technol. Rev.* 1, 81–92. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.692723>
- Viana, M.B., Freitas, A. V., Leitão, R.C., Santaella, S.T., 2012b. Biodegradability and methane production potential of glycerol generated by biodiesel industry. *Water Sci. Technol.* 66, 2217–2222. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.455>
- Wijekoon, K.C., Visvanathan, C., Abeynayaka, A., 2011. Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor. *Bioresour. Technol.* 102, 5353–5360. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.081>
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00017-9)
- Zaiat, M., Rodrigues, J.A.D., Ratusznei, S.M., de Camargo, E.F.M., Borzani, W., 2001. Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 55, 29–35. <https://doi.org/10.1007/s002530000475>
- Zhang, L., Loh, K.C., Sarvanantharajah, S., Tong, Y.W., Wang, C.H., Dai, Y., 2019. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of soybean curd residue for methane production: Characterizing bacterial and methanogen communities and their correlations with organic loading rate and operating temperature. *Bioresour. Technol.* 288, 121597. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121597>

Zucoloto, N.F., Lovato, G., Albanez, R., Rodrigues, J.A.D., Ratusznei, S.M., 2019. Thermophilic biomethane production by co-digesting glycerin and molasses in an AnSBBR: Effects of composition and applied organic load, in: Maddison, K., Fuller, R. (Eds.), Nova Science Publisher. Hauppauge, pp. 215–248.

APÊNDICE:

Procedimento da limpeza do reator e os respectivos componentes de operação

APÊNDICE 1 - Limpeza do reator

A limpeza das mangueiras de alimentação e descarga, bombas, válvulas e do próprio reator foi fundamental para sua operação, de forma a evitar o acúmulo de sólidos nesses componentes e possível obstrução dos canais de passagem de líquido e gás por entre os poros do suporte inerte. A Figura A1 apresenta a fotografia do reator, indicando os pontos em que mais acumulavam resíduos. Conforme anteriormente descrito no Capítulo 4.0 – Material e Métodos (pág. 72), a limpeza do corpo do reator foi realizada somente ao final de cada condição experimental, após todo o líquido ser drenado, e o cesto de aço inoxidável com biomassa imobilizada nas espumas retirado para a análise quantitativa e microbiológica. Na Figura A1-b observa-se a crosta de cor escura agregada na parede do frasco de vidro e acumulado no fundo do franco o resíduo denso e de cor escura, material similar ao encontrado nas válvulas de retenção.

A válvula de retenção (Figura A1-a) era desmontada e limpada a cada duas semanas ou quando o volume do afluente alimentado era $\geq 10\%$ do valor teórico (1,0 L). O resíduo espesso e de cor escura obstruía a passagem do líquido para dentro do reator e, caso não fosse realizada a limpeza, poderia resultar no entupimento, principalmente quando a operação era realizada em batelada alimentada, na qual vazão foi baixa, de $0,25 \text{ L.hora}^{-1}$. Esse problema foi mais frequente nos subprojetos A e B que utilizaram soro de queijo. Nas etapas em bateladas sequenciais, o intervalo de limpeza era maior, pois a velocidade do líquido era suficiente para empurrar os resíduos para o interior do reator.

No caso das mangueiras de alimentação, a frequência de retirada dos sólidos aderidos na parede interna foi de, ao menos, uma vez por semana. Os resíduos variavam de acordo com o substrato utilizado, sendo que nos subprojetos A e B, que continham soro de queijo observou-se uma maior quantidade desses sólidos. A Figura A1-c mostra a situação da mangueira antes e depois da limpeza, que neste caso apresentava coloração escura devido à vinhaça. No subprojeto C (glicerina e vinhaça) foi retirado o material indicado na figura da mangueira.

Figura A1 - Fotografia do reator AnSBBR utilizado e detalhes (a) válvula de retenção, (b) interior do reator e (c) mangueiras de alimentação e descarga

Fonte: Autora (2020).