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

WERISKINEY ARAÚJO ALMEIDA

**ESTUDO DO EFEITO DA CARGA ORGÂNICA, DA ESTRATÉGIA DE ALIMENTAÇÃO
E DA TEMPERATURA NA PRODUÇÃO DE METANO EM ANSBBR COM AGITAÇÃO
TRATANDO VINHAÇA**

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2015

WERISKINEY ARAÚJO ALMEIDA

**ESTUDO DO EFEITO DA CARGA ORGÂNICA, DA ESTRATÉGIA DE ALIMENTAÇÃO
E DA TEMPERATURA NA PRODUÇÃO DE METANO EM ANSBBR COM AGITAÇÃO
TRATANDO VINHAÇA**

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

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2015

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.

A447e Araújo Almeida, Weriskiney
Estudo do efeito da carga orgânica, da estratégia
de alimentação e da temperatura na produção de metano
em AnSBBR com agitação tratando vinhaça / Weriskiney
Araújo Almeida; orientador José Alberto Domingues
Rodrigues; coorientador Suzana Maria Ratusznei. São
Carlos, 2015.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2015.

1. AnSBBR. 2. biometano. 3. carga orgânica
volumétrica aplicada. 4. estratégia de alimentação. 5.
temperatura. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **WERISKINEY ARAÚJO ALMEIDA**.

Título da dissertação: "Estudo do efeito da carga orgânica, da estratégia de alimentação e da temperatura na produção de metano em ANSBBR com agitação tratando vinhaça".

Data da defesa: 10/02/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

Aprovado

Prof. Dr. **Edson Luiz Silva**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Dr. **Luiz Olinto Monteggia**
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRS)

APROVADO

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

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

*Aos meus pais, Joaquim e Nailde,
pela dedicação à minha vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir minha existência e incansavelmente tanger-me pelo caminho da sabedoria e da Verdade.

Aos meus familiares e a minha noiva, pelo contínuo incentivo e apoio à minha educação e compreensão nos momentos de ausência.

Ao meu orientador, professor José Alberto Domingues Rodrigues, pela oportunidade de desenvolver esse projeto e pela orientação em todas as fases.

À professora Suzana Maria Ratusznei, por toda a ajuda prestada e pelas conversas sempre cheias de conhecimento e humor.

À Dona Neusa e ao Seu Antônio, pelo cuidado durante minha estadia em São Caetano.

A todo o pessoal do laboratório, pela companhia e auxílio nos trabalhos diários.

À Eloisa, pelas análises microbiológicas.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

À FAPESP, pela bolsa de mestrado concedida e pelo auxílio financeiro no Projeto Temático “Produção de Bioenergia no Tratamento de Águas Residuárias e Adequação Ambiental dos Efluentes e Resíduos Gerados” (Projeto Temático, Processo n 09/15.984-0).

À FAPESP, pelo auxílio financeiro no Projeto “Estudo do efeito da estratégia de alimentação e da temperatura na produção de metano em AnSBBR com agitação tratando vinhaça” (Processo n 2013/23366-0)

Aos membros da banca, pelas correções e sugestões para a melhoria desse trabalho.

À Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) e ao Instituto Mauá de Tecnologia (IMT) pelo apoio estrutural ao desenvolvimento desse projeto.

“— Então e os dragões, papá? Há dragões aqui? E, ao ouvir a terceira pergunta, o pai encolhe os ombros e deita uma olhadela ao céu de chumbo. — Eu não passo dum camponês — explica-lhe ele. — Que percebo eu de dragões?”

A Lenda de Beowulf

RESUMO

ALMEIDA, W. A. **Estudo do efeito da carga orgânica, da estratégia de alimentação e da temperatura na produção de metano em AnSBBR com agitação tratando vinhaça**. 2014. 265f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

Esse trabalho avaliou a aplicação do reator anaeróbio operado em batelada e batelada alimentada sequenciais com agitação mecânica e biomassa imobilizada (AnSBBR) à produção de biometano pelo tratamento de vinhaça. As variáveis de interesse foram a carga orgânica volumétrica aplicada, a estratégia de alimentação e a temperatura. O volume de meio líquido do reator foi de 3 L e o volume tratado de 1 L por ciclo, com residual de 2 L. O tempo de ciclo foi de 8 h, com tempos de enchimento de 10 min para batelada e 240 min para batelada alimentada. Após a Condição Preliminar, realizaram-se as Condições 01 a 08 em batelada (30°C), a Condição 09 em batelada alimentada (30°C) e a Condição 10 em batelada (45°C). Para o aumento da carga orgânica de 1,0 até 10,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ houve aumento na produtividade de metano, sendo o máximo valor molar atingido de 123,4 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ e volumétrico de 2767 mL-CNTPCH₄.L⁻¹.d⁻¹. Quanto ao rendimento entre metano produzido e matéria orgânica consumida, o valor máximo foi de 13,8 mmolCH₄.gDQO⁻¹ (88% do teórico), com carga orgânica de 7,50 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Para batelada alimentada, o rendimento e a produtividade foram menores (PrM = 102,5 molCH₄.m⁻³.d⁻¹, PrV = 2296,9 mL-CNTPCH₄.L⁻¹.d⁻¹ e Y_{M-CH₄/DQO} = 11,8 mmolCH₄.gDQO⁻¹, 76% do rendimento teórico), como também a 45°C (PrM = 35 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ e Y_{M-CH₄/DQO} = 7,1 mmolCH₄.gDQO⁻¹). Os parâmetros do modelo cinético de primeira ordem, de modo geral, apresentaram tendência de aumento com a carga e, para batelada alimentada, os valores foram próximos à batelada. A distribuição de ácidos voláteis nas condições em batelada e batelada alimentada foi principalmente entre ácidos acético, propiônico e butírico e a 45°C predominou o ácido propiônico. A vinhaça mostrou potencial de aproveitamento energético até a carga de 10,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e concentração de 10000 mgDQO.L⁻¹, valor próximo de um terço da concentração *in natura*.

Palavras-chave: AnSBBR; biometano; carga orgânica volumétrica aplicada; estratégia de alimentação; temperatura.

ABSTRACT

ALMEIDA, W. A. **Effect of organic load, feed strategy and temperature in methane production in AnSBBR with agitation treating vinasse.** 2015. 265f. Dissertation (Master's degree) – School of Engineering of Sao Carlos/Department of Hydraulics and Sanitation, University of Sao Paulo, Sao Paulo, 2015.

This study assessed the feasibility of an anaerobic sequencing batch and fed-batch biofilm reactor (AnSBBR) with agitation treating vinasse for biomethane production. Applied volumetric organic load, feed strategy and temperature were the variables of interest. The liquid medium in the reactor was 3 L, and the treated volume was 1 L per cycle, with a residual of 2 L. Time cycle length was 8 h, with feeding time of 10 min for batch and 240 min for fed-batch. After the Preliminary Condition, Conditions 01 to 08 in batch (30°C), Condition 09 in fed-batch (30°C) and Condition 10 in batch (45°C) were carried. For the increase of organic load from 1,0 to 10,0 gCOD.L⁻¹.d⁻¹ a rise in methane productivity was observed. Maximum reached molar productivity was 123,4 molCH₄.m⁻³.d⁻¹, being 2767 mL-STPCH₄.L⁻¹.d⁻¹ in volume. In regard to the yield of produced methane by consumed organic matter, the maximum was 13,8 mmolCH₄.gCOD⁻¹ (88% of the theoretical value), with applied volumetric organic load of 7,50 gCOD.L⁻¹.d⁻¹. Methane yield and productivity were lower in fed-batch than in batch operation (MPr = 102,5 molCH₄.m⁻³.d⁻¹, VPr = 2296,9 mL-STPCH₄.L⁻¹.d⁻¹ and $Y_{MCH_4/DQO} = 11,8 \text{ mmolCH}_4.\text{gCOD}^{-1}$, 76% of the theoretical), as well as for 45°C (MPr = 35 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ and $Y_{M-CH_4/DQO} = 7,1 \text{ mmolCH}_4.\text{gCOD}^{-1}$). In general, parameters of the kinetic first-order model presented a tendency of increase with organic load and, for the fed-batch operation, values were similar to batch. The volatile acids distribution in batch and fed-batch conditions were mainly of acetic, propionic and butiric acids and for the temperature of 45°C propionic acid prevail. Vinasse showed to have an energy profit potential for applied organic loads until 10,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ and concentration until 10000 mgCOD.L⁻¹, which is approximately one third of the *in natura* concentration.

Keywords: AnSBBR; biomethane; applied organic load; feed strategy; temperature

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Esquema genérico do processo de produção do etanol: componentes, entradas e saídas. Adaptado de Wilkie, Riedesel e Owens, (2000)	30
Figura 3.2 – Esquema das principais alternativas de uso para a vinhaça de cana-de-açúcar. Adaptado de Christofolletti et al., (2013).	33
Figura 3.3 – Etapas do processo de degradação anaeróbia e distribuição percentual dos compostos. Adaptado de McCarty (1981).	41
Figura 4.1 – Esquema aparato experimental (reator anaeróbio com agitação operado em bateladas seqüenciais contendo biomassa imobilizada)	49
Figura 4.2 – Fotografia do aparato experimental.....	49
Figura 4.3 – Fotografia da biomassa a utilizada como inóculo nos ensaios	50
Figura 4.4 – (a) Fotografia da espuma de poliuretano a ser utilizada como suporte inerte nos ensaios; (b) Fotografia da espuma de poliuretano após (esquerda) e antes (direita) de ser inoculada	51
Figura 5.1 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição Preliminar	64
Figura 5.2 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição Preliminar	64
Figura 5.3 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de carboidratos durante a Condição Preliminar	65
Figura 5.4 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de carboidratos durante a Condição Preliminar	65
Figura 5.5 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição Preliminar	66
Figura 5.6 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição Preliminar	67
Figura 5.7 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição Preliminar.....	68
Figura 5.8 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição Preliminar.....	70
Figura 5.9 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 01.....	73
Figura 5.10 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 01.....	73
Figura 5.11 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 01.....	74
Figura 5.12 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 01	74
Figura 5.13 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 01	74
Figura 5.14 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 01.....	75
Figura 5.15 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 01.....	76
Figura 5.16 – Perfil do pH durante a Condição 01.....	76
Figura 5.17 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 01	77
Figura 5.18 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 01	77
Figura 5.19 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 01.....	78
Figura 5.20 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 01	78

Figura 5.21 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 01	79
Figura 5.22 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 01	81
Figura 5.23 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 02..	84
Figura 5.24 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 02.....	84
Figura 5.25 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 02	85
Figura 5.26 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 02	85
Figura 5.27 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 02	85
Figura 5.28 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 02.....	86
Figura 5.29 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 02	87
Figura 5.30 – Perfil do pH durante a Condição 02	87
Figura 5.31 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 02	88
Figura 5.32 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 02	88
Figura 5.33 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 02	89
Figura 5.34 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 02	89
Figura 5.35 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 02	90
Figura 5.36 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 02.	92
Figura 5.37 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 03..	95
Figura 5.38 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 03.....	95
Figura 5.39 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 03	96
Figura 5.40 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 03	96
Figura 5.41 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 03	96
Figura 5.42 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 03.....	97
Figura 5.43 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 03	98
Figura 5.44 – Perfil do pH durante a Condição 03	98
Figura 5.45 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 03	99
Figura 5.46 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 03	99
Figura 5.47 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 03	100
Figura 5.48 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 03	100
Figura 5.49 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 03	101
Figura 5.50 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 03	103
Figura 5.51 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 04 .	106
Figura 5.52 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 04.....	106

Figura 5.53 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 04.....	107
Figura 5.54 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 04.....	107
Figura 5.55 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 04.....	107
Figura 5.56 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 04.....	108
Figura 5.57 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 04....	109
Figura 5.58 – Perfil do pH durante a Condição 04.....	109
Figura 5.59 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 04.....	110
Figura 5.60 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 04.....	110
Figura 5.61 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 04.....	111
Figura 5.62 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 04.....	111
Figura 5.63 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 04	112
Figura 5.64 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 04.....	114
Figura 5.65 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 05.	117
Figura 5.66 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 05.....	117
Figura 5.67 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 05.....	118
Figura 5.68 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 05.....	118
Figura 5.69 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 05.....	118
Figura 5.70 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 05.....	119
Figura 5.71 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 05....	120
Figura 5.72 – Perfil do pH durante a Condição 05.....	120
Figura 5.73 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 05.....	121
Figura 5.74 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 05.....	121
Figura 5.75 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 05.....	122
Figura 5.76 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 05.....	122
Figura 5.77 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 05	123
Figura 5.78 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 05.....	125
Figura 5.79 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 06..	128
Figura 5.80 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 06.....	128
Figura 5.81 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 06.....	129
Figura 5.82 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 06.....	129
Figura 5.83 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 06.....	129
Figura 5.84 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 06.....	130
Figura 5.85 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 06....	131
Figura 5.86 – Perfil do pH durante a Condição 06.....	131
Figura 5.87 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 06.....	132

Figura 5.88 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 06	132
Figura 5.89 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 06	133
Figura 5.90 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 06	133
Figura 5.91 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 06	134
Figura 5.92 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 06.	136
Figura 5.93 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 07	139
Figura 5.94 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 07	139
Figura 5.95 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 07	140
Figura 5.96 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 07	140
Figura 5.97 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 07	140
Figura 5.98 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 07	141
Figura 5.99 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 07	142
Figura 5.100 – Perfil do pH durante a Condição 07	142
Figura 5.101 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 07	143
Figura 5.102 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 07	143
Figura 5.103 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 07	144
Figura 5.104 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 07	144
Figura 5.105 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 07	145
Figura 5.106 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 07	147
Figura 5.107 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 08	150
Figura 5.108 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 08	150
Figura 5.109 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 08	151
Figura 5.110 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 08	151
Figura 5.111 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 08	151
Figura 5.112 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 08	152
Figura 5.113 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 08 ..	153
Figura 5.114 – Perfil do pH durante a Condição 08	153
Figura 5.115 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 08	154
Figura 5.116 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 08	154
Figura 5.117 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 08	155
Figura 5.118 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 08	155
Figura 5.119 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 08	156

Figura 5.120 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 08	158
Figura 5.121 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 09	161
Figura 5.122 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 09.....	161
Figura 5.123 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 09.....	162
Figura 5.124 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 09	162
Figura 5.125 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 09	162
Figura 5.126 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 09.....	163
Figura 5.127 – Perfil da DQO para amostras filtradas durante a Condição 09.....	164
Figura 5.128 – Perfil do pH durante a Condição 09.....	164
Figura 5.129 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 09	165
Figura 5.130 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 09	165
Figura 5.131 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 09.....	166
Figura 5.132 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 09	166
Figura 5.133 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 09.....	167
Figura 5.134 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 09	169
Figura 5.135 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 10.....	172
Figura 5.136 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 10.....	172
Figura 5.137 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 10.....	173
Figura 5.138 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 10.	173
Figura 5.139 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 10.	173
Figura 5.140 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 10.....	174
Figura 5.141 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 10. .	175
Figura 5.142 – Perfil do pH durante a Condição 10.....	175
Figura 5.143 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 10.	176
Figura 5.144 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 10.	176
Figura 5.145 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 10.....	177
Figura 5.146 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 10.	177
Figura 5.147 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 10.....	178
Figura 5.148 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 10.	180
Figura 5.149 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante todas as condições experimentais.....	186

Figura 5.150 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante todas as condições experimentais.....	186
Figura 5.151 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante todas as condições experimentais	188
Figura 5.152 – Monitoramento dos volumes de biogás produzidos durante todas as condições experimentais.....	188
Figura 5.153 – Evolução do indicador de rendimento da produção de metano com a carga aplicada	190
Figura 5.154 – Evolução do indicador produtividade molar de metano	191
Figura 5.155 – Parâmetros cinéticos do modelo para o consumo de matéria orgânica (k_{1s}), produção de AVT (k_{1avt}), consumo de AVT (k_{2avt}) e produção de metano (k_{2m}), bem como a evolução da concentração média de AVT entre as condições experimentais	193
Figura 5.156 – Evolução das médias de concentração de matéria orgânica (C_s) e de AVT nos perfis de cada condição experimental e relação entre os parâmetros cinéticos específicos do modelo para produção e consumo de AVT (k'_{1avt} e k'_{2avt})	195
Figura 5.157 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante as condições 08, 09 e 10	196
Figura 5.158 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante as condições 08, 09 e 10	197
Figura 5.159 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) no afluente e no efluente, bem como da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante as condições 08, 09 e 10.....	199
Figura 5.160 – Monitoramento do volume de biogás produzido no fim de ciclo durante as condições 08, 09 e 10	200
Figura 5.161 – Pontos e respectivas médias para os dados de volume de metano no fim do ciclo das condições 08 e 09	201
Figura 5.162 – Monitoramento dos sólidos voláteis totais no efluente da condição 10	202
Figura 5.163 – Aparência dos filtrados de amostras do afluente, do efluente de 1 dia de operação e do efluente de 7 dias de operação na condição 10.....	203
Figura 5.164 – Fator de rendimento entre metano produzido e matéria orgânica consumida para as condições 07, 08, 09 e 10 em comparação com o rendimento máximo teórico	204
Figura 5.165 – Produtividade de metano para as condições 08, 09 e 10	205
Figura 5.166 – Análises microbiológicas para a condição 09	212

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA VINHAÇA PARA DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS.	32
TABELA 3.2 – TRABALHOS SOBRE O TRATAMENTO DE VINHAÇA USANDO REATORES BIOLÓGICOS	34
TABELA 3.3 – ESTUDOS SOBRE REATORES ANAERÓBIOS EM BATELADA SEQUENCIAL E SEUS DIVERSOS ENFOQUES.	38
TABELA 3.4 – ESTUDOS SOBRE REATORES ANAERÓBIOS EM BATELADA SEQUENCIAL E SEUS DIVERSOS ENFOQUES.	39
TABELA 3.5 – ESTUDOS SOBRE REATORES ANAERÓBIOS EM BATELADA SEQUENCIAL E SEUS DIVERSOS ENFOQUES.	40
TABELA 3.6 – RELAÇÃO DE ALGUNS MICRORGANISMOS DEGRADADORES DA MATÉRIA ORGÂNICA	42
TABELA 3.7 COMPARAÇÃO ENTRE OS INDICADORES DE PRODUÇÃO DE METANO EM ALGUNS TRABALHOS	46
TABELA 4.1 – COMPOSIÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA UTILIZADA NO ENSAIO PRELIMINAR (PARTIDA DO REATOR)	52
TABELA 4.2 – RESUMO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS.	56
TABELA 5.1 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PARÂMETROS DA CONDIÇÃO PRELIMINAR.	63
TABELA 5.2 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PARÂMETROS DA CONDIÇÃO 01.	72
TABELA 5.3 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PARÂMETROS DA CONDIÇÃO 02.	83
TABELA 5.4 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PARÂMETROS DA CONDIÇÃO 03.	94
TABELA 5.5 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PARÂMETROS DA CONDIÇÃO 04.	105
TABELA 5.6 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PARÂMETROS DA CONDIÇÃO 05.	116
TABELA 5.7 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PARÂMETROS DA CONDIÇÃO 06.	127
TABELA 5.8 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PARÂMETROS DA CONDIÇÃO 07.	138
TABELA 5.9 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PARÂMETROS DA CONDIÇÃO 08.	149
TABELA 5.10 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PARÂMETROS DA CONDIÇÃO 09.	160
TABELA 5.11 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PARÂMETROS DA CONDIÇÃO 10.	171
TABELA 5.12 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS MONITORADOS E INDICADORES PARA AS CONDIÇÕES PRELIMINAR, 01 E 02	183
TABELA 5.13 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS MONITORADOS E INDICADORES PARA AS CONDIÇÕES 03, 04 E 05	184
TABELA 5.14 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS MONITORADOS E INDICADORES PARA AS CONDIÇÕES 06, 07 E 08	185
TABELA 5.15 – INDICADORES DE PRODUTIVIDADE PARA TODAS AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	189
TABELA 5.16 – PARÂMETROS CINÉTICOS APARENTES DO MODELO PARA O CONSUMO DE MATÉRIA ORGÂNICA (K_{1s}), PRODUÇÃO DE AVT (K_{1AVT}), CONSUMO DE AVT (K_{2AVT}) E PRODUÇÃO DE METANO (K_{2M}) PARA A CONDIÇÃO CP ATÉ A CONDIÇÃO 08.	192
TABELA 5.17 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS MONITORADOS E INDICADORES NAS CONDIÇÕES 08, 09 E 10	198
TABELA 5.18 – DADOS DE VOLUME DE METANO POR CICLO DAS CONDIÇÕES 08 E 09	201
TABELA 5.19 – ANOVA PARA OS DADOS VOLUMÉTRICOS DE METANO PARA AS CONDIÇÕES 08 E 09	201
TABELA 5.20 – INDICADORES DE PRODUTIVIDADE PARA AS CONDIÇÕES 08, 09 E 10	204
TABELA 5.21 – PARÂMETROS CINÉTICOS APARENTES DO MODELO PARA O CONSUMO DE MATÉRIA ORGÂNICA (K_{1s}), PRODUÇÃO DE AVT (K_{1AVT}), CONSUMO DE AVT (K_{2AVT}) E PRODUÇÃO DE METANO (K_{2M}) PARA AS CONDIÇÕES 08, 09 E 10	207

TABELA 5.22 COMPARAÇÃO ENTRE OS INDICADORES DE PRODUÇÃO DE METANO NO PRESENTE TRABALHO E EM OUTRAS PESQUISAS 210

TABELA 5.23 COMPARAÇÃO ENTRE OS INDICADORES DE PRODUÇÃO DE METANO NO PRESENTE TRABALHO E EM OUTRAS PESQUISAS 211

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviatura/Símbolo	Denominação
AM	Agitação Mecânica
RFL	Recirculação da fase líquida
AnSBBR	Reator Anaeróbio Operado em Batelada Sequencial com Biomassa Imobilizada em Suporte Inerte <i>(Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor)</i>
ASBR	Reator Anaeróbio Operado em Batelada Sequencial <i>(Anaerobic Sequencing Batch Reactor)</i>
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão (0°C e 1atm)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EEM	Escola de Engenharia Mauá
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
IMT	Instituto Mauá de Tecnologia
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Símbolo	Denominação	Unidade
V_u	Volume útil do reator	(L)
V_R	Volume de meio líquido total no reator	(L)
V_A	Volume de água residuária alimentado por ciclo	(L)
V_{Res}	Volume de meio líquido residual no reator após a etapa de descarga	(L)
t_c	Tempo de ciclo	(h)
N	Número de ciclos por dia	(ciclos.d ⁻¹)
C_{SAFL}	Concentração de matéria orgânica não filtrada no afluente na forma de DQO	(mgDQO.L ⁻¹)
C_{sf}	Valor de C_s na alimentação (<i>feed</i>)	(mgDQO.L ⁻¹)
C_{S0}	Concentração de matéria orgânica filtrada no tempo inicial do ciclo na forma de DQO (perfis)	(mgDQO.L ⁻¹)
C_{ST}	Concentração de matéria orgânica não filtrada na forma de DQO	(mgDQO.L ⁻¹)
C_{SF}	Concentração de matéria orgânica filtrada na forma de DQO	(mgDQO.L ⁻¹)
ϵ_{ST}	Eficiência de remoção de matéria orgânica não filtrada na forma de DQO	(%)
ϵ_{SF}	Eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada na forma de DQO	(%)
ϵ_S	Eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada na forma de DQO ao longo do ciclo (perfis)	(%)
C_{CT}	Concentração de matéria orgânica não filtrada na forma de carboidratos	(mgSAC.L ⁻¹)
C_{CF}	Concentração de matéria orgânica filtrada na forma de carboidratos	(mgSAC.L ⁻¹)
ϵ_{CT}	Eficiência de remoção de matéria orgânica não filtrada na forma de carboidratos	(%)
ϵ_{CF}	Eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada na forma de carboidratos	(%)

ϵ_c	Eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada na forma de carboidratos ao longo do ciclo (perfis)	(%)
$COVA_s$	Carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)
$COEA_s$	Carga orgânica específica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
$COVR_s$	Carga orgânica volumétrica removida em termos de matéria orgânica na forma de DQO	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)
$COER_s$	Carga orgânica específica removida em termos de matéria orgânica na forma de DQO	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
$COVA_c$	Carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de carboidratos	(gSAC.L ⁻¹ .d ⁻¹)
$COEA_c$	Carga orgânica específica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de carboidratos	(gSAC.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
$COVR_c$	Carga orgânica volumétrica removida em termos de matéria orgânica na forma de carboidratos	(gSAC.L ⁻¹ .d ⁻¹)
$COER_c$	Carga orgânica específica removida em termos de matéria orgânica na forma de carboidratos	(gSAC.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
pH	Potencial hidrogeniônico	(u)
AP	Alcalinidade parcial	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
AI	Alcalinidade intermediária	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
AT	Alcalinidade total	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
AB	Alcalinidade a bicarbonato	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
AVT	Ácidos voláteis totais	(mgHAc.L ⁻¹)
Acetona	Concentração de acetona	(mg.L ⁻¹)
MetOH	Concentração de metanol	(mg.L ⁻¹)
EtOH	Concentração de etanol	(mg.L ⁻¹)
ButOH	Concentração de n-butanol	(mg.L ⁻¹)
HAc	Concentração de ácido acético	(mg.L ⁻¹)
HPr	Concentração de ácido propiônico	(mg.L ⁻¹)
HIsoBut	Concentração de ácido iso-butírico	(mg.L ⁻¹)
HBut	Concentração de ácido butírico	(mg.L ⁻¹)
HIsoVal	Concentração de ácido iso-valérico	(mg.L ⁻¹)
HVal	Concentração de ácido valérico	(mg.L ⁻¹)

HCa	Concentração de ácido capróico	(mg.L ⁻¹)
ST	Sólidos totais	(mgST.L ⁻¹)
SVT	Sólidos voláteis totais	(mgSVT.L ⁻¹)
SST	Sólidos suspensos totais	(mgSST.L ⁻¹)
SSV	Sólidos suspensos voláteis	(mgSSV.L ⁻¹)
SDT	Sólidos dissolvidos totais	(mgSDT.L ⁻¹)
SSF	Sólidos suspensos fixos	(mgSSF.L ⁻¹)
SDV	Sólidos dissolvidos voláteis	(mgSDV.L ⁻¹)
SDF	Sólidos dissolvidos fixos	(mgSDF.L ⁻¹)
M _{SI+B}	Massa de suporte inerte e biomassa do reator	(g)
m _{SI+B}	Massa da amostra de suporte inerte e biomassa do reator	(g)
m _{ST}	Massa de sólidos totais (ST) da amostra de biomassa	(g)
m _{SVT}	Massa de sólidos voláteis totais (SVT) da amostra de biomassa	(g)
M _{SVT}	Massa de sólidos voláteis totais (SVT) no interior do reator	(g)
C _x	Massa de sólidos voláteis totais (SVT) por volume de meio líquido	(g.L ⁻¹)
C _x '	Massa de sólidos voláteis totais (SVT) por massa de material suporte	(g.g ⁻¹)
V _G	Volume de biogás nas CNTP	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)
V _{CH4}	Volume de metano nas CNTP	(mL-CH ₄ CNTP.ciclo ⁻¹)
C _{CH4}	Concentração de metano no biogás	(mmolCH ₄ .ciclo ⁻¹)
C _M	Concentração de metano no meio líquido do reator	(mmolCH ₄ .L ⁻¹)
C _{CO2}	Concentração de gás carbônico no biogás	(mmolCO ₂ .ciclo ⁻¹)
X _{CH4}	Percentagem de metano no biogás	(%)
X _{CO2}	Percentagem de gás carbônico no biogás	(%)
P _a	Pressão do ar no local da medição	(mbar)
P _V	Pressão parcial de vapor d'água	(mbar)
P _N	Pressão normal (1013,25 mbar)	(mbar)
T _N	Temperatura normal (273,15 K)	(K)
T _a	Temperatura no local da medição	(K)
n _{CH4}	Vazão molar diária de metano	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)
Y _{M-CH4/DQO}	Rendimento molar entre metano produzido e matéria orgânica consumida	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)

$Y_{V-CH_4/DQO}$	Rendimento volumétrico entre metano produzido e matéria orgânica consumida	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)
PrM	Produtividade molar de metano volumétrica	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)
PrME	Produtividade molar de metano específica	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
PrV	Produtividade volumétrica de metano volumétrica	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)
PrVE	Produtividade volumétrica de metano específica	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XVIII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XIX
1 INTRODUÇÃO	26
2 OBJETIVO	28
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1 Geração de vinhaça na produção de etanol de 1ª geração (aspectos qualitativos e quantitativos)	30
3.2 Fundamentos do reator anaeróbio operado em batelada sequencial (ASBR e AnSBBR)	35
3.3 Aplicações do ASBR e do AnSBBR na produção de bioenergia e adequação ambiental	41
3.4 Considerações finais	47
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	48
4.1 AnSBBR com biomassa imobilizada e agitação mecânica	48
4.2 Inóculo.....	50
4.3 Suporte inerte para imobilização da biomassa anaeróbia e procedimento de imobilização.....	50
4.4 Água residuária.....	51
4.5 Análises físico-químicas e exames microbiológicos	52
4.6 Procedimento experimental da operação do reator.....	55
4.7 Fundamentação teórica	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1 Condição Preliminar ($1000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ – batelada).....	62
5.1.1 Monitoramento.....	62
5.1.2 Perfis ao longo do ciclo	67
5.1.3 Ajuste do modelo cinético	68
5.2 Condição 01 ($1000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ – batelada)	71
5.2.1 Monitoramento.....	71
5.2.2 Perfis ao longo do ciclo	75
5.2.3 Ajuste do modelo cinético	79
5.3 Condição 02 ($2000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ – batelada)	82
5.3.1 Monitoramento.....	82
5.3.2 Perfis ao longo do ciclo	86
5.3.3 Ajuste do modelo cinético	90
5.4 Condição 03 ($3000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ – batelada)	93

5.4.1	Monitoramento.....	93
5.4.2	Perfis ao longo do ciclo	97
5.4.3	Ajuste do modelo cinético	101
5.5	Condição 04 (4000 mgDQO.L ⁻¹ – batelada)	104
5.5.1	Monitoramento.....	104
5.5.2	Perfis ao longo do ciclo	108
5.5.3	Ajuste do modelo cinético	112
5.6	Condição 05 (5000 mgDQO.L ⁻¹ – batelada)	115
5.6.1	Monitoramento.....	115
5.6.2	Perfis ao longo do ciclo	119
5.6.3	Ajuste do modelo cinético	123
5.7	Condição 06 (6000 mgDQO.L ⁻¹ – batelada)	126
5.7.1	Monitoramento.....	126
5.7.2	Perfis ao longo do ciclo	130
5.7.3	Ajuste do modelo cinético	134
5.8	Condição 07 (8000 mgDQO.L ⁻¹ – batelada)	137
5.8.1	Monitoramento.....	137
5.8.2	Perfis ao longo do ciclo	141
5.8.3	Ajuste do modelo cinético	145
5.9	Condição 08 (10000 mgDQO.L ⁻¹ – batelada)	148
5.9.1	Monitoramento.....	148
5.9.2	Perfis ao longo do ciclo	152
5.9.3	Ajuste do modelo cinético	156
5.10	Condição 09 (10000 mgDQO.L ⁻¹ – batelada alimentada)	159
5.10.1	Monitoramento.....	159
5.10.2	Perfis ao longo do ciclo	163
5.10.3	Ajuste do modelo cinético	167
5.11	Condição 10 (10000 mgDQO.L ⁻¹ – batelada – 45°C).....	170
5.11.1	Monitoramento.....	170
5.11.2	Perfis ao longo do ciclo	174
5.11.3	Ajuste do modelo cinético	178
5.12	Comparação entre as condições preliminar e condições 01 a 08: aumento da carga orgânica em batelada	181
5.12.1	Monitoramento.....	181
5.12.2	Perfis ao longo do ciclo e ajuste dos modelos	192
5.13	Comparação entre as condições 08, 09 e 10: variação da estratégia de alimentação e temperatura ...	195
5.13.1	Monitoramento.....	195

5.13.2	<i>Perfis ao longo do ciclo e ajuste dos modelos</i>	206
5.14	Comparação entre o presente trabalho e outras pesquisas	208
5.15	Análises microbiológicas	212
6	CONCLUSÕES	213
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	215
8	REFERÊNCIAS	216
	APÊNDICES	226

1 INTRODUÇÃO

A disposição da vinhaça no solo é muito usada e é justificada pelo fato da vinhaça ser rica em diversos nutrientes e minerais essenciais para o crescimento de plantas, o que pode também aumentar o rendimento da plantação de cana de açúcar para produção de etanol (LAIME et al., 2011). Porém, a fertirrigação pode mudar as características do solo, promovendo mudanças em suas propriedades químicas e físicas. Este processo provoca a salinização do solo, principalmente devido à alta concentração de potássio presente na vinhaça, um aumento da disponibilidade de alguns nutrientes para as plantas e um aumento da quantidade de íons, favorecendo a contaminação de águas subterrâneas. Problemas de infiltração devido à aspersão da vinhaça foram identificados no Aquífero Bauru no Brasil, por exemplo. Estas questões mostram a urgência no desenvolvimento de opções de utilização mais adequadas para este tipo de resíduo da produção de etanol (SANTOS et al., 2013).

O tratamento biológico é reconhecido como um método efetivo de tratamento de águas residuárias com alto potencial poluente e que são provenientes da agroindústria, incluindo destilarias. O tratamento anaeróbio é capaz de converter uma porção significativa de DQO em biogás, que pode ser usado como uma fonte de energia na própria destilaria (PANT; ADHOLEYA, 2007; WILKIE et al., 2000; VLISSIDIS; ZOUBOULIS, 1992).

Os reatores anaeróbios operados em batelada sequencial vêm sendo estudados por grupos da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP) e da Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia (EEM/IMT), nas quais os projetos têm enfoque no estudo da otimização do biorreator convencional e de novas propostas de configurações para que a aplicação do sistema em escala plena se torne viável. Um ciclo típico do reator anaeróbio operado em batelada e batelada alimentada compreende quatro etapas: (i) alimentação que pode ter o tempo de enchimento variável, definindo a estratégia de enchimento como batelada e/ou batelada alimentada; (ii) tratamento propriamente dito, por meio das biotransformações dos constituintes da água residuária por microrganismos; (iii) sedimentação quando a

biomassa se encontrar na forma granulada (ASBR), pois quando a biomassa se encontra na forma imobilizada em suporte inerte (AnSBBR) esta etapa não é necessária; e (iv) descarga, com retirada do líquido tratado e clarificado (DAGUE et al., 1992; FERNANDES et al., 1993; ZAIAT et al., 2001).

O estudo do reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada (AnSBBR) está relacionado ao entendimento de alguns aspectos fundamentais e tecnológicos. Dentre os aspectos tecnológicos pode ser destacada a aplicação deste tipo de reator ao tratamento de efluentes industriais visando à remoção de matéria orgânica, de compostos nitrogenados (em etapas anóxica e anaeróbia) e compostos sulfurosos. Além disso, vale destacar a recente importância do processo anaeróbio na produção de bioenergia: hidrogênio e/ou metano, pela geração do biogás oriundo da biotransformação dos compostos poluentes.

Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi a verificação das características desse tipo de reator operado em batelada sequencial com agitação mecânica e biomassa imobilizada (AnSBBR), aplicado ao tratamento de vinhaça para a produção de biometano. Dessa forma, foi avaliada a influência da carga orgânica e do tempo de enchimento sobre a estabilidade, a eficiência e o fator de conversão (entre a matéria orgânica utilizada e o metano produzido), além da produtividade e composição de biogás, no intuito de se obter conhecimento sobre a viabilidade biotecnológica desse sistema.

2 OBJETIVO

Esse trabalho teve como objetivo principal avaliar a aplicação do reator anaeróbio operado em batelada sequencial com agitação mecânica e biomassa imobilizada (AnSBBR) à produção de biometano pelo tratamento de vinhaça.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a influência do tipo de substrato, da carga orgânica (pela variação da concentração afluente), bem como, para carga orgânica constante, a influência do tempo de enchimento e da temperatura sobre a estabilidade, a remoção de matéria orgânica, a produtividade e composição de metano no biogás (relação entre metano e dióxido de carbono), o rendimento (entre metano produzido e matéria orgânica consumida) e a velocidade de produção do biometano;
- Ajustar um modelo cinético aos dados de conversão de matéria orgânica, produção e consumo de ácidos voláteis e de produção de metano, além de obter os parâmetros cinéticos aparentes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estudos sobre a influência de variáveis de processo sobre a eficiência e estabilidade do reator anaeróbio operado em batelada e/ou batelada alimentada sequenciais contendo biomassa granulada ou imobilizada em suporte inerte (ASBR ou AnSBBR) quando aplicado ao tratamento de diferentes efluentes têm sido encontrados em literatura, como os relacionados: (i) ao tipo de mistura, a qual poderá ser implementada por recirculação da fase líquida (CAMARGO et al., 2002; BERGAMO et al., 2009; BEZERRA et al., 2009) ou por agitação mecânica (RODRIGUES et al., 2003 e 2004; DAMASCENO et al., 2008; MICHELAN et al., 2009; NOVAES et al., 2010a); (ii) ao tempo de enchimento ou estratégia de alimentação (SHIZAS; BAGLEY, 2002; BORGES et al., 2004; ORRA et al., 2004; ALBANEZ et al., 2009; NOVAES et al., 2010b; OLIVEIRA et al., 2010; RODRIGUES et al., 2011); e (iii) a carga orgânica (MASSÉ; MASSE, 2000; CHEBEL et al., 2006; DAMASCENO et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2008; FRIEDL et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2009; CARVALHINHA et al., 2010).

Atualmente, verifica-se em literatura um aumento do potencial de aplicação desses reatores na geração de metano e hidrogênio, sob a perspectiva de que as águas residuárias são matéria-prima e não resíduos de processos, com o intuito de viabilizar a obtenção de energia a partir dos gases gerados. Ademais, é mantido o objetivo do controle da poluição ambiental, com a adequação de todos os resíduos gerados no processo para a disposição no ambiente (YANG et al., 2008; SELMA et al., 2010; BEZERRA et al., 2011; LOVATO et al., 2012; SILVA et al., 2013).

A seguinte revisão bibliográfica constitui-se de dois eixos. O primeiro trata do contexto da produção de etanol de 1ª geração, com destaque para a vinhaça. O segundo expõe os fundamentos dos reatores anaeróbios operados em batelada sequencial (ASBR e AnSBBR) e a aplicação desses reatores na produção de metano para adequação ambiental.

3.1 Geração de vinhaça na produção de etanol de 1ª geração (aspectos qualitativos e quantitativos)

A vinhaça é o subproduto aquoso formado na destilação do etanol seguida da fermentação de carboidratos. Na Figura 3.1 apresenta-se um esquema genérico da produção do etanol, com suas entradas e saídas. A vinhaça representa a maior perda de todo o processo em volume e massa. Para cada litro de etanol produzido, estima-se que 9-14 L de vinhaça sejam gerados (JIMÉNEZ; BORJA; MARTÍN, 2003; WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000).

Figura 3.1 – Esquema genérico do processo de produção do etanol: componentes, entradas e saídas. Adaptado de Wilkie, Riedesel e Owens, (2000)

A vinhaça não é um efluente com características bem definidas, principalmente porque depende do tipo de matéria-prima utilizada na produção do etanol e de como as etapas da produção mostradas na Figura 3.1 ocorrem.

Um dos aspectos determinantes para as características desse efluente é a diversidade de fontes das quais o etanol pode ser produzido. São elas: centeio, trigo, raízes (como batatas, beterrabas, etc), milho, sorgo e cana-de-açúcar, entre outros (KRZYWONOS et al., 2009). Essas fontes podem ser divididas em matérias-primas baseadas em açúcar e baseadas em amido. Enquanto que nos Estados Unidos e União Europeia o etanol é produzido principalmente do amido, no Brasil 100% do etanol advém

da cana-de-açúcar (TOLMASQUIM, 2007). Existe, portanto, variedade entre as vinhaças produzidas em diferentes países.

Wilkie, Riedesel e Owens, (2000) relatam a influência das etapas da produção do etanol nas características da vinhaça. Na etapa de pré-processamento, requerida para fontes baseadas em amido, a eficiência da separação irá influenciar no meio reacional fermentativo. Há também, nessa etapa, variação da salinidade da vinhaça pelas correções de pH. Produtos resultantes das fases de hidrólise e desintoxicação podem gerar problemas na fermentação, como, por exemplo, inibição microbiana. Mudanças no processo de fermentação relacionam-se diretamente com a variação das características da vinhaça. Nessa etapa, quanto mais eficiente for a fermentação, menor a DQO da vinhaça resultante. Para 1% do açúcar residual (baseado em glicose), espera-se um aumento de 16g/L na DQO desse subproduto. Quanto à destilação, em termos volumétricos, a relação etanol/vinhaça é inversamente proporcional, sendo que o aumento da eficiência na produção do etanol leva à queda na geração de vinhaça.

Na Tabela 3.1 apresentam-se as composições químicas de vinhaças de diferentes matérias-primas. Pode-se observar que há bastante variedade nos parâmetros de cada tipo de vinhaça. A DBO, por exemplo, é extremamente alta na vinhaça de beterraba, se comparada com a vinhaça de sorgo doce. A diferença fica visualmente evidente quando se observam as barras sombreadas.

Tratando-se especificamente da produção industrial do etanol por meio da cana-de-açúcar, sabe-se que a adequada destinação ambiental da vinhaça é um dos grandes problemas relacionados ao processo. Isso ocorre, pois a vinhaça excede em massa e volume os demais rejeitos do processo, contendo grande quantidade de matéria orgânica, nutrientes e também metais pesados (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Composição química da vinhaça para diferentes matérias-primas.

Parâmetros	Vinhaça			
	Cana-de-açúcar	Uva (vinho)	Beterraba	Sorgo doce
pH	3,9	2,9	5,1	4,5
DBO	5046	18900	78300	46
DQO	13380	-	-	-
Potássio	2056	118-800	10,000-10,030	-
Sódio	50,2	-	3,79	-
Sulfato	710	120	0,62	-
Cálcio	719	-	0,71	-
Magnésio	237	-	1,23	-
Fósforo total	190	83	91	1990
Dureza	2493	-	-	-
As	-	-	-	-
Ba	0,41	-	-	-
Cd	-	0,05-0,08	<1 ^a	-
Cr	0,04	-	-	-
Cu	0,35	0,2-3,26	2,1-5,0 ^a	37
Hg	0,0019	-	-	-
Mo	0,008	-	-	-
Ni	0,03	-	-	-
Pb	-	0,55-1,34	<5 ^a	-
Se	-	-	-	-
Zn	1,66	-	-	-

Fonte: Christofolletti et al., (2013)

Todos os valores, exceto o pH, estão expressos em mg.L⁻¹

^a Unidade em mg.Kg⁻¹; O sombreado indica a proporção entre as magnitudes dos parâmetros numa mesma linha.

As principais alternativas de uso para a vinhaça de cana-de-açúcar são a concentração por evaporação, que consiste na fervura da vinhaça para remoção da água por evaporação, sem perda de sólidos, tornando o produto mais concentrado; o uso na construção civil; a fabricação de ração animal; a produção de levedura; a fertirrigação, ou infiltração da vinhaça *in natura* no solo por irrigação; e a produção de energia (Figura 3.2).

Figura 3.2 – Esquema das principais alternativas de uso para a vinhaça de cana-de-açúcar. Adaptado de Christofolletti et al., (2013).

A disposição da vinhaça *in natura* no solo, ou fertirrigação, é muito usada e é justificada pelo fato de ser rica em diversos nutrientes e minerais (LAIME et al., 2011). Porém, esse procedimento pode mudar as características químicas e físicas do solo e provocar contaminação de lençóis freáticos. Problemas de infiltração devido à aspersão da vinhaça foram identificados, por exemplo, no Aquífero Bauru no Brasil. Estas questões mostram a urgência no desenvolvimento de soluções ambientalmente adequadas para a destinação desse efluente (SANTOS et al., 2013).

O tratamento biológico, por sua vez, é reconhecido como um método efetivo de tratamento de águas residuárias com alto potencial poluente provenientes da agroindústria, incluindo destilarias. Dentro dessa temática, estudos sobre o tratamento anaeróbio da vinhaça têm sido largamente documentados na literatura (Tabela 3.2). Muitos desses trabalhos visam o entendimento dos diversos tipos de reatores e do processo anaeróbio de tratamento para a geração de biogás, visto que seus componentes (metano, gás carbônico e hidrogênio) são fontes de energia capazes de reduzir a dependência de energia fóssil nas atividades humanas.

Tabela 3.2 – Trabalhos sobre o tratamento de vinhaça usando reatores biológicos

Tipo de vinhaça	Tipo de reator	Principais características	Autores
Melaço de beterraba, passas, vinho e figo	USB ^a seguido por reator em batelada	Reatores em dois estágios em condição termofílica	Vlissidis e Zouboulis, (1993)
Vinho vermelho	Reator contínuo com agitação	Imobilização covalente de metanogênicas em polímero	Lalov, Krysteva e Phelouzat, (2001)
Da produção de álcool etílico	Reator de vidro	Variação do tipo de pré-ozonização	Martín (2002)
Cana-de-açúcar	AnSBBR ^b	Análise da biomassa Variação da concentração inicial do substrato, da temperatura e do tempo de detenção hidráulica	Ribas, Chinalia e Pozzi (2009)
Tequila	ASBR ^c		Buitrón e Carvajal (2010)
Palha de trigo	UASB ^d	Condição termofílica	Kaparaju, Serrano e Angelidaki, (2010)
Cana-de-açúcar	UASB	Características de uma empresa do setor sucroalcooleiro localizada no estado do Paraná	Szymanski, Balbinot e Schirmer (2010)
Cana-de-açúcar	Reatores em batelada	Pré-ozonização em condição mesofílica	Siles et al. (2011)
Cana-de-açúcar	Reatores em batelada	Produção de biohidrogênio	Fernandes et al. (2010)
Cana-de-açúcar	Dois estágios de reatores em batelada	Variação do efluente	Peixoto et al. (2012)
Cana-de-açúcar	UASB modificado	Variação da carga orgânica	España-Gamboa et al. (2012)
Vinhaça sintética	AFBR ^e	Análise da biomassa	Rodríguez et al. (2012)
Cana-de-açúcar	AFBR	Variação da carga orgânica	Siqueira, Damiano e Silva (2013)
Cana-de-açúcar	2-SAnMBR ^f	Performance do reator	Mota, Santos e Amaral (2013)

^aUpflow Sludge Bed Bioreactor; ^bAnaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor; ^cAnaerobic Sequencing Batch Reactor; ^dUpflow Anaerobic Sludge Blanket reactor; ^eAnaerobic fluidized bed reactor; ^fTwo-stage submerged anaerobic membrane bioreactor

A partir das conclusões de diversos trabalhos, sabe-se que o tratamento biológico da vinhaça tem grande potencial energético e impactos favoráveis ao meio ambiente, podendo, ser, portanto, visto como destinação ambientalmente adequada para esse efluente. Por exemplo, é possível a redução orgânica significativa de efluentes com alta carga, que é o caso da vinhaça, obtendo-se saldo energético positivo (VLISSIDIS; ZOUBOULIS, 1993). Além disso, a purificação do biogás gerado pode fazer com que seu poder calorífico se aproxime daquele observado no gás natural (SZYMANSKI; BALBINOT; SCHIRMER, 2010). Entre esgoto doméstico, glicerina, água residuária de arroz

parboilizado e vinhaça, a última apresentou a maior produção de energia e remoção de matéria orgânica (FERNANDES et al., 2010; PEIXOTO et al., 2012). Para encerrar a lista de exemplos, pode-se também aumentar a produção de metano pelo pré-tratamento da vinhaça por ozonização (MARTÍN, 2002; SILES et al., 2011).

3.2 Fundamentos do reator anaeróbio operado em batelada sequencial (ASBR e AnSBBR)

O reator anaeróbio operado em batelada sequencial (*Anaerobic Sequential Batch Reactor* - ASBR) foi desenvolvido em 1993 na Universidade do Estado de Iowa, nos Estados Unidos, por Richard Dague (DAGUE, 1993). O ASBR é um reator de tanque único, operado em ciclos de quatro etapas: alimentação, reação, sedimentação e descarga. Na configuração proposta, a etapa de alimentação ocorre em conjunto com a agitação contínua e consiste na adição de substrato ao reator. Em seguida, inicia-se o processo de conversão do substrato a biogás. Ao final dessa etapa, encerra-se a agitação, para permitir que as fases sólida e líquida separem-se por sedimentação. A última etapa consiste no esvaziamento de uma fração do conteúdo do reator, iniciando-se um novo ciclo (SUNG; DAGUE, 1995).

Os principais fatores que afetam o desempenho geral desse reator são a agitação, a proporção substrato/biomassa (S/X), a configuração geométrica do reator e a estratégia de alimentação (ZAIAT et al., 2001).

A agitação pode ser realizada por meio da recirculação da fase líquida ou gasosa do reator, bem como pela utilização de agitadores mecânicos. A mais comumente empregada é a agitação gasosa, que possui, porém, alguns problemas como a liberação de compostos voláteis e agitação insuficiente em águas de baixa carga com baixa produção de biogás (BRITO; RODRIGUES; MELO, 1997; ZAIAT et al., 2001). Uma operação positiva para o desempenho do reator é a agitação intermitente, pois melhora a sedimentação pelo aumento da eficiência da separação gás-líquido (ZAIAT et al., 2001).

Esse fato é importante, dado que a remoção da matéria orgânica pode ocorrer principalmente na sedimentação, como observado no trabalho de Hawkins et al., (2001).

A proporção substrato/biomassa (S/X) é um fator muito importante em sistemas descontínuos com biomassa auto-imobilizada, pois afeta significativamente a granulação da biomassa. Baixa proporção S/X pode resultar em melhor retenção de biomassa, com granulação ótima e boa sedimentação, e partidas rápidas e estáveis do reator. Por outro lado, altas relações S/X podem reduzir a eficiência de remoção da matéria orgânica e causar inibição da atividade microbiana (ZAIAT et al., 2001).

Experimentos mostraram que a configuração geométrica do reator influenciou significativamente nas características da biomassa (floculenta ou granular), bem como favoreceu a seleção de microrganismos (SUNG; DAGUE, 1995). A estratégia de alimentação, por sua vez, afeta o desempenho do reator, pois se relaciona com a proporção S/X e a retenção de sólidos (ZAIAT et al., 2001). O trabalho de Shizas e Bagley, (2002) mostrou que uma grande proporção entre o tempo de enchimento e o tempo de ciclo e baixa concentração inicial de substrato levou a um melhor desempenho do reator.

Os trabalhos iniciais realizados com o reator anaeróbio operado em batelada sequencial foram feitos por Dague, Habben e Pidaparti (1992), com o objetivo de avaliar o desempenho do reator, analisando a taxa de conversão de substrato a biogás. Durante a década de 1990, foram realizados diversos estudos com o ASBR, a partir de diferentes enfoques, como, por exemplo, os efeitos da temperatura e da recirculação da fase líquida no processo de conversão orgânica (BRITO; RODRIGUES; MELO, 1997; DUGBA; ZHANG, 1999; WELPER; SUNG; DAGUE, 1997).

No ano 2000, Ratusznei et al. (2000) propuseram uma nova configuração para o ASBR, utilizando a biomassa imobilizada em suporte inerte e um sistema de agitação mecânico. Esse novo tipo de reator recebeu o título de reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biofilme aderido (*Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor* – AnSBBR). Posteriormente, Garcia et al. (2008) encontraram que, em comparação a alguns outros suportes, a espuma de poliuretano foi o melhor material suporte nos quesitos desempenho do reator, análise cinética e adesão de bactérias metanogênicas.

O empenho na investigação desses reatores justifica-se pelas vantagens que apresentam sobre os processos contínuos, podendo-se destacar: melhor retenção de sólidos; controle operacional eficiente; inexistência de decantação primária ou secundária; alta eficiência de remoção de matéria orgânica e simplicidade operacional (RATUSZNEI et al., 2000).

Além disso, no ASBR, logo após a alimentação do reator a proporção alimento/microorganismo (A/M) é alta, o que faz com que haja maior remoção de matéria orgânica e produção de biogás. Já no fim da fase de reação, essa proporção é baixa e uma menor quantidade de biogás é produzida, o que melhora bastante a decantação. A decantação de sólidos (retenção dos sólidos) aumenta com a diminuição da temperatura. Assim, esse reator pode operar a baixas temperaturas sem comprometer significativamente a eficiência de tratamento (NDEGWA et al., 2005).

Comparando-se o ASBR com o AnSBBR, a imobilização da biomassa melhora a retenção de sólidos e não requer a formação de grânulos nem a etapa de sedimentação, o que leva a um tempo de operação menor (RATUSZNEI et al., 2000). Por outro lado, uma desvantagem dos sistemas com biomassa imobilizada é a dificuldade de transferência de massa. Mas, operações de recirculação, por exemplo, podem remediar isso (RAMOS et al., 2003).

O conhecimento sobre os reatores ASBR e AnSBBR ainda não está consolidado. Esses reatores são objeto de intenso estudo até o presente. Existem muitos trabalhos na literatura, com diversas finalidades e enfoques, a respeito desses reatores. Na Tabela 3.3, Tabela 3.4 e Tabela 3.5 apresenta-se grande parte dos trabalhos desenvolvidos nessa temática, principalmente a partir do ano 2000. Mais trabalhos referentes ao período anterior podem ser obtidos da revisão de Zaiat et al. (2001).

Tabela 3.3 – Estudos sobre reatores anaeróbios em batelada sequencial e seus diversos enfoques.

Tipo de reator	Substrato	Aplicação principal	Autor/data
ASBR	Leite em pó desnatado	Avaliação do desempenho do reator	Sung e Dague (1995)
ASBR	Água residuária de baixa carga	Efeito da recirculação da fase líquida	Brito, Rodrigues e Melo (1997)
ASBR	Lodo municipal	Estudo da dinâmica de separação líquido-sólido	Hur, Chang e Chung (1998)
ASBR	Dejeto animal	Efeito de diferentes temperaturas	Zhang, Tao e Dugba (2000)
AnSBBR	Água residuária de baixa carga	Apresentação de uma nova configuração para o ASBR Uso do reator como pré-tratamento em lagoas de estabilização	Ratusznei et al. (2000)
ASBR	Efluente de laticínios		Hawkins et al. (2001)
ASBR	Esgoto doméstico com excesso de amônia	Avaliação do desempenho do reator	Park et al. (2001)
ASBR	Glucose	Efeito do tempo de ciclo, tempo de alimentação e concentração do efluente.	Shizas e Bagley (2002)
ASBR	Efluente vinícola	Taxa de produção de biogás	Ruíz et al. (2002)
AnSBBR	Água residuária de baixa carga	Efeito da velocidade superficial na transferência de massa	Ramos et al. (2003)
ASBR	Leite em pó desnatado solúvel	Efeito inibitório do sódio	Chen, han e sung (2003)
AnSBBR	Água residuária sintética	Efeito da estratégia de alimentação	Ratusznei et al. (2003)
AnSBBR	Efluente à base de leite de soja (parcialmente solúvel)	Efeito da agitação	Pinho et al. (2004)
AnSBBR	Esgoto doméstico sintético	Efeito da estratégia de alimentação	Orra et al. (2004)
AnSBBR	Água residuária de baixa carga	Efeito do tempo de enchimento	Borges et al. (2004)
ASBR	Dejeto suíno	Efeito do aumento de escala	Massé et al. (2004)
ASBR	Efluente de engenho de oliva	Avaliação do desempenho do reator	Ammary (2005)
AnSBBR	Compósito rico em sulfato	Remoção de sulfato	Mohan et al. (2005)
AnSBBR	Efluente à base de leite de soja (parcialmente solúvel)	Efeito da agitação	Pinho et al. (2005a)
AnSBBR	Efluente à base de leite de soja (parcialmente solúvel)	Efeito do tamanho das partículas de meio suporte	Pinho et al. (2005b)
ASBR	Dejeto suíno	Geração de biogás	Ndegwa et al. (2005)
ASBR	Sucrose	Geração de biohidrogênio	Kim, Han e Shin (2005)

Tabela 3.4 – Estudos sobre reatores anaeróbios em batelada sequencial e seus diversos enfoques.

Tipo de reator	Substrato	Aplicação principal	Autor/data
ASBR	Soro de leite	Efeito da carga orgânica e alcalinidade	Mockaitis et al. (2006)
ASBR	Água residuária sintética	Efeitos da carga orgânica e do tempo de ciclo	Chebel et al. (2006)
AnSBBR	Esgoto doméstico	Caracterização morfológica da população microbiana	Sarti et al. (2006)
AnSBBR	Água residuária hipersalina e de baixa degradação	Efeito da recirculação	Mohan et al. (2007)
AnSBBR	Soro de leite	Efeito da carga orgânica, da carga de choque e da alcalinidade	Bezerra et al. (2007)
ASBR	Esgoto doméstico	Comparação de reatores	Sarti et al. (2007)
ASBR	Herbicidas	Avaliação do desempenho do reator	Celis, Elefsiniotis e Singhal (2008)
ASBR	Co-produtos da produção de etanol	Produção de metano	Cassidy, Hirl e Belia (2008a, 2008b)
AnSBBR	Esgoto doméstico	Efeito da utilização de diferentes meios suporte	Garcia et al. (2008)
AnSBBR	Resíduo de indústria de automóveis	Efeito da carga e da estratégia de alimentação	Oliveira et al. (2008)
ASBR	Água residuária sintética	Efeito da velocidade de recirculação e da carga orgânica	Pinheiro et al. (2008)
ASBR	Água residuária sintética	Efeito da estratégia de alimentação e da carga orgânica	Cheong e Hansen (2008)
ASBR	Amido	Produção de hidrogênio	Arooj et al. (2008)
ASBR	Pesticidas	Comportamento do ASBR tratando pesticidas	Elefsiniotis e Li (2008)
ASBR	Água residuária orgânica forte	Estudo microbiológico	Lee et al. (2008)
ASBR	Dejeto animal	Efeitos da temperatura e frequência de ciclo	Ndegwa et al. 2008
ASBR	Dejeto animal	Efeito da carga orgânica	Oliveira e Duda (2009)
AnSBBR	Água residuária industrial	Efeito da carga orgânica e do tempo de enchimento	De Oliveira et al. (2009)
AnSBBR	Soro de leite sintético	Efeito da carga orgânica, do tempo de enchimento e da carga de choque	Bezerra et al. (2009)
ASBR	Água residuária sintética	Efeito do tipo de escoamento e da velocidade do rotor	Michelan et al. (2009)
AnSBBR	Formaldeído	Avaliação do desempenho do reator	Pereira e Zaiat (2009)

Tabela 3.5 – Estudos sobre reatores anaeróbios em batelada sequencial e seus diversos enfoques.

Tipo de reator	Substrato	Aplicação principal	Autor/data
AnSBBR	Água residuária rica em sulfato	Avaliação do desempenho do reator no tratamento e pós tratamento	Sarti et al. 2009a, (2009b)
ASBR	Água de fenol	Efeito dos modos de operação e configuração do reator	Donoso-Bravo et al. (2009)
AnSBBR	Água residuária de baixa carga	Remoção de sulfato	Friedl et al. (2009)
ASBR e AnSBBR	Esgoto doméstico	Efeito do tipo de rotor e da agitação	De Novaes et al. (2010a)
ASBR e AnSBBR	Esgoto doméstico	Efeito do tempo de enchimento	De Novaes et al. (2010b)
ASBR	Água residuária industrial sintética	Efeito da carga orgânica e do tempo de ciclo	Oliveira et al. (2010)
AnSBBR	Água residuária industrial sintética	Efeito da carga orgânica e da carga de choque	Carvalhinha et al. (2010)
ASBR	Efluente da produção de biodiesel	Produção de metano	Selma et al. (2010)
AnSBBR	Esgoto doméstico sintético	Remoção de sulfato	Archilha et al. (2010)
ASBR	Água residuária rica em sulfato	Efeito do tempo de alimentação e da carga de sulfato	Mockaitis et al. (2010)
AnSBBR	Água residuária de baixa carga	Efeito do tipo de rotor e da frequência de rotação	Cubas et al. (2011)
AnSBBR	Água residuária industrial	Efeito do tempo de enchimento e da carga orgânica	Rodrigues et al. (2011)
AnSBBR	Efluente da produção de biodiesel	Produção de metano	Bezerra et al. (2011)
AnSBBR	Água residuária industrial	Remoção de sulfato	Sarti, Pozzi e Zaiat (2012); Sarti e Zaiat (2011); Sarti et al. (2008, 2011)
AnSBBR	Efluente da produção de biodiesel	Produção de metano	Lovato et al. (2012)
ASBR	Efluente da produção de biodiesel	Produção de metano	Silva et al. (2013)

3.3 Aplicações do ASBR e do AnSBBR na produção de bioenergia e adequação ambiental

A digestão anaeróbia é o processo em que um consórcio de bactérias converte parte da matéria orgânica das águas residuárias em biogás. O biogás é composto principalmente por uma mistura de metano e dióxido de carbono, e pode ser aproveitado como gás combustível para geração de energia e/ou calor.

A equação química a seguir representa a equação geral da conversão de um composto orgânico genérico em metano e gás carbônico (MCCARTY, 1981).

Mais especificamente, a degradação anaeróbia é dividida em três etapas, que estão descritas na Figura 3.3. A primeira é a hidrólise dos compostos orgânicos complexos a compostos intermediários, como ácidos orgânicos e álcoois. Em seguida, a formação de ácido acético a partir desses ácidos, fase chamada de acetogênese. Por fim, a metanogênese, ou produção de metano a partir do ácido acético e do hidrogênio. Cada etapa é realizada por grupos de microrganismos especializados, capazes de atuar em conjunto nesse processo.

Figura 3.3 – Etapas do processo de degradação anaeróbia e distribuição percentual dos compostos. Adaptado de McCarty (1981).

Como resultado da hidrólise dos compostos orgânicos, são geralmente produzidos os ácidos acético, butírico e propiônico, além do etanol. As equações 1, 2, 3 e 4 são as

respectivas equações químicas gerais para o processo global de formação do metano a partir desses compostos (STAMS, 1994; MCCARTY, 1981). A proporção CH₄-CO₂ no biogás varia, então, de acordo com os tipos de intermediários formados no processo.

Os grupos de microrganismos responsáveis pela geração de ácidos são chamados de acetogênicos, enquanto os consumidores desses ácidos e geradores de metano são denominados metanogênicos. Na Tabela 3.6 podem-se verificar alguns dos organismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica (STAMS, 1994).

Reação	Organismo	Reação	Organismo
Oxidação do etanol	<i>P. acetylenicus</i>	Metanogênese	<i>M. hungatei</i>
Oxidação do propionato	<i>S. wolinii</i>		<i>M. formicicum</i>
Oxidação do butirato	<i>S. woljei</i>		<i>M. arboriphilus</i>
	<i>S. bryantii</i>		<i>M. thermoformicicum</i>
Oxidação do acetato	" <i>Reversibacter</i> "		<i>M. thermoautotrophicum</i>
Acetogênese	<i>A. woodii</i>		<i>M. jannaschii</i>
	<i>A. carbinolicum</i>	Redução do sulfato	<i>Desulfovibrio</i>
	<i>A. kivui</i>	Redução do nitrato	<i>W. succinogenes</i>

A associação dos grupos de microrganismos tem grande importância no processo, de modo que até mesmo a oxidação de um composto simples como o etanol a metano é realizada com a contribuição de três espécies diferentes (MCCARTY, 1981):

A produção de metano possui uma limitação teórica, que é uma estimativa baseada na estequiometria da seguinte reação:

A massa molar de dois mols de oxigênio é de 64 g. Se 64 g de DQO estão para 1 mol de metano, logo, 1 g de DQO está para 0,015625 mol de metano. Portanto, o rendimento teórico de metano por DQO consumida é de $15,63 \text{ mmolCH}_4.\text{gDQO}^{-1}$. Em termos volumétricos, temos que, se 1 mol equivale a 22,4 L em condições normais de temperatura e pressão, então o rendimento teórico é de $350 \text{ mLCH}_4\text{-CNTP}.\text{gDQO}^{-1}$.

O controle do processo de degradação anaeróbia – um processo muito comum na natureza – justifica-se na redução da carga poluente de alguma água residuária e no posterior aproveitamento do metano e do hidrogênio (intermediário do processo), pois esses gases podem ser usados como fonte de energia. Para esse fim, os reatores anaeróbios são importantes, pois por meio deles é possível configurar condições ambientais ótimas para a degradação da matéria orgânica pelo consórcio de microrganismos.

O ASBR e o AnSBBR têm sido bastante estudados para a geração de bioenergia e para adequação ambiental. Dividindo os trabalhos encontrados na literatura por tipo de reator e por tipo de gás produzido, temos que Arooj et al., (2008) e Kim, Han e Shin (2005) usaram o ASBR para a produção de hidrogênio; Massé et al., (2004), Cassidy, Hirl e Belia (2008a, 2008b), Selma et al., (2010) e Silva et al., (2013) usaram o ASBR para produção de metano; Ndegwa et al. (2005) e Ruíz et al. (2002) usaram o ASBR para produção de biogás; e Lovato et al. (2012) e Bezerra et al. (2011), usaram o AnSBBR para a produção de metano. Estudos utilizando o AnSBBR produzindo metano são poucos, sendo ausentes trabalhos nessa temática que utilizem a vinhaça como substrato.

Enquanto muitos dos processos anaeróbios requerem uma unidade externa de clarificação ou de recirculação de sólidos, o processo de operação desses reatores pode manter uma alta concentração de microrganismos metanogênicos no sistema sem uma unidade adicional ou grandes dificuldades operacionais. (PARK et al., 2001).

Diversos fatores podem influenciar na produção de biogás nesses reatores, como, por exemplo, o material suporte (AnSBBR), a presença de inibidores e a temperatura. YANG et al., (2004) encontraram que diferentes materiais suporte permitem uma aderência seletiva de microrganismos, sendo a espuma de poliuretano indicada para a seleção de microrganismos metanogênicos. Por outro lado, a presença de sódio pode inibir a atividade desses microrganismos (CHEN; HAN; SUNG, 2003).

Além disso, na utilização de sistemas mistos em série para a produção de biogás, a configuração de reatores termofílicos seguidos por mesofílicos é mais recomendada do que reatores mesofílicos seguidos por mesofílicos. Entretanto, devem-se levar em conta os impactos econômicos do aquecimento de águas residuárias, se for o caso (DUGBA; ZHANG, 1999).

O aumento de escala desses reatores também é esperado como um fator de influência na produção do metano. Entretanto, MASSÉ et al., (2004) encontraram que o aumento de escala do reator ASBR não prejudicou a produção desse gás. Esses autores conduziram ensaios em um ASBR em escala semi-industrial com capacidade de até 12 m³ e concluíram que houve produção de biogás com alta concentração de metano e outros resultados similares aos obtidos em estudos em laboratório.

Existem diversos indicadores para análise do desempenho desses tipos de reatores para a análise da produção de metano. Não há padronização no uso de todos os indicadores, sendo difícil a comparação entre os diferentes trabalhos encontrados na literatura.

Na Tabela 3.5 apresenta-se uma comparação entre diversos resultados obtidos em alguns trabalhos da literatura sobre produção de metano em reatores anaeróbios de batelada sequencial (ASBR e AnSBBR) com recirculação da fase líquida (RFL) ou agitação mecânica (AM).

Os indicadores comparados na tabela são: tempo de ciclo (t_c); volume do meio reacional no sistema (V); volume alimentado ou renovado por ciclo (V_A); tempo de alimentação em cada ciclo (t); carga orgânica volumétrica aplicada (COVA); relação entre a produção volumétrica e molar de metano e a massa de matéria orgânica removida (consumida) por ciclo ($Y_{CH_4/DQO}$); concentração molar de metano na fase líquida dentro do reator (C_M); concentração molar de metano na fase gasosa (C_{CH_4}), medida por

cromatografia gasosa; produção volumétrica de metano por ciclo (V_{CH_4}), obtida pela injeção do biogás em um volume conhecido e medida pela consequente variação volumétrica; percentagem molar de metano na fase gasosa (%CH₄) e percentagem molar de gás carbônico na fase gasosa (%CO₂) (BEZERRA et al., 2011).

Tabela 3.7 Comparação entre os indicadores de produção de metano em alguns trabalhos

Substrato	Configuração	T _c [h]	V [L]	V _A [L] em t [min]	COAV [gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹]	Y _{CH₄} .DQO ⁻¹ [NmLCH ₄ .gDQO ⁻¹]	Y _{CH₄} .DQO ⁻¹ [mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹]	C _M [mmolCH ₄ .Lvol reacional ⁻¹]	C _{CH₄} [mmol.L ⁻¹]	V _{CH₄} [NmLCH ₄]	%CH ₄ [%]	%CO ₂ [%]	Referências
Efluente artificial da produção de biodiesel	ASBR AM	8	5,0	2,0 em 10	0,60	95,5	11,8	5,75	5,51	90,7	71	29	<i>Selma et al., 2010</i>
		8	5,0	2,0 em 10	1,29	83,8	9,93	9,00	8,95	153	74	26	
		8	5,0	2,0 em 10	2,44	78,1	8,10	11,00	11,8	232	69	31	
		8	5,0	2,0 em 10	3,82								
		8	5,0	2,0 em 120	1,27		9,18	8,50	8,21		70	30	
		8	5,0	2,0 em 240	1,33		8,52	8,10	8,04		71	29	
		8	5,0	2,0 em 120	2,44		7,64	11,00	11,4		69	31	
		8	5,0	2,0 em 240	2,36		7,00	11,00	11,3		70	30	
Efluente artificial da produção de biodiesel	AnSBBR RFL	8	3,0	1,5 em 10	1,50	29,5		0,55		40,0	72	28	<i>Bezerra et al., 2011</i>
		8	3,0	1,5 em 10	3,00	39,6		1,40		99,0	64	36	
		8	3,0	1,5 em 10	4,50	55,5		2,55		171	57	43	
		8	3,0	1,5 em 10	6,00	36,0		1,58		108	51	49	
Efluente artificial da produção de biodiesel	AnSBBR RFL	8	3,0	1,5 em 120	4,50		5,28		13,5		75	25	<i>Lovato et al., 2012</i>
		8	3,0	1,5 em 240	4,50		3,41		8,00		71	29	
		8	3,0	1,5 em 360	4,50		4,46		11,0		72	28	
		8	3,0	1,5 em 120	6,00		3,96		11,0		67	33	
		8	3,0	1,5 em 240	6,00		3,54		12,2		73	27	
		8	3,0	1,5 em 360	6,00		3,55		12,2		74	26	
		8	3,0	1,5 em 120	7,50								
		8	3,0	1,5 em 240	7,50		3,77				65	35	
		8	3,0	1,5 em 360	7,50								
Efluente da produção industrial de biodiesel	ASBR AM	8	5,0	2,0 em 10	1,23	41,1	11,9		10,4	72,9	73	27	<i>Silva et al., 2013</i>
		8	5,0	2,0 em 10	2,52	93,7	8,33		13,9	319	68	32	
		4	5,0	1,0 em 10	1,29	56,5	6,48		5,96	108	67	33	
		4	5,0	1,0 em 10	2,49	49,7	5,58		8,92	166	65	35	
		4	5,0	1,0 em 10	3,77	42,8	3,38		7,33	184	64	36	
		8	5,0	2,0 em 240	1,23		10,1		9,15		74	26	
		8	5,0	2,0 em 240	2,38		7,76		12,8		72	28	
		8	5,0	2,0 em 240	3,71		5,10		12,9		64	36	
		4	5,0	1,0 em 120	1,18		6,04		5,29		67	33	
		4	5,0	1,0 em 120	2,50		4,97		8,50		68	32	
		4	5,0	1,0 em 120	3,89		4,63		10,1		64	36	

Obs.: O sombreamento indica a proporção entre as magnitudes dos parâmetros numa mesma coluna.

3.4 Considerações finais

A vinhaça é o subproduto aquoso formado na destilação do etanol, não sendo um efluente com características bem definidas, principalmente por causa da variedade de tipos de matéria-prima utilizados na produção do etanol e de características de cada etapa de produção. Tratando-se especificamente da produção industrial do etanol por meio da cana-de-açúcar, sabe-se que a adequada destinação ambiental da vinhaça é um dos grandes problemas relacionados à indústria alcooleira. A digestão anaeróbia surge, então, como uma das principais alternativas para o uso da vinhaça. A grande vantagem da degradação anaeróbia nesse contexto é o fato de ela conciliar a adequação ambiental com a geração de energia, um produto de alto valor agregado.

No que tange aos tipos de reatores empregados na degradação anaeróbia, destaca-se os reatores anaeróbios operados em batelada sequencial, que vêm sendo estudados por grupos da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP) e da Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia (EEM/IMT). Tendo em vista o sucesso do emprego desses reatores para o tratamento de diversos tipos de substratos, e a partir do entendimento dos seus fundamentos teóricos, podem-se conduzir estudos para o tratamento de águas residuárias com alto potencial poluente, como a vinhaça. Cabe salientar, ainda, a ausência na literatura de trabalhos sobre o tratamento da vinhaça em reatores AnSBBR visando adequação ambiental e geração de metano.

Portanto, a partir dos estudos encontrados em literatura, justifica-se o objetivo desse trabalho: avaliar a aplicação do reator anaeróbio operado em batelada sequencial com agitação mecânica e biomassa imobilizada (AnSBBR) à produção de biometano pelo tratamento de vinhaça.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 AnSBBR com biomassa imobilizada e agitação mecânica

Nas Figuras 4.1 e 4.2, apresentam-se, respectivamente, o esquema e as fotografias do biorreator com agitação mecânica (modelo Bioflo 110®, fabricado pela New Brunswick Scientific Co.), constituído por um frasco de vidro de 20 cm de diâmetro e 30 cm de altura, com capacidade total de 7,5 L e capacidade útil de 6,0 L. O material suporte foi confinado em um cesto de aço Inox-316 perfurado de 18 cm de altura, 7 cm e 17,5 cm de diâmetros interno e externo, respectivamente. As partes superior, inferior e lateral do cilindro interno foram cobertas por uma tela de aço Inox de malha fina (1 mm) de modo a reter o biofilme, preso entre o cesto e a própria parede interna do reator.

A agitação fixa de 300 rpm foi implementada por motor acoplado aos impelidores tipo turbina de 6 cm de diâmetro constituído por seis lâminas planas (padrão Rushton) e instalados a 8 e 16 cm do fundo do tanque (Michelan et al., 2009).

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 implementar as etapas da operação em batelada sequencial: alimentação, reação e descarga. A temperatura foi controlada pela circulação de água na dupla parede externa do reator, cuja temperatura foi regulada por um banho ultratermostatizado (marca Marconi modelo MA-184).

Figura 4.1 – Esquema aparato experimental (reator anaeróbio com agitação operado em bateladas seqüenciais contendo biomassa imobilizada)

(a) Reator

1 – Bioreator BIOFLO 110 (New Brunswick Scientific Co.) com capacidade de 6 L ($a = 29,5$ cm; $b = 18$ cm; $c = 18$ cm); 2 – Cesto de retenção e material suporte da biomassa ($b = 18$ cm ; $d = 7$ cm); 3 – Afluente; 4 – Bomba de alimentação; 5 – Efluente; 6 – Bomba de descarga; 7 – Saída de biogás; 8 – Sistema de agitação; 9 – Sistema de controle de temperatura (banho termostático); 10 – Sistema de automação.

(b) Detalhes dos impelidores

Dois impelidores tipo turbina com seis pás planas ($e = 2$ cm; $f = 1.5$ cm; $g = 6$ cm)

Figura 4.2 – Fotografia do aparato experimental

4.2 Inóculo

O inóculo (Figura 4.3) utilizado nos experimentos (volume de 1 L) foi proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves (Dacar Industrial S.A.), sediado em Tietê, SP. Este inóculo apresentou uma concentração de sólidos totais (ST) e de sólidos voláteis totais (SVT) de 62 e 51 g.L⁻¹, respectivamente.

Figura 4.3 – Fotografia da biomassa utilizada como inóculo nos ensaios

4.3 Suporte inerte para imobilização da biomassa anaeróbia e procedimento de imobilização

O material utilizado como suporte inerte foi espuma de poliuretano (Figura 4.4a), com densidade aparente de 23 kg.m⁻³ e porosidade próxima a 95% (produzida pela empresa Edmil Indústria e Comércio – Elói Mendes, MG). A espuma isenta de corantes e aditivos foi cortada na forma de cubos de 1,0 cm de aresta.

O lodo anaeróbio foi imobilizado em partículas cúbicas de espuma de poliuretano, conforme metodologia proposta por Zaiat *et al.* (1994). A espuma de poliuretano foi colocada em recipiente e o lodo adicionado até que toda a espuma estivesse em contato com ele por 2 horas (Figura 4.4b). Decorrido este período, as matrizes com as células aderidas foram colocadas em meio (o mesmo utilizado nos experimentos) para lavagem dos sólidos fracamente aderidos. O meio foi drenado e o inóculo ficou pronto para o reator. A biomassa imobilizada foi colocada nos estágios localizados no interior do reator.

Figura 4.4 – (a) Fotografia da espuma de poliuretano a ser utilizada como suporte inerte nos ensaios; (b) Fotografia da espuma de poliuretano após (esquerda) e antes (direita) de ser inoculada

4.4 Água residuária

A água residuária utilizada é proveniente do processo industrial de produção de bioetanol da Usina da Pedra, localizada em Serrana (SP). Tal efluente é gerado no processo de purificação do etanol por destilação a partir do meio fermentado em etapa anterior. Esta água residuária apresentou valor médio de $30,0 \text{ gDQO.L}^{-1}$.

Conforme a etapa experimental realizada, esta água residuária foi diluída com água do abastecimento residencial e também suplementada com ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ – $5,8 \text{ mg.L}^{-1}$ por $1000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3 – 500 mg.L^{-1} para cada $1000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, isto é, uma relação de 0,5).

Na Condição Preliminar, a água residuária utilizada foi formulada a base de sacarose como fonte de carbono e energia. Na Tabela 4.1, apresenta-se a composição desse efluente para concentração de 1000 mg.L^{-1} de DQO.

Tabela 4.1 – Composição da água residuária utilizada no ensaio preliminar (partida do reator)

Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)
Sacarose	893
(relação teórica: 1000 mgDQO = 893 mgSacarose	(1000 mgDQO.L ⁻¹)
Ureia (CH ₄ N ₂ O)	5,8
Sulfato de níquel (NiSO ₄ .6H ₂ O)	0,5
Sulfato ferroso (FeSO ₄ .7H ₂ O)	2,5
Cloreto férrico (FeCl ₃ .6H ₂ O)	0,25
Cloreto de cálcio (CaCl ₂ .2H ₂ O)	2,06
Cloreto de cobalto (CoCl ₂ .6H ₂ O)	0,04
Dióxido de selênio (SeO ₂)	0,04
Fosfato de potássio monobásico (KH ₂ PO ₄)	5,36
Fosfato de potássio dibásico (K ₂ HPO ₄)	1,3
Fosfato de sódio dibásico (Na ₂ HPO ₄)	2,7
Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃)	500

Para todas as condições após a preliminar, a vinhaça foi utilizada em lugar da sacarose. O substrato, então, foi preparado de acordo com as quantidades apresentadas na Tabela 4.1, guardando-se as devidas proporções quando o valor de DQO era superior a 1000 mg.L⁻¹.

4.5 Análises físico-químicas e exames microbiológicos

O monitoramento do reator foi feito medindo-se, em amostras do afluente e do efluente, as concentrações de matéria orgânica nas formas não filtrada (C_{ST} e C_{CT}) e filtrada (C_{SF} e C_{CF}) (como demanda química de oxigênio – método de DQO e carboidratos – método de Dubois (1995), respectivamente), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis totais (AVT), sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), além da medida do pH e do volume de meio alimentado/d Descarregado. Tais 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. Esses parâmetros foram monitorados com uma frequência de duas a quatro vezes por semana, dependendo do parâmetro.

A frequência do monitoramento da composição do biogás formado pelo metabolismo anaeróbio (hidrogênio, metano e dióxido de carbono) foi de quatro vezes na semana. A análise foi feita por meio de cromatografia em fase gasosa utilizando-se um 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 foi 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 de *“make up”* de argônio de 8,33 mL.min⁻¹. A produção volumétrica do biogás formado foi analisada por medidor de gás Rittter modelo MilligasCounter.

A medição dos compostos intermediários do metabolismo anaeróbio (acetona, metanol, etanol, n-butanol, ácidos acético, propiônico, butírico, iso-butírico, valérico, iso-valérico e capróico) foi realizada apenas no final de cada condição experimental. A análise se deu por cromatografia em fase gasosa com padrão externo (iso-butanol e ácido crotonico) 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 (velocidade linear constante de 41,8 cm/s), 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: de 35°C a 38°C em 2°C/min, de 38°C a 75°C em 10°C/min, de 75°C a 120°C em 35°C/min, em 120°C por 1 min, de 120°C a 170°C em 10°C/min 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. Foi utilizado nessa análise o método por *“head-space”*.

A produção total do biogás durante o ciclo (VG) foi analisada por medidor de gás Ritter modelo MilligasCounter, sendo que tais medições foram realizadas na forma de perfis ao longo do ciclo em medida acumulada de volume. A medição foi feita a cada 30 min até 2,0h de ciclo e, após esse tempo, a cada 1,0h.

No período em que o sistema foi operado em batelada alimentada, a medição do volume de biogás não foi direta, como em batelada simples, pois a alimentação do reator produzia deslocamento de ar no *headspace* durante 4,0h do ciclo, o que interferia na medida do volume de gás produzido. Desta forma, o medidor de gás quantificava tanto o volume referente à produção do biogás quanto o volume de afluente alimentado ao reator durante o ciclo. Para que fosse obtido apenas o volume da produção do biogás, após o termino do ciclo, foi feita medição do volume alimentado durante o mesmo ciclo para que esta medida pudesse ser subtraída do valor obtido pelo medidor de gás.

Ao fim de cada condição experimental foi realizada também a quantificação da biomassa no interior do reator. Primeiro, foi feita a drenagem do sistema para a medição do volume residual de meio líquido no reator (V_{RES}). Em seguida, foi pesado o conjunto suporte inerte-biomassa, contido no interior do cesto de aço inox (M_{SI+B}). Em seguida, foi coletada aleatoriamente desse conjunto uma amostra de suporte inerte com biomassa para ser pesada (m_{SI+B}).

Após isso, a amostra foi lavada com água destilada, passando a ter, então, duas fases, a saber, a fase sólida, apenas com as espumas de poliuretano lavadas, e a fase líquida contendo a biomassa do reator. Na fase sólida foi realizada a análise de ST e na fase líquida as análises de ST e SVT. A partir da quantidade de ST correspondente à fase sólida, isto é, ao meio suporte (m_{SI}), e da quantidade de SVT na fase líquida (m_{SVT}), foi possível estimar a quantidade de biomassa do reator, sendo tal informação apresentada por três diferentes formas, que estão descritas a seguir.

Primeiramente, pode-se calcular a quantidade total de biomassa no interior do reator (M_{SVT}), utilizando-se a Equação 11. Pela quantidade total de biomassa do reator (M_{SVT}) mede-se a capacidade do reator na retenção da biomassa, sendo essa variável importante pela utilização nos indicadores utilizados para análise do reator, que são a carga orgânica específica aplicada (COEA), a carga orgânica específica removida (COER) e a produtividade molar específica (PrME).

$$M_{SVT} = \frac{m_{SVT} \cdot M_{SI+B}}{m_{SI+B}} \quad (11)$$

Pode-se determinar também a proporção entre a massa de microrganismos e o volume útil do reator (C_x) e entre essa biomassa e a massa de suporte inerte (C_x') pelas equações (12) e (13), respectivamente. Por meio de C_x representa-se, de forma indireta, a concentração de microrganismos no meio reacional, muito embora eles não estejam dispersos, ou livres, no meio líquido. Por sua vez, C_x' representa a “concentração” desses organismos no suporte inerte ou, em outras palavras, a quantidade de biomassa por massa do suporte.

$$C_x = \frac{M_{SVT}}{V_R} \quad (12)$$

$$C_x' = \frac{m_{SVT}}{m_{SI}} \quad (13)$$

Ao final da Condição 09 foi retirada do reator uma amostra de biomassa para exame microbiológico. A amostra foi examinada em lâmina de vidro coberta 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.

4.6 Procedimento experimental da operação do reator

Os ensaios foram realizados utilizando-se diferentes cargas orgânicas volumétricas modificadas em função da concentração afluente, desde 1000 mgDQO.L⁻¹ até 10000 mgDQO.L⁻¹, no intuito de ser implementada uma estratégia de partida do reator que permitisse a adaptação da biomassa. Em seguida, mudou-se a estratégia de alimentação de batelada para batelada alimentada, mantendo-se a concentração de 10000 mgDQO.L⁻¹, com um ensaio. Na última condição (10000 mgDQO.L⁻¹) foi aumentada a temperatura de 30°C (das condições anteriores) para 45°C.

O tempo de ciclo do reator foi fixado em 8 horas e a agitação em 300 rpm, valores estes sugeridos a partir da experiência de utilização deste sistema em trabalhos anteriores para a produção de metano (Selma *et al.*, 2010; Bezerra *et al.*, 2011; Lovato *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2013).

A operação do reator foi realizada da seguinte maneira: no primeiro ciclo foram alimentados 3,0 L em 20 min de meio ao reator, sendo que o reator foi previamente preparado com o suporte inerte e biomassa (inóculo). Após o término da alimentação foi implementada uma agitação de 300 rpm. No final do ciclo 8 horas, a agitação foi desligada e foram descarregados 1,0 L de meio em 10 minutos, sendo que 2,0 L de volume residual foi mantido no reator. Logo após essa descarga, um novo ciclo tem início, no qual, simultaneamente, há a agitação do meio (300 rpm) e alimentação com vazão constante mas em tempos de enchimento diferentes em função da estratégia de alimentação. Ao término de cada ciclo, a agitação foi interrompida e, em seguida, iniciou-se a descarga em 10 minutos e, assim, o ciclo se repetiu, caracterizando as bateladas sequenciais.

Na operação em batelada o tempo de enchimento foi de 10 minutos, caracterizando uma razão de 2% ($=10/480$) entre o tempo de enchimento e o tempo total de ciclo. Na operação em batelada alimentada esta razão foi de 50% ($=240/480$).

A Tabela 4.2 resume o protocolo experimental utilizado neste estudo.

Tabela 4.2 – Resumo das condições experimentais estudadas.

Condição experimental	Temperatura (°C)	Concentração afluyente (mgDQO.L ⁻¹)	Tempo de ciclo (h)	Tempo de enchimento (min)
CP	30	1000	8 (3 ciclo/d)	10 ($t_A/t_C=2\%$)
C01	30	1000	8 (3 ciclo/d)	10 ($t_A/t_C=2\%$)
C02	30	2000	8 (3 ciclo/d)	10 ($t_A/t_C=2\%$)
C03	30	3000	8 (3 ciclo/d)	10 ($t_A/t_C=2\%$)
C04	30	4000	8 (3 ciclo/d)	10 ($t_A/t_C=2\%$)
C05	30	5000	8 (3 ciclo/d)	10 ($t_A/t_C=2\%$)
C06	30	6000	8 (3 ciclo/d)	10 ($t_A/t_C=2\%$)
C07	30	8000	8 (3 ciclo/d)	10 ($t_A/t_C=2\%$)
C08	30	10000	8 (3 ciclo/d)	10 ($t_A/t_C=2\%$)
C09	30	10000	8 (3 ciclo/d)	240 ($t_A/t_C=50\%$)
C10	45	10000	8 (3 ciclo/d)	10 ($t_A/t_C=2\%$)

Obs.: $V_A = 1,0$ L; $V_R = 3,0$ L; t_A = tempo de alimentação; t_C = tempo total de ciclo;

Uma vez atingida a estabilidade nas condições experimentais monitoradas no efluente descarregado nos finais dos ciclos, foram obtidos perfis ao longo do ciclo de operação de algumas das variáveis monitoradas. Nestes perfis foram retiradas amostras ao longo do tempo de operação de um ciclo. As variáveis de interesse foram: concentrações de matéria orgânica na forma filtrada (na forma de carboidratos e de DQO), de alcalinidade a bicarbonato, de ácidos voláteis totais, de metabólitos intermediários (acetona, metanol, etanol, butanol, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico e ácido capróico), de biogás (composição e produção), além do pH. Desta forma, foi possível obter uma melhor compreensão das rotas metabólicas ao longo de um ciclo. As amostras retiradas para obtenção do perfil anteriormente citado foram colhidas em intervalos de tempo ao longo do ciclo de 30 a 60 min. O volume total retirado nas amostragens foi de no máximo 300 mL, ou seja, 10% do volume de meio reacional do sistema. Dessa forma, uma nova condição experimental foi iniciada, sem nova inoculação de biomassa, alterando-se a concentração afluenta ou o tempo de ciclo do reator.

4.7 Fundamentação teórica

A seguir, serão dadas as referências teóricas dos indicadores na avaliação do desempenho dos reatores e na produção de metano.

A eficiência de remoção de matéria orgânica total (ϵ_{ST}) no sistema é calculada pela Equação 14, na qual C_{SAFL} é a concentração de matéria orgânica total no afluenta e C_{ST} é a concentração de matéria orgânica total no efluente. A eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada (ϵ_{SF}) é calculada pela Equação 15, na qual C_{SF} é a concentração de matéria orgânica filtrada no efluente. A eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada (ϵ) para os perfis ao longo do ciclo é calculada pela Equação 16. C_{SAFLO} é a concentração de matéria orgânica filtrada no interior do reator no início do ciclo (tempo zero), ou seja, a concentração de matéria orgânica no reator após a diluição inicial do afluenta.

$$\varepsilon_{ST}(\%) = \frac{C_{SAFL} - C_{ST}}{C_{SAFL}} \cdot 100 \quad (14)$$

$$\varepsilon_{SF}(\%) = \frac{C_{SAFL} - C_{SF}}{C_{SAFL}} \cdot 100 \quad (15)$$

$$\varepsilon(\%) = \frac{C_{SAFLO} - C_{SF}}{C_{SAFLO}} \cdot 100 \quad (16)$$

A carga orgânica aplicada volumétrica (COVA) é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica aplicada ao reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator ($\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Para reatores operados em batelada é calculada pela Equação 17, na qual V_A é o volume de água residuária alimentada no ciclo, N o número de ciclos por dia, C_{SAFL} a concentração de matéria orgânica no afluente e V_R o volume de água residuária no reator. A carga orgânica aplicada específica (COAE) é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica aplicada ao reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator ($\text{gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Para reatores operados em batelada é calculada pela Equação 18, na qual M_{SVT} é a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator.

$$\text{COVA} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{SAFL}}{V_R} \quad (17)$$

$$\text{COEA} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{SAFL}}{M_{SVT}} \quad (18)$$

A carga orgânica removida volumétrica (COVR_{SF}), para amostras filtradas, é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica removida pelo reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator ($\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Para reatores operados em batelada é calculada pela Equação 19. A carga orgânica removida específica (COER_{SF}), para amostras filtradas, é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica removida pelo reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator ($\text{gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Para reatores operados em batelada é calculada pela Equação 20, na qual M_{SVT} é a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator.

$$\text{COVR}_{\text{SF}} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{\text{SAFL}} - C_{\text{SF}})}{V_R} \quad (19)$$

$$\text{COER}_{\text{SF}} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{\text{SAFL}} - C_{\text{SF}})}{M_{\text{SVT}}} \quad (20)$$

A produtividade (volumétrica, PrV, ou molar, PrM) é definida pela quantidade de metano produzida por unidade de tempo e por volume útil do reator ($\text{mL-CNTP-CH}_4 \cdot \text{L}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ou $\text{molCH}_4 \cdot \text{L}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$), calculada pelas Equações 21 e 22, em que η_{CH_4} é a quantidade molar de metano produzido por dia e V_R é o volume total de água residuária contida no reator por ciclo. A produtividade específica (volumétrica, PrVE, ou molar, PrME) é definida pela quantidade de metano produzida por unidade de tempo e por massa de sólidos voláteis totais no interior do reator ($\text{mL-CNTP-CH}_4 \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ou $\text{molCH}_4 \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), sendo calculada pelas Equações 23 e 24.

$$\text{PrV} = \frac{N \cdot V_{\text{CH}_4\text{-CNTP}}}{V_R} \quad (21)$$

$$\text{PrM} = \frac{\eta_{\text{CH}_4}}{V_R} \quad (22)$$

$$\text{PrVE} = \frac{N \cdot V_{\text{CH}_4\text{-CNTP}}}{M_{\text{SVT}}} \quad (23)$$

$$\text{PrME} = \frac{\eta_{\text{CH}_4}}{M_{\text{SVT}}} \quad (24)$$

O fator de rendimento volumétrico entre o metano produzido (mL-CNTP) e matéria orgânica (gDQO) consumida permite analisar a produção específica de metano pela Equação 25. O fator de rendimento molar pode ser obtido substituindo-se o volume de metano produzido (mL-CNTP) na Equação 25 pela quantidade de metano produzida em mol, conforme Equação 26, em que η_{CH_4} é a quantidade molar de metano produzida por dia.

$$Y_{\text{CH}_4/\text{DQO}} = \frac{V_{\text{CH}_4\text{-CNTP}}}{V_A \cdot (C_{\text{SAFL}} - C_{\text{SF}})} \quad (25)$$

$$Y_{\text{CH}_4/\text{DQO}} = \frac{\eta_{\text{CH}_4}}{(V_A \cdot N) \cdot (C_{\text{SAFL}} - C_{\text{SF}})} \quad (26)$$

O modelo cinético de degradação de matéria orgânica utilizado neste trabalho foi desenvolvido por 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 e dividido em duas etapas consecutivas. Na primeira, o substrato é convertido em ácidos voláteis totais, e na segunda, esses mesmos ácidos são convertidos em metano. Além disso, nas duas etapas, as reações de conversão foram consideradas como sendo de primeira ordem. O modelo ainda admite a existência de uma concentração residual de substrato e de ácidos voláteis totais, nas quais as respectivas velocidades de reação tendem a zero.

A rota de degradação da matéria orgânica é mostrada a seguir, na qual a, b e c são os coeficientes estequiométricos, e k_1 e k_2 , os parâmetros cinéticos aparentes do modelo adotado.

As equações das velocidades de consumo de substrato (r_s), formação de ácidos voláteis totais (r_{AVT}) e formação de metano (r_m) são mostradas a seguir, sendo k_{1S} , $k_{1\text{AVT}}$, $k_{2\text{AVT}}$ e k_{2M} são os mesmos parâmetros cinéticos aparentes, só que associados ao consumo do substrato, à formação dos ácidos voláteis totais e à formação do metano, respectivamente. C_S e C_{AVT} são as concentrações de substrato e ácidos voláteis totais, e C_{SR} e C_{AVTR} , seus valores residuais.

$$r_s = k_{1S} \cdot (C_S - C_{\text{SR}}) \quad (28)$$

$$r_{\text{AVT}} = k_{1\text{AVT}} \cdot (C_S - C_{\text{SR}}) - k_{2\text{AVT}} \cdot (C_{\text{AVT}} - C_{\text{AVTR}}) \quad (29)$$

$$r_m = k_{2M} \cdot (C_{\text{AVT}} - C_{\text{AVTR}}) \quad (30)$$

O balanço de massa do reator é mostrado a seguir, devendo-se considerar duas condições distintas de operação, sendo a primeira em “batelada alimentada” na qual o

tempo de enchimento não é desprezível em relação ao tempo total do ciclo (ou seja, $F \neq 0$), e a segunda em “batelada” na qual o tempo de enchimento é desprezível em relação ao tempo total do ciclo (ou seja, $F = 0$). Os valores de C_{S0} , C_{AVT0} , C_{M0} e V_0 correspondem aos valores iniciais de C_S , C_{AVT} , C_M e V , respectivamente. Os valores de C_{Sf} e C_{AVTf} correspondem aos valores de alimentação de C_S e C_{AVT} .

$$\frac{dV}{dt} = F \quad t=0 \rightarrow V = V_0 \quad (31)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{Sf} - C_S) - r_S \quad t=0 \rightarrow C_S = C_{S0} \quad (32)$$

$$\frac{dC_{AVT}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{AVTf} - C_{AVT}) + r_{AVT} \quad t=0 \rightarrow C_{AVT} = C_{AVT0} \quad (33)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = -\frac{F}{V} \cdot C_M + r_M \quad t=0 \rightarrow C_M = C_{M0} \quad (34)$$

Por se tratarem de equações diferenciais, foi utilizado o método de integração numérica de Euler e passo de integração constante, implementado em planilha do *software* Excel® (Excel), para que esses parâmetros fossem determinados pelo algoritmo de Newton, através da ferramenta Solver Excel.

Os parâmetros cinéticos k_{1S} , k_{1AVT} , k_{2AVT} e k_{2M} são aparentes, pois englobam os efeitos de transporte de massa e transferência de calor. Já os parâmetros C_{SR} e C_{AVTR} correspondem apenas a uma estimativa de valor residual de substrato e ácidos voláteis no interior do reator ao final de um ciclo de operação. Além disso, o modelo cinético adotado é uma simplificação do complexo processo de degradação anaeróbia.

Cabe destacar que os valores de concentração de substrato e de ácidos voláteis totais foram medidos diretamente da fase líquida do sistema e os valores de concentração de metano foram calculados pelo perfil de produção molar de metano na fase gasosa (admitindo que esta quantidade foi efetivamente gerada no processo) em relação ao volume da fase líquida, como forma de se obter uma variável intensiva.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Condição Preliminar (1000 mgDQO.L⁻¹ – batelada)

Considerou-se como Condição Preliminar o período que abrangeu a partida do reator e sua operação para adaptação da biomassa. Essa etapa também possibilitou a preparação do material e dos métodos de análise (preparo de soluções, elaboração das curvas de calibração, ajuste dos temporizadores, ajustes iniciais do reator, entre outros) e a familiarização do autor com as técnicas laboratoriais.

Alimentou-se o reator com água residuária à base de sacarose durante três dias, sendo, depois disso, utilizado melaço como fonte de carbono e energia até o vigésimo segundo dia, no qual foi encerrada a operação da Condição Preliminar. As características de operação, em valores nominais, foram: concentração de matéria orgânica não filtrada do afluente (C_{SAFL}), 1000 mg.L⁻¹; carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO (COVA_S), 1,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹; temperatura de 30°C; e t_a/t_c = 2% (batelada).

5.1.1 Monitoramento

Na Tabela 5.1, apresentam-se os valores médios e desvios dos parâmetros monitorados e calculados na Condição Preliminar.

Tabela 5.1 – Valores médios e desvios dos parâmetros da Condição Preliminar.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	1070	±	45 (9)	102	±	35 (10)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	—	—	68	±	31 (10)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	90	±	3 (9)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	94	±	3 (9)
C _{CT}	(mgSAC.L ⁻¹)	819	±	121 (8)	16	±	1 (6)
C _{CF}	(mgSAC.L ⁻¹)	—	—	—	11	±	1 (6)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	98	±	0 (6)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	99	±	0 (6)
pH	(u)	8,34	±	0,20 (10)	7,22	±	0,27 (12)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	34	±	16 (10)	20	±	6 (10)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	368	±	39 (10)	413	±	40 ()
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	303	±	35 (10)	340	±	47 ()
Al	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	65	±	15 (10)	72	±	18 ()
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	344	±	41 (10)	398	±	40 ()
ST	(mg.L ⁻¹)	1584	±	100 (6)	721	±	54 (6)
SVT	(mg.L ⁻¹)	1145	±	108 (6)	281	±	90 (6)
SST	(mg.L ⁻¹)	36	±	21 (6)	39	±	21 (6)
SSV	(mg.L ⁻¹)	30	±	19 (6)	33	±	15 (6)
SDT	(mg.L ⁻¹)	1549	—	—	683	—	—
SSF	(mg.L ⁻¹)	5	—	—	6	—	—
SDV	(mg.L ⁻¹)	1115	—	—	248	—	—
SDF	(mg.L ⁻¹)	434	—	—	434	—	—
M _{SVT}	(g)	49,0	—	—	—	—	—
C _X	(g.L ⁻¹)	16,3	—	—	—	—	—
C _{X'}	(g.gsuporte ⁻¹)	0,892	—	—	—	—	—
V _G	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	—	—	—	256	±	51 (5)
V _{CH4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	—	—	—	114	—	—
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,06	—	—	—	—	—
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,99	—	—
COVA _C	(gSAC.L ⁻¹ .d ⁻¹)	0,81	—	—	—	—	—
COVR _C	(gSAC.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,80	—	—
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,06	—	—	—	—	—
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,06	—	—
COEA _C	(gSAC.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,05	—	—	—	—	—
COER _C	(gSAC.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,05	—	—
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—	—	—	15,3	—	—
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—	—	—	5,2	—	—
Y _{V-CH4/DQO}	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—	—	—	116	—	—
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	5,1	—	—
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,31	—	—
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	114	—	—
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	7,00	—	—
V _A	(mL)	989	±	44 (11)	—	—	—
V _{RES}	(mL)	1360	—	—	—	—	—

*Os valores entre parêntesis representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média

Pela Figura 5.1 pode-se observar que, para os dois meios utilizados, houve significativa diferença entre as curvas do afluente e do efluente, o que indica uma grande redução da carga orgânica. A Figura 5.2 contém as eficiências de remoção em termos de DQO, pelo que se pode constatar que a eficiência de remoção foi superior a 84% durante todo o período de operação, para todos os casos. Entretanto, verifica-se uma queda na eficiência a partir do início da alimentação com melaço. Esse resultado era esperado, uma vez que o melaço tem uma composição mais complexa que uma solução de sacarose, sendo, por isso, de mais difícil degradação.

Figura 5.1 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição Preliminar

Figura 5.2 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição Preliminar

Os resultados da degradação dos carboidratos são apresentados na Figura 5.3 e Figura 5.4. Pela observação das figuras, é possível perceber uma excelente remoção de carboidratos durante a Condição Preliminar. As eficiências estiveram sempre acima de 97%.

Figura 5.3 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de carboidratos durante a Condição Preliminar

Figura 5.4 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de carboidratos durante a Condição Preliminar

Pela Tabela 5.1 as médias do pH do afluente e do efluente foram de 8,3 e 7,2, respectivamente. A alcalinidade a bicarbonato do afluente foi em média de

343,9 mgCaCO₃.L⁻¹, enquanto a do efluente foi em média de 398,0 mgCaCO₃.L⁻¹, de acordo com a Tabela 5.1.

A evolução dos ácidos voláteis totais (AVT) durante o período de operação é apresentada na Figura 5.5, na qual se observa que houve consumo de AVT praticamente em toda a condição experimental, uma vez que a quantidade de AVT no efluente foi sempre inferior à contida no afluente, exceto para a primeira amostra. Esse resultado, em conjunto com a produção de AB no processo, mostra que não ocorreu acúmulo de ácidos no reator, sendo, portanto, um indicativo da adaptação da biomassa. Assim, percebe-se que os microrganismos não estão somente degradando a matéria orgânica alimentada, mas também os intermediários do processo, o que também é comprovado pela produção de biogás.

Figura 5.5 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição Preliminar

A observação qualitativa do biogás mostrou que sua composição durante a operação do reator não mudou significativamente. O mesmo pode ser dito com respeito às concentrações dos componentes do biogás no final de cada ciclo. Com relação ao aspecto quantitativo do biogás, verificou-se, no período monitorado, a geração média de 256 mL de biogás e de 114 mL de metano, nas CNTP (Tabela 5.1).

5.1.2 Perfis ao longo do ciclo

Na Figura 5.6, apresenta-se a evolução do consumo e da produção de intermediários ao longo de um ciclo. Percebe-se que houve mais formação dos ácidos acético e propiônico, além de etanol, não tendo sido detectados nenhum dos intermediários a partir de 5h.

Figura 5.6 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição Preliminar

O perfil de metano (Figura 5.7) mostra que o número de mols de metano produzido superou o número de mols de gás carbônico a partir de 3h, mantendo-se a quantidade desses dois gases em crescimento até o fim do ciclo.

Figura 5.7 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição Preliminar

5.1.3 Ajuste do modelo cinético

A partir dos perfis de concentração de matéria orgânica, ácidos voláteis totais e metano foi ajustado o modelo cinético, para obtenção das constantes cinéticas aparentes. O ajuste do modelo aos perfis de metano foi feito utilizando o número de mols de metano produzido por ciclo normalizado pelo volume do reator (para se tornar um parâmetro intensivo), em vez da medida de concentração de metano no biogás.

As condições iniciais foram $t_0 = 0\text{h}$, $C_{s0} = 401,9 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{AVT0} = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $C_{m0} = 0,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Figura 5.8 apresentam-se os modelos ajustados, seguidos pelos gráficos de distribuição de erros e pelos gráficos dos pontos experimentais em função dos pontos modelados.

Os coeficientes de correlação para os ajustes da Figura 5.8 foram de 0,97, 0,98 e 0,99 para C_s , AVT e C_m , respectivamente. A análise visual do ajuste permite verificar que foi possível representar as tendências das velocidades de produção ou consumo de DQO, AVT e C_m . Pelos coeficientes de correlação verifica-se a qualidade do ajuste, pois estiveram sempre acima de 0,90. Com relação ao erro percentual relativo, apresentado na Figura 5.8, tem-se, para os gráficos do consumo de DQO e da evolução dos AVT, que os erros não ultrapassaram 15% e 20%, respectivamente, na maioria dos pontos, tendo o modelo para os AVT superestimado os dados do fim do ciclo. As percentagens de erro no

ajuste dos dados de produção de metano não excederam 15% na maioria dos pontos e mostram a tendência do modelo em subestimar os valores nos tempos intermediários do ciclo.

Comparando-se graficamente os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo, conforme Figura 5.8, tem-se que, para os três casos, o modelo se correlaciona com os dados experimentais, sendo que o R^2 do ajuste linear desses dados foi no mínimo de 0,91.

Na idealidade, esse ajuste linear do tipo $y = ax + b$ possui $a = 1$ e $b = 0$. Assim, para verificar a qualidade do ajuste do modelo cinético pode-se utilizar: 1) o desvio percentual no coeficiente angular a com relação à unidade; e 2) o coeficiente linear b dividido pela média do conjunto dos dados experimentais, para se quantificar a importância do desvio.

Observando as equações ajustadas às retas da Figura 5.8, para o ajuste de C_s tem-se que o desvio percentual do coeficiente angular em relação à unidade foi de 7% e que a intersecção em -15,7 representa 8% da média dos dados. Para o ajuste dos AVT, o desvio em a foi de -15% e a intersecção em 10,3 representa 21% da média dos dados. Por fim, para o ajuste de C_m o desvio em a foi de 14% e a intersecção em -0,2 representa 19% da média dos dados.

Figura 5.8 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição Preliminar

5.2 Condição 01 (1000 mgDQO.L⁻¹ – batelada)

A primeira condição experimental durou 15 dias e caracterizou-se pelo início da utilização da vinhaça como água residuária afluente. As características de operação, em valores nominais, foram: concentração de matéria orgânica não filtrada do afluente (C_{SAFL}), 1000 mg.L⁻¹; carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO ($COVA_S$), 1,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹; temperatura de 30°C; e $t_a/t_c = 2\%$ (batelada).

5.2.1 Monitoramento

Na Tabela 5.2, apresentam-se os valores médios e desvios dos parâmetros monitorados e calculados na Condição 01. Os valores da tabela são apenas aqueles referentes ao período de tempo em que os dados de produção de biogás foram mais representativos, isto é, não apresentaram coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) superior a 20%. Nas figuras, são apresentados todos os pontos do monitoramento.

As concentrações de matéria orgânica afluente e efluente são mostradas na Figura 5.9. Nota-se que a concentração aplicada não variou significativamente durante o ensaio e, pela observação da Tabela 5.2, verifica-se que a carga orgânica volumétrica aplicada foi de 1,09 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, valor próximo do nominal. Não houve significativa mudança nas características do efluente em termos de matéria orgânica, como é possível observar na Figura 5.9, exceto nos primeiros dias de ensaio, o que pode ser atribuído ao período de adaptação da biomassa e ao fato de o reator ter passado por um processo de desmontagem, lavagem e remontagem no início da Condição. As eficiências de remoção mantiveram-se em torno de 90% para as amostras não filtradas e 91% para as filtradas durante o período de estabilidade (Tabela 5.2 e Figura 5.10).

Tabela 5.2 – Valores médios e desvios dos parâmetros da Condição 01.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C_{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	1094	±	90 (4)	125	±	8 (5)
C_{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	—	—	109	±	6 (6)
ϵ_{ST}	(%)	—	—	—	89	±	1 (5)
ϵ_{SF}	(%)	—	—	—	90	±	1 (5)
pH	(u)	6,77	±	0,16 (5)	7,20	±	0,26 (5)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	392	±	7 (3)	25	±	2 (5)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	372	±	16 (5)	509	±	13 (5)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	163	±	12 (5)	364	±	14 (5)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	209	±	8 (5)	146	±	17 (5)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	90	±	23 (3)	492	±	13 (5)
ST	(mg.L ⁻¹)	1454,5	±	70 (4)	862	±	167 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	830,5	±	32 (4)	369	±	58 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	37,5	±	31 (4)	29	±	17 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	35,5	±	29 (4)	22	±	11 (4)
SDT	(mg.L ⁻¹)	1417	—	—	832	—	—
SSF	(mg.L ⁻¹)	2	—	—	7	—	—
SDV	(mg.L ⁻¹)	795	—	—	347	—	—
SDF	(mg.L ⁻¹)	622	—	—	486	—	—
M_{SVT}	(g)	41,5	—	—	—	—	—
C_X	(g.L ⁻¹)	13,8	—	—	—	—	—
C_X'	(g.gsuporte ⁻¹)	0,761	—	—	—	—	—
V_G	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	—	—	—	220	±	29 (5)
V_{CH_4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	—	—	—	107	—	—
$COVA_S$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,09	—	—	—	—	—
$COVR_S$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,98	—	—
$COEA_S$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,08	—	—	—	—	—
$COER_S$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,07	—	—
n_{CH_4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—	—	—	14,3	—	—
X_{CH_4}	(%)	—	—	—	67	—	—
$Y_{M-CH_4/DQO}$	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—	—	—	4,9	—	—
$Y_{V-CH_4/DQO}$	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—	—	—	109	—	—
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	4,8	—	—
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,34	—	—
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	107	—	—
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	7,72	—	—
V_A	(mL)	994	±	36 (7)	—	—	—
V_{RES}	(mL)	1540	—	—	—	—	—

*Os valores entre parêntesis representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média

Figura 5.9 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 01

Figura 5.10 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 01

Uma vez observado que o sistema foi eficiente na conversão da matéria orgânica, deve-se analisar o comportamento dos ácidos voláteis e da alcalinidade, a fim de se verificar a estabilidade do processo e, em seguida, a eficiência de produção de metano.

Pela Tabela 5.2 e Figura 5.11, temos que o pH efluente manteve-se sempre acima do pH afluente, sendo as médias, respectivamente, 7,2 e 6,8, e permaneceu dentro da faixa de neutralidade. Na Figura 5.12 e Figura 5.13 são apresentados os dados de alcalinidade a bicarbonato e de AVT. Pela diferença entre os dados do afluente e efluente nessas figuras, pode-se verificar que houve consumo de ácidos voláteis

concomitantemente à produção de alcalinidade. Utilizando os dados da Tabela 5.2, a relação média entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) foi de 0,40.

Figura 5.11 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 01

Figura 5.12 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 01

Figura 5.13 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 01

Os volumes de biogás produzidos em cada ciclo são mostrados na Figura 5.14. O número de mols de metano produzidos por dia e a percentagem de metano no biogás foram, respectivamente, de $0,0143 \text{ molCH}_4.\text{d}^{-1}$ e 67%, no período mais representativo (Tabela 5.2). Ainda de acordo com a tabela, o fator de rendimento metano/DQO ($Y_{\text{M-CH}_4/\text{DQO}}$) foi de 4,4 mmol de metano para cada grama de matéria orgânica consumida.

Figura 5.14 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 01

5.2.2 Perfis ao longo do ciclo

Na Figura 5.15, é apresentado o consumo da matéria orgânica durante as 8 horas de ciclo, bem como, o aumento da eficiência de remoção, que atinge valor máximo de 93% no fim do processo.

Figura 5.15 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 01

Os perfis de pH e alcalinidade a bicarbonato são apresentados na Figura 5.16 e Figura 5.17, respectivamente. Nota-se que o pH permaneceu dentro da faixa de neutralidade e que houve produção de alcalinidade no meio reacional.

Figura 5.16 – Perfil do pH durante a Condição 01

Figura 5.17 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 01

Na Figura 5.18, é mostrado o comportamento dos AVT durante um ciclo. Pode-se observar que foram produzidos ácidos durante a primeira hora, onde atingiram o máximo de 125,3 mgHAc.L⁻¹. Entre 1h e 3h se deu a redução da maior parte dos AVT presentes no meio reacional, sendo que, após 4h de ciclo, alcançaram um patamar mínimo. Pela Figura 5.19, verifica-se também que, a partir da quarta hora, não foram detectados nenhum dos intermediários do processo.

Figura 5.18 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 01

Figura 5.19 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 01

O perfil de metano (Figura 5.20) mostra que, transcorridas 2,0h do início do ciclo, o número de mols de metano produzido superou o número de mols de gás carbônico, que permaneceu praticamente constante após 4h.

Figura 5.20 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 01

A seguir, na Figura 5.21, apresenta-se o perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes do monitoramento.

Figura 5.21 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 01

5.2.3 Ajuste do modelo cinético

As condições iniciais foram $t_0 = 0h$, $C_{s0} = 438,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{AVT0} = 118,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $C_{m0} = 0,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Figura 5.22 apresentam-se os modelos ajustados, seguidos pelos gráficos de distribuição de erros e pelos gráficos dos pontos experimentais comparados com pontos modelados.

Os coeficientes de correlação para os ajustes da Figura 5.22 foram de 0,99, 0,98 e 1,00 para C_s , AVT e C_m , respectivamente. A análise visual do ajuste permite verificar que foram representadas as tendências da produção ou consumo de DQO, AVT e C_m .

Pelos coeficientes de correlação tem-se o indicativo de que o ajuste foi bom, pois estiveram sempre acima de 0,98. Com relação ao erro percentual relativo, apresentado na Figura 5.22, vemos para o gráfico do consumo de DQO, que os erros foram menores que 10% na maioria dos pontos. Para o gráfico da evolução dos AVT, os erros estiveram em torno de 35% e 70% em alguns pontos. Em ambos os gráficos a distribuição entre erros negativos e positivos mostrou uma tendência do modelo em superestimar os valores do fim do ciclo. As percentagens de erro no ajuste dos dados de produção de metano, por sua vez, estiveram em torno de 10% na maioria dos pontos. Nota-se

também, que, para todos os gráficos, em geral os maiores erros percentuais são relacionados aos menores valores, pois nesses, pequenas variações correspondem a erros proporcionalmente maiores.

Comparando-se graficamente os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo, conforme Figura 5.22, para os três casos, o modelo se correlaciona com os dados experimentais, sendo que o R^2 do ajuste linear desses dados foi no mínimo de 0,95.

Observando as equações ajustadas às retas da Figura 5.22, para o ajuste de C_s tem-se que o desvio percentual do coeficiente angular em relação à unidade foi de -19% e que a intersecção em 40,1 representa 21% da média dos dados. Para o ajuste dos AVT, o desvio em a foi de -13% e a intersecção em 13,2 representa 18% da média dos dados. Por fim, para o ajuste de C_m o desvio em a foi de -8% e a intersecção em 0,1 representa 10% da média dos dados.

Figura 5.22 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 01

5.3 Condição 02 (2000 mgDQO.L⁻¹ – batelada)

A segunda condição experimental durou 20 dias. As características de operação, em valores nominais, foram: concentração de matéria orgânica não filtrada do afluente (C_{SAFL}), 2000 mg.L⁻¹; carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO (COVA_S), 2,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹; temperatura de 30°C; e $t_a/t_c = 2\%$ (batelada).

5.3.1 Monitoramento

Na Tabela 5.3, apresentam-se os valores médios e desvios dos parâmetros monitorados e calculados na Condição 02. Os valores da tabela são apenas aqueles referentes ao período de tempo em que os dados de produção de biogás foram mais representativos, isto é, não apresentaram coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) superior a 20%. Nas figuras, são apresentados todos os pontos do monitoramento.

Pela observação da Tabela 5.3, verifica-se que a carga orgânica volumétrica aplicada foi de 2,09 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, valor próximo do nominal. As concentrações de matéria orgânica afluente e efluente e as eficiências de remoção são apresentadas na Figura 5.23 e Figura 5.24, respectivamente. Esses dados mostram que houve significativo consumo de matéria orgânica nessa condição experimental.

Tabela 5.3 – Valores médios e desvios dos parâmetros da Condição 02.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	2055	±	92 (5)	219	±	2 (5)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	—	—	167	±	1 (5)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	89	±	0 (5)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	92	±	0 (5)
pH	(u)	6,83	±	0,11 (5)	7,44	±	0,10 (5)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	763	±	36 (5)	33	±	1 (5)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	700	±	35 (5)	990	±	8 (5)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	308	±	25 (5)	734	±	50 (5)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	392	±	14 (5)	256	±	44 (5)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	158	±	46 (5)	967	±	8 (5)
ST	(mg.L ⁻¹)	2577	±	145 (3)	1807	±	91 (3)
SVT	(mg.L ⁻¹)	1274	±	64 (3)	633	±	53 (3)
SST	(mg.L ⁻¹)	57	±	19 (3)	59	±	9 (3)
SSV	(mg.L ⁻¹)	43	±	15 (3)	49	±	17 (3)
SDT	(mg.L ⁻¹)	2521	—	—	1749	—	—
SSF	(mg.L ⁻¹)	13	—	—	9	—	—
SDV	(mg.L ⁻¹)	1231	—	—	583	—	—
SDF	(mg.L ⁻¹)	1290	—	—	1165	—	—
M _{SVT}	(g)	41,2	—	—	—	—	—
C _X	(g.L ⁻¹)	13,7	—	—	—	—	—
C _X [']	(g.gsuporte ⁻¹)	0,820	—	—	—	—	—
V _G	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	—	—	—	524	±	23 (5)
V _{CH4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	—	—	—	352	—	—
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,09	—	—	—	—	—
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,92	—	—
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,15	—	—	—	—	—
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,14	—	—
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—	—	—	47,2	—	—
X _{CH4}	(%)	—	—	—	76	—	—
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—	—	—	8,2	—	—
Y _{V-CH4/DQO}	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—	—	—	184	—	—
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	15,7	—	—
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,15	—	—
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	352	—	—
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	25,69	—	—
V _A	(mL)	1015	±	19 (4)	—	—	—
V _{RES}	(mL)	1660	—	—	—	—	—

*Os valores entre parêntesis representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média

Figura 5.23 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 02

Figura 5.24 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 02

Pela Tabela 5.3 e Figura 5.25, temos que o pH efluente manteve-se sempre acima do pH afluente, sendo as médias, respectivamente, 7,4 e 6,8, e permaneceu dentro da faixa de neutralidade. Na Figura 5.26 e Figura 5.27 são apresentados os dados de alcalinidade a bicarbonato e de AVT. Pela diferença entre os dados do afluente e efluente nessas figuras, pode-se verificar que houve consumo de ácidos voláteis concomitantemente à produção de alcalinidade. Utilizando os dados da Tabela 5.3, a relação média entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) foi de 0,35.

Figura 5.25 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 02

Figura 5.26 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 02

Figura 5.27 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 02

Os volumes de biogás produzidos em cada ciclo são mostrados na Figura 5.28. O número de mols de metano produzidos por dia e a percentagem de metano no biogás foram, respectivamente, de $0,0472 \text{ molCH}_4.\text{d}^{-1}$ e 76% (Tabela 5.3). Ainda de acordo com a tabela, a fator de rendimento metano/DQO ($Y_{\text{M-CH}_4/\text{DQO}}$) foi de 8,2 mmol de metano para cada grama de matéria orgânica consumida.

Figura 5.28 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 02

5.3.2 Perfis ao longo do ciclo

Na Figura 5.29, é apresentado o consumo da matéria orgânica durante as 8 horas de ciclo, bem como, o aumento da eficiência de remoção, que atinge valor máximo de 92% no fim do processo.

Figura 5.29 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 02

Os perfis de pH e alcalinidade a bicarbonato são apresentados na Figura 5.30 e Figura 5.31, respectivamente. Pode-se observar que houve aumento do pH e produção de alcalinidade durante todo o ciclo.

Figura 5.30 – Perfil do pH durante a Condição 02

Figura 5.31 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 02

Na Figura 5.32, é mostrado o comportamento dos AVT durante um ciclo. Pode-se observar que foram produzidos ácidos durante a primeira hora, onde atingiram o máximo de 211,2 mgHAc.L⁻¹. Entre 1h e 6h se deu a redução da maior parte dos AVT presentes no meio reacional, sendo que, após 6h de ciclo, alcançaram um patamar mínimo. Pela Figura 5.33, verifica-se que foram produzidos principalmente ácido acético, propiônico e butírico e que, a partir da quinta hora, não foram detectados nenhum dos intermediários do processo.

Figura 5.32 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 02

Figura 5.33 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 02

O perfil de metano (Figura 5.34) mostra que, transcorrida 1,0h do início do ciclo, o número de mols de metano produzido superou o número de mols de gás carbônico, que, a partir de 3h, subiu de modo lento e constante até o fim do ciclo.

Figura 5.34 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 02

A seguir, na Figura 5.35, apresenta-se o perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes do monitoramento.

Figura 5.35 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 02

5.3.3 Ajuste do modelo cinético

As condições iniciais foram $t_0 = 0h$, $C_{s0} = 796,6 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{AVT0} = 276,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $C_{m0} = 0,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Figura 5.36 apresentam-se os modelos ajustados, seguidos pelos gráficos de distribuição de erros e pelos gráficos dos pontos experimentais comparados com pontos modelados.

Os coeficientes de correlação para os ajustes da Figura 5.36 foram de 1,00, 0,99 e 1,00 para C_s , AVT e C_m , respectivamente. A análise visual do ajuste permite verificar que foram representadas as tendências da produção ou consumo de DQO, AVT e C_m .

Pelos coeficientes de correlação tem-se o indicativo de que o ajuste foi bom, pois estiveram sempre acima de 0,99. Com relação ao erro percentual relativo, apresentado na Figura 5.36, vemos para os gráficos do consumo de DQO e evolução dos AVT, que os erros foram menores que 11% e 25% para a maioria dos pontos, respectivamente. As percentagens de erro no ajuste dos dados de produção de metano, por sua vez, foram menores que 10% na maioria dos pontos e mostram a tendência do modelo em superestimar os valores nos tempos iniciais do ciclo. Nota-se também, que, para todos os

gráficos, em geral os maiores erros percentuais são relacionados aos menores valores, pois nesses, pequenas variações correspondem a erros proporcionalmente maiores.

Comparando-se graficamente os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo, conforme Figura 5.36, para os três casos, o modelo se correlaciona com os dados experimentais, sendo que o R^2 do ajuste linear desses dados foi no mínimo de 0,98.

Observando as equações ajustadas às retas da Figura 5.36, para o ajuste de C_s , tem-se que o desvio percentual do coeficiente angular em relação à unidade foi de -9% e que a intersecção em 37,0 representa 8% da média dos dados. Para o ajuste dos AVT, o desvio em a foi de -11% e a intersecção em 24,1 representa 14% da média dos dados. Por fim, para o ajuste de C_m o desvio em a foi de -12% e a intersecção em 0,5 representa 16% da média dos dados.

Figura 5.36 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 02.

5.4 Condição 03 (3000 mgDQO.L⁻¹ – batelada)

A terceira condição experimental durou 21 dias. As características de operação, em valores nominais, foram: concentração de matéria orgânica não filtrada do afluente (C_{SAFL}), 3000 mg.L⁻¹; carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO (COVA_S), 3,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹; temperatura de 30°C; e $t_a/t_c = 2\%$ (batelada).

5.4.1 Monitoramento

Na Tabela 5.4, apresentam-se os valores médios e desvios dos parâmetros monitorados e calculados na Condição 03. Os valores da tabela são apenas aqueles referentes ao período de tempo em que os dados de produção de biogás foram mais representativos, isto é, não apresentaram coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) superior a 20%. Nas figuras, são apresentados todos os pontos do monitoramento.

Pela observação da Tabela 5.4, verifica-se que a carga orgânica volumétrica aplicada foi de 3,01 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, valor próximo do nominal. As concentrações de matéria orgânica afluente e efluente e as eficiências de remoção são apresentadas na Figura 5.37 e Figura 5.38, respectivamente. Esses dados mostram que houve significativo consumo de matéria orgânica nessa condição experimental.

Tabela 5.4 – Valores médios e desvios dos parâmetros da Condição 03.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3041	±	194 (7)	314	±	32 (8)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—		—	286	±	38 (8)
ε _{ST}	(%)	—		—	90	±	1 (8)
ε _{SF}	(%)	—		—	91	±	1 (8)
pH	(u)	6,72	±	0,13 (8)	7,52	±	0,24 (9)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	1138	±	77 (7)	63	±	25 (9)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1028	±	66 (8)	1428	±	84 (9)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	442	±	43 (8)	1122	±	99 (9)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	586	±	35 (8)	306	±	37 (9)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	213	±	55 (7)	1383	±	98 (9)
ST	(mg.L ⁻¹)	3385	±	130 (3)	2365	±	66 (3)
SVT	(mg.L ⁻¹)	1465	±	124 (3)	575	±	118 (3)
SST	(mg.L ⁻¹)	82	±	12 (3)	49	±	10 (3)
SSV	(mg.L ⁻¹)	55	±	31 (3)	34	±	2 (3)
SDT	(mg.L ⁻¹)	3303		—	2317		—
SSF	(mg.L ⁻¹)	27		—	15		—
SDV	(mg.L ⁻¹)	1410		—	541		—
SDF	(mg.L ⁻¹)	1893		—	1775		—
M _{SVT}	(g)	44,4		—	—		—
C _X	(g.L ⁻¹)	14,8		—	—		—
C _X '	(g.gsuporte ⁻¹)	0,876		—	—		—
V _G	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	—		—	876	±	79 (6)
V _{CH4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	—		—	627		—
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,01		—	—		—
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	2,72		—
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,20		—	—		—
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	0,18		—
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—		—	84,0		—
X _{CH4}	(%)	—		—	76		—
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	10,3		—
Y _{V-CH4/DQO}	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	230		—
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—		—	28,0		—
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	1,89		—
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	627		—
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	42,35		—
V _A	(mL)	989	±	34 (8)	—		—
V _{RES}	(mL)	1560		—	—		—

*Os valores entre parêntesis representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média

Figura 5.37 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 03

Figura 5.38 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 03

Pela Tabela 5.4 e Figura 5.39, temos que o pH efluente manteve-se sempre acima do pH afluente, sendo as médias, respectivamente, 7,5 e 6,7, e permaneceu dentro da faixa de neutralidade. Na Figura 5.40 e Figura 5.41 são apresentados os dados de alcalinidade a bicarbonato e de AVT. Pela diferença entre os dados do afluente e efluente nessas figuras, pode-se verificar que houve consumo de ácidos voláteis concomitantemente à produção de alcalinidade. Utilizando os dados da Tabela 5.4, a relação média entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) foi de 0,27.

Figura 5.39 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 03

Figura 5.40 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 03

Figura 5.41 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 03

Os volumes de biogás produzidos em cada ciclo são mostrados na Figura 5.42. O número de mols de metano produzidos por dia e a percentagem de metano no biogás foram, respectivamente, de 0,0840 molCH₄.d⁻¹ e 76% (Tabela 5.4). Ainda de acordo com a tabela, a fator de rendimento metano/DQO ($Y_{M-CH_4/DQO}$) foi de 10,3 mmol de metano para cada grama de matéria orgânica consumida.

Figura 5.42 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 03

5.4.2 Perfis ao longo do ciclo

Na Figura 5.43, é apresentado o consumo da matéria orgânica durante as 8 horas de ciclo, bem como, o aumento da eficiência de remoção, que atinge valor máximo de 92% no fim do processo.

Figura 5.43 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 03

Os perfis de pH e alcalinidade a bicarbonato são apresentados na Figura 5.44 e Figura 5.45, respectivamente. Pode-se observar que houve aumento do pH e produção de alcalinidade durante todo o ciclo.

Figura 5.44 – Perfil do pH durante a Condição 03

Figura 5.45 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 03

Na Figura 5.46, é mostrado o comportamento dos AVT durante um ciclo. Pode-se observar que houve decaimento nos ácidos desde o início do ciclo. Entre 0h e 5h se deu a redução da maior parte dos AVT presentes no meio reacional, sendo que, após 5h de ciclo, alcançaram um patamar mínimo. Pela Figura 5.47, verifica-se a predominância dos ácidos acético e propiônico e que, a partir da quinta hora, não foram detectados nenhum dos intermediários do processo.

Figura 5.46 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 03

Figura 5.47 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 03

O perfil de metano (Figura 5.48) mostra que, durante todo o ciclo, o número de mols de metano produzido superou o número de mols de gás carbônico, que, a partir de 2h, manteve-se praticamente constante.

Figura 5.48 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 03

A seguir, na Figura 5.49, apresenta-se o perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes do monitoramento.

Figura 5.49 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 03

5.4.3 Ajuste do modelo cinético

As condições iniciais foram $t_0 = 0\text{h}$, $C_{s0} = 1204,6 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{AVT0} = 421,8 \text{ mg.L}^{-1}$ e $C_{m0} = 0,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Figura 5.50 apresentam-se os modelos ajustados, seguidos pelos gráficos de distribuição de erros e pelos gráficos dos pontos experimentais comparados com pontos modelados.

Os coeficientes de correlação para os ajustes da Figura 5.50 foram de 1,00, 0,99 e 0,99 para C_s , AVT e C_m , respectivamente. A análise visual do ajuste permite verificar que foram representadas as tendências da produção ou consumo de DQO, AVT e C_m . Cabe notar que, para os AVT, não houve período de ascensão, mas apenas o de recessão, porque seu valor inicial foi alto. Isso não significa que não houve produção de ácidos, mas somente que o consumo foi sempre maior que a produção em todo o ciclo.

Pelos coeficientes de correlação tem-se o indicativo de que o ajuste foi bom, pois estiveram sempre acima de 0,99. Com relação ao erro percentual relativo, apresentado na Figura 5.50, vemos para o gráfico do consumo de DQO que os erros foram menores que 16% para todos os pontos. Para o gráfico da evolução dos AVT, o modelo apresentou tendência em superestimar os valores do fim do ciclo, alcançando erros no entorno de

45% e 90%. As percentagens de erro no ajuste dos dados de produção de metano, por sua vez, foram menores que 15% na maioria dos pontos e mostram a tendência do modelo em superestimar os valores nos tempos iniciais do ciclo. Nota-se também, que, para todos os gráficos, em geral os maiores erros percentuais são relacionados aos menores valores, pois nesses, pequenas variações correspondem a erros proporcionalmente maiores.

Comparando-se graficamente os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo, conforme Figura 5.50, para os três casos, o modelo se correlaciona com os dados experimentais, sendo que o R^2 do ajuste linear desses dados foi no mínimo de 0,97.

Observando as equações ajustadas às retas da Figura 5.50, para o ajuste de C_s tem-se que o desvio percentual do coeficiente angular em relação à unidade foi de -13% e que a intersecção em 71,6 representa 12% da média dos dados. Para o ajuste dos AVT, o desvio em a foi de -15% e a intersecção em 40,7 representa 21% da média dos dados. Por fim, para o ajuste de C_m o desvio em a foi de -22% e a intersecção em 1,6 representa 28% da média dos dados.

Figura 5.50 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 03

5.5 Condição 04 (4000 mgDQO.L⁻¹ – batelada)

A quarta condição experimental durou 21 dias. As características de operação, em valores nominais, foram: concentração de matéria orgânica não filtrada do afluente (C_{SAFL}), 4000 mg.L⁻¹; carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO (COVA_S), 4,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹; temperatura de 30°C; e $t_a/t_c = 2\%$ (batelada).

5.5.1 Monitoramento

Na Tabela 5.5, apresentam-se os valores médios e desvios dos parâmetros monitorados e calculados na Condição 04. Os valores da tabela são apenas aqueles referentes ao período de tempo em que os dados de produção de biogás foram mais representativos, isto é, não apresentaram coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) superior a 20%. Nas figuras, são apresentados todos os pontos do monitoramento.

Pela observação da Tabela 5.5, verifica-se que a carga orgânica volumétrica aplicada foi de 4,12 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, valor próximo do nominal. As concentrações de matéria orgânica afluente e efluente e as eficiências de remoção são apresentadas na Figura 5.51 e Figura 5.52, respectivamente. Esses dados mostram que houve significativo consumo de matéria orgânica nessa condição experimental.

Tabela 5.5 – Valores médios e desvios dos parâmetros da Condição 04.

Parâmetro		Afluente			Efluente			
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	4132	±	203 (8)	384	±	24 (9)	
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—		—	351	±	27 (10)	
ε _{ST}	(%)	—		—	91	±	1 (9)	
ε _{SF}	(%)	—		—	92	±	1 (10)	
pH	(u)	6,70	±	0,04 (9)	7,70	±	0,23 (9)	
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	1459	±	53 (9)	57	±	7 (10)	
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1323	±	23 (9)	1859	±	36 (9)	
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	559	±	17 (9)	1455	±	49 (9)	
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	764	±	15 (9)	405	±	34 (9)	
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	287	±	35 (9)	1819	±	36 (9)	
ST	(mg.L ⁻¹)	4253	±	83 (3)	2793	±	304 (3)	
SVT	(mg.L ⁻¹)	1647	±	62 (3)	464	±	42 (3)	
SST	(mg.L ⁻¹)	110	±	57 (3)	54	±	13 (3)	
SSV	(mg.L ⁻¹)	90	±	68 (3)	31	±	14 (3)	
SDT	(mg.L ⁻¹)	4143		—	2739		—	
SSF	(mg.L ⁻¹)	20		—	23		—	
SDV	(mg.L ⁻¹)	1557		—	433		—	
SDF	(mg.L ⁻¹)	2586		—	2306		—	
M _{SVT}	(g)	58,6		—	—		—	
C _X	(g.L ⁻¹)	19,5		—	—		—	
C _X [']	(g.gsuporte ⁻¹)	0,945		—	—		—	
V _G	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	—		—	1256	±	72 (7)	
V _{CH4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	—		—	911		—	
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,12		—	—		—	
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	3,77		—	
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,21		—	—		—	
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	0,19		—	
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—		—	122,0		—	
X _{CH4}	(%)				76		—	
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	10,8		—	
Y _{V-CH4/DQO}	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	242		—	
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—		—	40,7		—	
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	2,08		—	
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	911		—	
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	46,62		—	
V _A	(mL)	997	±	13 (9)	—		—	
V _{RES}	(mL)	1100		—	—		—	

*Os valores entre parêntesis representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média

Figura 5.51 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 04

Figura 5.52 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 04

Pela Tabela 5.5 e Figura 5.53, temos que o pH efluente manteve-se sempre acima do pH afluente, sendo as médias, respectivamente, 7,7 e 6,7, e permaneceu dentro da faixa de neutralidade. Na Figura 5.54 e Figura 5.55 são apresentados os dados de alcalinidade a bicarbonato e de AVT. Pela diferença entre os dados do afluente e efluente nessas figuras, pode-se verificar que houve consumo de ácidos voláteis concomitantemente à produção de alcalinidade. Utilizando os dados da Tabela 5.5, a relação média entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) foi de 0,28.

Figura 5.53 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 04

Figura 5.54 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 04

Figura 5.55 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 04

Os volumes de biogás produzidos em cada ciclo são mostrados na Figura 5.56. O número de mols de metano produzidos por dia e a percentagem de metano no biogás foram, respectivamente, de 0,1220 molCH₄.d⁻¹ e 76% (Tabela 5.5). Ainda de acordo com a tabela, a fator de rendimento metano/DQO ($Y_{M-CH_4/DQO}$) foi de 10,9 mmol de metano para cada grama de matéria orgânica consumida.

Figura 5.56 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 04

5.5.2 Perfis ao longo do ciclo

Na Figura 5.57, é apresentado o consumo da matéria orgânica durante as 8 horas de ciclo, bem como, o aumento da eficiência de remoção, que atinge valor máximo de 92% no fim do processo.

Figura 5.57 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 04

Os perfis de pH e alcalinidade a bicarbonato são apresentados na Figura 5.58 e Figura 5.59, respectivamente. Pode-se observar que houve aumento do pH e produção de alcalinidade durante todo o ciclo.

Figura 5.58 – Perfil do pH durante a Condição 04

Figura 5.59 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 04

Na Figura 5.60, é mostrado o comportamento dos AVT durante um ciclo. Pode-se observar que houve decaimento nos ácidos desde o início do ciclo. Entre 0h e 5h se deu a redução da maior parte dos AVT presentes no meio reacional, sendo que, após 5h de ciclo, alcançaram um patamar mínimo. Pela Figura 5.61, verifica-se a predominância dos ácidos acético e propiônico e que, a partir da sexta hora, não foram detectados nenhum dos intermediários do processo.

Figura 5.60 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 04

Figura 5.61 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 04

O perfil de metano (Figura 5.62) mostra que, durante todo o ciclo, o número de mols de metano produzido superou o número de mols de gás carbônico, que, a partir de 1,5h, manteve-se praticamente constante.

Figura 5.62 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 04

A seguir, na Figura 5.63, apresenta-se o perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes do monitoramento.

Figura 5.63 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 04

5.5.3 Ajuste do modelo cinético

As condições iniciais foram $t_0 = 0\text{h}$, $C_{s0} = 1633,4 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{AVT0} = 524.7 \text{ mg.L}^{-1}$ e $C_{m0} = 0,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Figura 5.64 apresentam-se os modelos ajustados, seguidos pelos gráficos de distribuição de erros e pelos gráficos dos pontos experimentais comparados com pontos modelados.

Os coeficientes de correlação para os ajustes da Figura 5.64 foram de 0,99, 0,98 e 1,00 para C_s , AVT e C_m , respectivamente. A análise visual do ajuste permite verificar que foram representadas as tendências da produção ou consumo de DQO, AVT e C_m .

Pelos coeficientes de correlação tem-se o indicativo de que o ajuste foi bom, pois estiveram sempre acima de 0,98. Com relação ao erro percentual relativo, apresentado na Figura 5.64, vemos para o gráfico do consumo de DQO que os erros foram menores que 12% para a maioria dos pontos. Para o gráfico da evolução dos AVT os erros ficaram por volta de 10% no início do ciclo, chegando a próximos de 58% e 116% nos tempos finais. As percentagens de erro no ajuste dos dados de produção de metano, por sua vez, foram menores que 10% na maioria dos pontos e mostram a tendência do modelo em superestimar os valores nos tempos iniciais do ciclo. Nota-se também, que, para todos os

gráficos, em geral os maiores erros percentuais são relacionados aos menores valores, pois nesses, pequenas variações correspondem a erros proporcionalmente maiores.

Comparando-se graficamente os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo, conforme Figura 5.64, para os três casos, o modelo se correlaciona com os dados experimentais, sendo que o R^2 do ajuste linear desses dados foi no mínimo de 0,96.

Observando as equações ajustadas às retas da Figura 5.64, para o ajuste de C_s tem-se que o desvio percentual do coeficiente angular em relação à unidade foi de -13% e que a intersecção em 101,0 representa 13% da média dos dados. Para o ajuste dos AVT, o desvio em a foi de -13% e a intersecção em 56,6 representa 19% da média dos dados. Por fim, para o ajuste de C_m o desvio em a foi de -11% e a intersecção em 1,2 representa 14% da média dos dados.

Figura 5.64 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição04

5.6 Condição 05 (5000 mgDQO.L⁻¹ – batelada)

A quinta condição experimental durou 21 dias. As características de operação, em valores nominais, foram: concentração de matéria orgânica não filtrada do afluente (C_{SAFL}), 5000 mg.L⁻¹; carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO ($COVA_S$), 5,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹; temperatura de 30°C; e $t_a/t_c = 2\%$ (batelada).

5.6.1 Monitoramento

Na Tabela 5.6, apresentam-se os valores médios e desvios dos parâmetros monitorados e calculados na condição experimental 05. Os valores da tabela são apenas aqueles referentes ao período de tempo em que os dados de produção de biogás foram mais representativos, isto é, não apresentaram coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) superior a 20%. Nas figuras, são apresentados todos os pontos do monitoramento.

Pela observação da Tabela 5.6, verifica-se que a carga orgânica volumétrica aplicada foi de 5,16 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, valor próximo do nominal. As concentrações de matéria orgânica afluente e efluente e as eficiências de remoção são apresentadas na Figura 5.65 e Figura 5.66, respectivamente. Esses dados mostram que houve significativo consumo de matéria orgânica nessa condição experimental.

Tabela 5.6 – Valores médios e desvios dos parâmetros da Condição 05.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	5141	±	114 (7)	167	±	16 (8)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	—	—	129	±	14 (9)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	97	±	0 (7)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	98	±	0 (8)
pH	(u)	8,05	±	0,08 (8)	7,43	±	0,09 (8)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	119	±	12 (7)	38	±	6 (8)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1559	±	17 (8)	1710	±	32 (7)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1202	±	38 (8)	1344	±	38 (8)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	357	±	33 (8)	362	±	24 (7)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1472	±	20 (7)	1683	±	34 (7)
ST	(mg.L ⁻¹)	2764	±	67 (5)	2361	±	193 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	755	±	42 (5)	453	±	152 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	48	±	18 (5)	38	±	21 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	35	±	9 (5)	27	±	14 (5)
SDT	(mg.L ⁻¹)	2716	—	—	2323	—	—
SSF	(mg.L ⁻¹)	13	—	—	11	—	—
SDV	(mg.L ⁻¹)	720	—	—	426	—	—
SDF	(mg.L ⁻¹)	1996	—	—	1897	—	—
M _{SVT}	(g)	42,5	—	—	—	—	—
C _X	(g.L ⁻¹)	14,2	—	—	—	—	—
C _X '	(g.gsuporte ⁻¹)	0,797	—	—	—	—	—
V _G	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	—	—	—	1875	±	83 (9)
V _{CH4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	—	—	—	1424	—	—
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,16	—	—	—	—	—
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	5,03	—	—
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,36	—	—	—	—	—
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,35	—	—
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—	—	—	190,6	—	—
X _{CH4}	(%)	—	—	—	79	—	—
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—	—	—	12,6	—	—
Y _{V-CH4/DQO}	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—	—	—	283	—	—
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	63,5	—	—
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	4,48	—	—
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1424	—	—
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	100,39	—	—
V _A	(mL)	1004	±	21 (8)	—	—	—
V _{RES}	(mL)	1170	—	—	—	—	—

*Os valores entre parêntesis representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média

Figura 5.65 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 05

Figura 5.66 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 05

Pela Tabela 5.6 e Figura 5.67, temos que o pH efluente manteve-se sempre abaixo do pH afluente, sendo as médias, respectivamente, 7,4 e 8,0, e permaneceu dentro da faixa de neutralidade. Na Figura 5.68 e Figura 5.69 são apresentados os dados de alcalinidade a bicarbonato e de AVT. Pela diferença entre os dados do afluente e efluente nessas figuras, pode-se verificar que houve consumo de ácidos voláteis concomitantemente à produção de alcalinidade. Utilizando os dados da Tabela 5.6, a relação média entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) foi de 0,27.

Figura 5.67 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 05

Figura 5.68 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 05

Figura 5.69 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 05

Os volumes de biogás produzidos em cada ciclo são mostrados na Figura 5.70. O número de mols de metano produzidos por dia e a percentagem de metano no biogás foram, respectivamente, de 0,1906 molCH₄.d⁻¹ e 79% (Tabela 5.6). Ainda de acordo com a tabela, a fator de rendimento metano/DQO ($Y_{M-CH_4/DQO}$) foi de 12,6 mmol de metano para cada grama de matéria orgânica consumida.

Figura 5.70 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 05

5.6.2 Perfis ao longo do ciclo

Na Figura 5.71, é apresentado o consumo da matéria orgânica durante as 8 horas de ciclo, bem como, o aumento da eficiência de remoção, que atinge valor máximo de 98% no fim do processo.

Figura 5.71 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 05

Os perfis de pH e alcalinidade a bicarbonato são apresentados na Figura 5.72 e Figura 5.73, respectivamente. Pode-se observar pelo detalhe da Figura 5.72, que do início do ciclo até 2,5 h houve um rebaixamento do pH seguido pelo retorno a um valor próximo do pH inicial. Nesse período, também ocorreu o consumo e produção da alcalinidade, sendo que, aproximadamente na terceira hora, seu valor retornou ao inicial. De modo geral, pela Figura 5.73, pode-se verificar que houve produção de alcalinidade durante o ciclo.

Figura 5.72 – Perfil do pH durante a Condição 05

Figura 5.73 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 05

Na Figura 5.74, é mostrado o comportamento dos AVT durante um ciclo. Pode-se observar que, durante as três primeiras horas de ciclo, seu padrão gráfico foi inverso ao padrão da alcalinidade a bicarbonato (Figura 5.73). Entre 0h e 1h ocorreu a produção de AVT até o máximo de 619 mgHAc.L⁻¹. Entre 1h e 3h ocorreu o consumo desses ácidos até o atingirem valor próximo ao inicial. Após 4h de ciclo, os AVT alcançaram um patamar mínimo. Pela Figura 5.75, verifica-se a predominância dos ácidos acético e propiônico e de etanol. A partir da quinta hora, não foram detectados nenhum dos intermediários do processo.

Figura 5.74 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 05

Figura 5.75 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 05

O perfil de metano (Figura 5.76) mostra que, durante todo o ciclo, o número de mols de metano produzido superou o número de mols de gás carbônico, que, a partir de 1,5h, manteve-se praticamente constante.

Figura 5.76 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 05

A seguir, na Figura 5.77, apresenta-se o perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes do monitoramento.

Figura 5.77 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 05

5.6.3 Ajuste do modelo cinético

As condições iniciais foram $t_0 = 0h$, $C_{s0} = 1799,6 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{AVT0} = 65,2 \text{ mg.L}^{-1}$ e $C_{m0} = 0,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Figura 5.78 apresentam-se os modelos ajustados, seguidos pelos gráficos de distribuição de erros e pelos gráficos dos pontos experimentais comparados com pontos modelados.

Os coeficientes de correlação para os ajustes da Figura 5.78 foram de 1,00, 0,98 e 1,00 para C_s , AVT e C_m , respectivamente. A análise visual do ajuste permite verificar que foram representadas as tendências da produção ou consumo de DQO, AVT e C_m .

Pelos coeficientes de correlação tem-se o indicativo de que o ajuste foi bom, pois estiveram sempre acima de 0,98. Com relação ao erro percentual relativo, apresentado na Figura 5.78, vemos para o gráfico do consumo de DQO que os erros foram menores que 15% para a maioria dos pontos. Para o gráfico da evolução dos AVT os erros ficaram por volta de 20% no início do ciclo, chegando a próximos de 50% e 200% nos tempos finais. As percentagens de erro no ajuste dos dados de produção de metano, por sua vez, foram menores que 10% na maioria dos pontos e mostram a tendência do modelo em subestimar os valores nos tempos iniciais do ciclo. Nota-se também, que, para todos os

gráficos, em geral os maiores erros percentuais são relacionados aos menores valores, pois nesses, pequenas variações correspondem a erros proporcionalmente maiores.

Comparando-se graficamente os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo, conforme Figura 5.78, para os três casos, o modelo se correlaciona com os dados experimentais, sendo que o R^2 do ajuste linear desses dados foi no mínimo de 0,95.

Observando as equações ajustadas às retas da Figura 5.78, para o ajuste de C_s tem-se que o desvio percentual do coeficiente angular em relação à unidade foi de -6% e que a intersecção em 35,6 representa 5% da média dos dados. Para o ajuste dos AVT, o desvio em a foi de -17% e a intersecção em 69,9 representa 27% da média dos dados. Por fim, para o ajuste de C_m o desvio em a foi de 13% e a intersecção em -2,4 representa 18% da média dos dados.

Figura 5.78 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 05

5.7 Condição 06 (6000 mgDQO.L⁻¹ – batelada)

A sexta condição experimental durou 21 dias. As características de operação, em valores nominais, foram: concentração de matéria orgânica não filtrada do afluente (C_{SAFL}), 6000 mg.L⁻¹; carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO (COVA_s), 6,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹; temperatura de 30°C; e $t_a/t_c = 2\%$ (batelada).

5.7.1 Monitoramento

Na Tabela 5.7, apresentam-se os valores médios e desvios dos parâmetros monitorados e calculados na condição experimental 06. Os valores da tabela são apenas aqueles referentes ao período de tempo em que os dados de produção de biogás foram mais representativos, isto é, não apresentaram coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) superior a 20%. Nas figuras, são apresentados todos os pontos do monitoramento.

Pela observação da Tabela 5.7, verifica-se que a carga orgânica volumétrica aplicada foi de 6,19 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, valor próximo do nominal. As concentrações de matéria orgânica afluente e efluente e as eficiências de remoção são apresentadas na Figura 5.79 e Figura 5.80, respectivamente. Esses dados mostram que houve significativo consumo de matéria orgânica nessa condição experimental.

Tabela 5.7 – Valores médios e desvios dos parâmetros da Condição 06.

Parâmetro		Afluente			Efluente			
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	6230	±	185 (5)	191	±	29 (6)	
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—		—	154	±	30 (6)	
ε _{ST}	(%)	—		—	97	±	0 (6)	
ε _{SF}	(%)	—		—	98	±	0 (6)	
pH	(u)	8,03	±	0,10 (7)	7,62	±	0,15 (8)	
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	166	±	18 (6)	66	±	7 (7)	
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1845	±	78 (7)	2023	±	37 (8)	
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1420	±	62 (7)	1595	±	128 (8)	
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	425	±	26 (7)	428	±	93 (8)	
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1744	±	91 (7)	1982	±	38 (8)	
ST	(mg.L ⁻¹)	3547	±	117 (4)	2994	±	192 (4)	
SVT	(mg.L ⁻¹)	1071	±	35 (4)	649	±	204 (4)	
SST	(mg.L ⁻¹)	67	±	19 (4)	36	±	35 (4)	
SSV	(mg.L ⁻¹)	52	±	4 (4)	18	±	13 (4)	
SDT	(mg.L ⁻¹)	3480		—	2958		—	
SSF	(mg.L ⁻¹)	16		—	18		—	
SDV	(mg.L ⁻¹)	1020		—	630		—	
SDF	(mg.L ⁻¹)	2460		—	2327		—	
M _{SVT}	(g)	54,9		—	—		—	
C _X	(g.L ⁻¹)	18,3		—	—		—	
C _X ¹	(g.gsuporte ⁻¹)	1,21		—	—		—	
V _G	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	—		—	2374	±	77 (9)	
V _{CH4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	—		—	1815		—	
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	6,19		—	—		—	
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	6,04		—	
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,34		—	—		—	
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	0,33		—	
n _{CH4}	(molCH ₄ .d ⁻¹)	—		—	243		—	
X _{CH4}	(%)	—		—	78		—	
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	13,4		—	
Y _{V-CH4/DQO}	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	301		—	
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—		—	81,0		—	
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	4,42		—	
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	1815		—	
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	99,17		—	
V _A	(mL)	993	±	20 (9)	—		—	
V _{RES}	(mL)	1260		—	—		—	

*Os valores entre parêntesis representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média

Figura 5.79 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 06

Figura 5.80 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 06

Pela Tabela 5.7 e Figura 5.81, temos que o pH efluente manteve-se sempre abaixo do pH afluente, sendo as médias, respectivamente, 7,6 e 8,0. Na Figura 5.82 e Figura 5.83 são apresentados os dados de alcalinidade a bicarbonato e de AVT. Pela diferença entre os dados do afluente e efluente nessas figuras, pode-se verificar que houve consumo de ácidos voláteis concomitantemente à produção de alcalinidade. Utilizando os dados da Tabela 5.7, a relação média entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) foi de 0,27.

Figura 5.81 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 06

Figura 5.82 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 06

Figura 5.83 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 06

Os volumes de biogás produzidos em cada ciclo são mostrados na Figura 5.84. O número de mols de metano produzidos por dia e a percentagem de metano no biogás foram, respectivamente, de $0,2429 \text{ molCH}_4.\text{d}^{-1}$ e 78% (Tabela 5.7). Ainda de acordo com a tabela, a fator de rendimento metano/DQO ($Y_{\text{M-CH}_4/\text{DQO}}$) foi de 13,4 mmol de metano para cada grama de matéria orgânica consumida.

Figura 5.84 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 06

5.7.2 Perfis ao longo do ciclo

Na Figura 5.85, é apresentado o consumo da matéria orgânica durante as 8 horas de ciclo, bem como, o aumento da eficiência de remoção, que atinge valor máximo de 98% no fim do processo.

Figura 5.85 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 06

Os perfis de pH e alcalinidade a bicarbonato são apresentados na Figura 5.86 e Figura 5.87, respectivamente. Pode-se observar pelo detalhe da Figura 5.86, que do início do ciclo até 3,0 h houve um rebaixamento do pH seguido pelo retorno a um valor próximo do pH inicial. Nesse período, também ocorreu o consumo e produção da alcalinidade, sendo que, aproximadamente na quarta hora, seu valor retornou ao inicial.

Figura 5.86 – Perfil do pH durante a Condição 06

Figura 5.87 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 06

Na Figura 5.88, é mostrado o comportamento dos AVT durante um ciclo. Pode-se observar que, durante as quatro primeiras horas de ciclo, seu padrão gráfico foi inverso ao padrão da alcalinidade a bicarbonato (Figura 5.87). Entre 0h e 1,5h ocorreu a produção de AVT até o máximo de 968,2 mgHAc.L⁻¹. Entre 1,5h e 5h ocorreu o consumo desses ácidos até o atingirem valor abaixo do inicial. Após 5h de ciclo, os AVT alcançaram um patamar mínimo. Pela Figura 5.89, verifica-se a predominância dos ácidos acético e propiônico e de etanol. A partir da sexta hora, não foram detectados nenhum dos intermediários do processo.

Figura 5.88 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 06

Figura 5.89 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 06

O perfil de metano (Figura 5.90) mostra que, durante todo o ciclo, o número de mols de metano produzido superou o número de mols de gás carbônico, que, a partir de 2,0h, manteve-se praticamente constante.

Figura 5.90 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 06

A seguir, na Figura 5.91, apresenta-se o perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes do monitoramento.

Figura 5.91 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 06

5.7.3 Ajuste do modelo cinético

As condições iniciais foram $t_0 = 0h$, $C_{s0} = 2473,3 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{AVT0} = 99,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $C_{m0} = 0,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Figura 5.92 apresentam-se os modelos ajustados, seguidos pelos gráficos de distribuição de erros e pelos gráficos dos pontos experimentais comparados com pontos modelados.

Os coeficientes de correlação para os ajustes da Figura 5.92 foram de 1,00, 0,98 e 0,98 para C_s , AVT e C_m , respectivamente. A análise visual do ajuste permite verificar que foram representadas as tendências da produção ou consumo de DQO, AVT e C_m .

Pelos coeficientes de correlação tem-se o indicativo de que o ajuste foi bom, pois estiveram sempre acima de 0,98. Com relação ao erro percentual relativo, apresentado na Figura 5.92, vemos para o gráfico do consumo de DQO que os erros foram menores que 15% para a maioria dos pontos. Para o gráfico da evolução dos AVT os erros ficaram por volta de 20% na maioria dos pontos, chegando a valores próximos de 90% e 180% nos tempos finais. As percentagens de erro no ajuste dos dados de produção de metano, por sua vez, foram menores que 15% na maioria dos pontos e mostram a tendência do modelo em subestimar os valores nos tempos iniciais do ciclo. Nota-se também, que, para

todos os gráficos, em geral os maiores erros percentuais são relacionados aos menores valores, pois nesses, pequenas variações correspondem a erros proporcionalmente maiores.

Comparando-se graficamente os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo, conforme Figura 5.92, para os três casos, o modelo se correlaciona com os dados experimentais, sendo que o R^2 do ajuste linear desses dados foi no mínimo de 0,96.

Observando as equações ajustadas às retas da Figura 5.92, para o ajuste de C_s tem-se que o desvio percentual do coeficiente angular em relação à unidade foi de -7% e que a intersecção em 64,3 representa 6,2% da média dos dados. Para o ajuste dos AVT, o desvio em a foi de -22% e a intersecção em 145,5 representa 32% da média dos dados. Por fim, para o ajuste de C_m o desvio em a foi de 31% e a intersecção em -7,4 representa 42% da média dos dados.

Figura 5.92 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 06.

5.8 Condição 07 (8000 mgDQO.L⁻¹ – batelada)

A sétima condição experimental durou 21 dias. As características de operação, em valores nominais, foram: concentração de matéria orgânica não filtrada do afluente (C_{SAFL}), 8000 mg.L⁻¹; carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO ($COVA_S$), 8,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹; temperatura de 30°C; e $t_a/t_c = 2\%$ (batelada).

5.8.1 Monitoramento

Na Tabela 5.8, apresentam-se os valores médios e desvios dos parâmetros monitorados e calculados na Condição 07. Os valores da tabela são apenas aqueles referentes ao período de tempo em que os dados de produção de biogás foram mais representativos, isto é, não apresentaram coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) superior a 20%. Nas figuras, são apresentados todos os pontos do monitoramento.

Pela observação da Tabela 5.8, verifica-se que a carga orgânica volumétrica aplicada foi de 8,18 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, valor próximo do nominal. As concentrações de matéria orgânica afluente e efluente e as eficiências de remoção são apresentadas na Figura 5.93 e Figura 5.94, respectivamente. Esses dados mostram que houve significativo consumo de matéria orgânica nessa condição experimental.

Tabela 5.8 – Valores médios e desvios dos parâmetros da Condição 07.

Parâmetro		Afluente			Efluente			
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	8071	±	44 (10)	254	±	31 (10)	
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—		—	224	±	29 (10)	
ε _{ST}	(%)	—		—	97	±	0 (10)	
ε _{SF}	(%)	—		—	97	±	0 (10)	
pH	(u)	8,18	±	0,10 (11)	7,69	±	0,16 (12)	
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	276	±	92 (11)	82	±	23 (12)	
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2295	±	102 (11)	2569	±	221 (12)	
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1811	±	85 (11)	2066	±	184 (12)	
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	484	±	36 (11)	503	±	95 (12)	
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2100	±	106 (11)	2511	±	221 (12)	
ST	(mg.L ⁻¹)	4424	±	474 (5)	4138	±	364 (5)	
SVT	(mg.L ⁻¹)	1341	±	396 (5)	982	±	346 (5)	
SST	(mg.L ⁻¹)	54	±	32 (5)	38	±	20 (5)	
SSV	(mg.L ⁻¹)	26	±	17 (5)	13	±	11 (5)	
SDT	(mg.L ⁻¹)	4369		—	4100		—	
SSF	(mg.L ⁻¹)	29		—	25		—	
SDV	(mg.L ⁻¹)	1316		—	969		—	
SDF	(mg.L ⁻¹)	3054		—	3131		—	
M _{SVT}	(g)	50,4		—	—		—	
C _X	(g.L ⁻¹)	16,8		—	—		—	
C _X ¹	(g.gsuporte ⁻¹)	1,16		—	—		—	
V _G	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	—		—	3162	±	110 (8)	
V _{CH4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	—		—	2403		—	
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	8,18		—	—		—	
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	7,96		—	
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,49		—	—		—	
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	0,47		—	
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—		—	322		—	
X _{CH4}	(%)	—		—	79		—	
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	13,5		—	
Y _{V-CH4/DQO}	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	302		—	
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—		—	107,2		—	
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	6,38		—	
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	2403		—	
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	142,99		—	
V _A	(mL)	1014	±	36 (10)	—		—	
V _{RES}	(mL)	1260		—	—		—	

*Os valores entre parêntesis representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média

Figura 5.93 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 07

Figura 5.94 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 07

Pela Tabela 5.8 e Figura 5.95, temos que o pH efluente manteve-se sempre abaixo do pH afluente, sendo as médias, respectivamente, 7,7 e 8,2. Na Figura 5.96 e Figura 5.97 são apresentados os dados de alcalinidade a bicarbonato e de AVT. Pela diferença entre os dados do afluente e efluente nessas figuras, pode-se verificar que houve consumo de ácidos voláteis concomitantemente à produção de alcalinidade. Utilizando os dados da Tabela 5.8, a relação média entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) foi de 0,24.

Figura 5.95 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 07

Figura 5.96 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 07

Figura 5.97 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 07

Os volumes de biogás produzidos em cada ciclo são mostrados na Figura 5.98. O número de mols de metano produzidos por dia e a percentagem de metano no biogás foram, respectivamente, de $0,3216 \text{ molCH}_4.\text{d}^{-1}$ e 79% (Tabela 5.8). Ainda de acordo com a tabela, o fator de rendimento metano/DQO ($Y_{\text{M-CH}_4/\text{DQO}}$) foi de 13,5 mmol de metano para cada grama de matéria orgânica consumida.

Figura 5.98 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 07

5.8.2 Perfis ao longo do ciclo

Na Figura 5.99, é apresentado o consumo da matéria orgânica durante as 8 horas de ciclo, bem como, o aumento da eficiência de remoção, que atinge valor máximo de 97% no fim do processo.

Figura 5.99 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 07

Os perfis de pH e alcalinidade a bicarbonato são apresentados na Figura 5.100 e Figura 5.101, respectivamente. Pode-se observar pelo detalhe da Figura 5.100, que do início do ciclo até 3,0 h houve um rebaixamento do pH seguido pelo retorno a um valor próximo do pH inicial. Nesse período, também ocorreu o consumo e produção da alcalinidade, sendo que, aproximadamente na quarta hora, seu valor retornou ao inicial.

Figura 5.100 – Perfil do pH durante a Condição 07

Figura 5.101 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 07

Na Figura 5.102, é mostrado o comportamento dos AVT durante um ciclo. Pode-se observar que, durante as quatro primeiras horas de ciclo, seu padrão gráfico foi inverso ao padrão da alcalinidade a bicarbonato (Figura 5.101). Entre 0h e 1,5h ocorreu a produção de AVT até o máximo de 1017,1 mgHAc.L⁻¹. Entre 1,5h e 5h ocorreu o consumo desses ácidos até o atingirem valor abaixo do inicial. Após 5h de ciclo, os AVT alcançaram um patamar mínimo. Pela Figura 5.103, verifica-se a predominância dos ácidos acético e propiônico e de etanol. A partir da sexta hora, não foram detectados nenhum dos intermediários do processo.

Figura 5.102 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 07

Figura 5.103 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 07

O perfil de metano (Figura 5.104) mostra que, durante todo o ciclo, o número de mols de metano produzido superou o número de mols de gás carbônico, que, a partir de 2,0h, manteve-se praticamente constante.

Figura 5.104 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 07

A seguir, na Figura 5.105, apresenta-se o perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes do monitoramento.

Figura 5.105 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 07

5.8.3 Ajuste do modelo cinético

As condições iniciais foram $t_0 = 0\text{h}$, $C_{s0} = 2839,3 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{AVT0} = 146,6 \text{ mg.L}^{-1}$ e $C_{m0} = 0,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Figura 5.106 apresentam-se os modelos ajustados, seguidos pelos gráficos de distribuição de erros e pelos gráficos dos pontos experimentais comparados com pontos modelados.

Os coeficientes de correlação para os ajustes da Figura 5.106 foram de 1,00, 0,97 e 0,99 para C_s , AVT e C_m , respectivamente. A análise visual do ajuste permite verificar que foram representadas as tendências da produção ou consumo de DQO, AVT e C_m .

Pelos coeficientes de correlação tem-se o indicativo de que o ajuste foi bom, pois estiveram sempre acima de 0,97. Com relação ao erro percentual relativo, apresentado na Figura 5.106, vemos para o gráfico do consumo de DQO que os erros foram menores que 20% para a maioria dos pontos. Para o gráfico da evolução dos AVT os erros ficaram por volta de 20% no início do ciclo, chegando a valores próximos de 100% e 200% nos tempos finais. As percentagens de erro no ajuste dos dados de produção de metano, por sua vez, foram menores que 14% na maioria dos pontos e mostram a tendência do modelo em subestimar os valores nos tempos iniciais do ciclo. Nota-se também, que, para

todos os gráficos, em geral os maiores erros percentuais são relacionados aos menores valores, pois nesses, pequenas variações correspondem a erros proporcionalmente maiores.

Comparando-se graficamente os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo, conforme Figura 5.106, para os três casos, o modelo se correlaciona com os dados experimentais, sendo que o R^2 do ajuste linear desses dados foi no mínimo de 0,95.

Observando as equações ajustadas às retas da Figura 5.106, para o ajuste de C_s tem-se que o desvio percentual do coeficiente angular em relação à unidade foi de -1% e que a intersecção em -27 representa 2% da média dos dados. Para o ajuste dos AVT, o desvio em a foi de -24% e a intersecção em 161,8 representa 34% da média dos dados. Por fim, para o ajuste de C_m o desvio em a foi de 19% e a intersecção em -5,4 representa 26% da média dos dados.

Figura 5.106 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 07

5.9 Condição 08 (10000 mgDQO.L⁻¹ – batelada)

A oitava condição experimental durou 21 dias. As características de operação, em valores nominais, foram: concentração de matéria orgânica não filtrada do afluente (C_{SAFL}), 10000 mg.L⁻¹; carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO ($COVA_S$), 10,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹; temperatura de 30°C; e $t_a/t_c = 2\%$ (batelada).

5.9.1 Monitoramento

Na Tabela 5.9, apresentam-se os valores médios e desvios dos parâmetros monitorados e calculados na condição experimental 08. Os valores da tabela são apenas aqueles referentes ao período de tempo em que os dados de produção de biogás foram mais representativos, isto é, não apresentaram coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) superior a 20%. Nas figuras, são apresentados todos os pontos do monitoramento.

Pela observação da Tabela 5.9, verifica-se que a carga orgânica volumétrica aplicada foi de 10,07 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, valor próximo do nominal. As concentrações de matéria orgânica afluente e efluente e as eficiências de remoção são apresentadas na Figura 5.107 e Figura 5.108, respectivamente. Esses dados mostram que houve significativo consumo de matéria orgânica nessa condição experimental.

Tabela 5.9 – Valores médios e desvios dos parâmetros da Condição 08.

Parâmetro		Afluente			Efluente			
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	10020	±	130 (7)	261	±	35 (9)	
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—		—	235	±	40 (9)	
ε _{ST}	(%)	—		—	97	±	0 (9)	
ε _{SF}	(%)	—		—	98	±	0 (9)	
pH	(u)	8,05	±	0,09 (10)	7,72	±	0,19 (10)	
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	417	±	54 (9)	73	±	22 (9)	
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	3134	±	231 (10)	3429	±	111 (10)	
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2407	±	197 (10)	2649	±	82 (10)	
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	727	±	86 (10)	780	±	85 (10)	
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2867	±	162 (10)	3383	±	116 (10)	
ST	(mg.L ⁻¹)	6548	±	762 (5)	4958	±	162 (5)	
SVT	(mg.L ⁻¹)	2273	±	222 (5)	1176	±	65 (5)	
SST	(mg.L ⁻¹)	66	±	8 (5)	61	±	20 (5)	
SSV	(mg.L ⁻¹)	34	±	19 (5)	26	±	16 (5)	
SDT	(mg.L ⁻¹)	6482		—	4897		—	
SSF	(mg.L ⁻¹)	32		—	35		—	
SDV	(mg.L ⁻¹)	2240		—	1150		—	
SDF	(mg.L ⁻¹)	4242		—	3747		—	
M _{SVT}	(g)	64,7		—	—		—	
C _X	(g.L ⁻¹)	21,6		—	—		—	
C _X ¹	(g.gsuporte ⁻¹)	1,72		—	—		—	
V _G	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	—		—	3605	±	273 (6)	
V _{CH4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	—		—	2767		—	
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	10,07		—	—		—	
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	9,83		—	
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,47		—	—		—	
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	0,46		—	
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—		—	370		—	
X _{CH4}	(%)	—		—	78		—	
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	12,6		—	
Y _{V-CH4/DQO}	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	281		—	
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—		—	123,4		—	
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	5,72		—	
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	2767		—	
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	128,29		—	
V _A	(mL)	1005	±	27 (10)	—		—	
V _{RES}	(mL)	1400		—	—		—	

*Os valores entre parêntesis representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média

Figura 5.107 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 08

Figura 5.108 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 08

Pela Tabela 5.9 e Figura 5.109, temos que o pH efluente manteve-se sempre abaixo do pH afluente, sendo as médias, respectivamente, 7,7 e 8,1. Na Figura 5.110 e Figura 5.111 são apresentados os dados de alcalinidade a bicarbonato e de AVT. Pela diferença entre os dados do afluente e efluente nessas figuras, pode-se verificar que houve consumo de ácidos voláteis concomitantemente à produção de alcalinidade. Utilizando os dados da Tabela 5.9, a relação média entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) foi de 0,29.

Figura 5.109 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 08

Figura 5.110 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 08

Figura 5.111 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 08

Os volumes de biogás produzidos em cada ciclo são mostrados na Figura 5.112. O número de mols de metano produzidos por dia e a percentagem de metano no biogás foram, respectivamente, de $0,3703 \text{ molCH}_4.\text{d}^{-1}$ e 78% (Tabela 5.9). Ainda de acordo com a tabela, a fator de rendimento metano/DQO ($Y_{\text{M-CH}_4/\text{DQO}}$) foi de 12,6 mmol de metano para cada grama de matéria orgânica consumida.

Figura 5.112 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 08

5.9.2 Perfis ao longo do ciclo

Na Figura 5.113, é apresentado o consumo da matéria orgânica durante as 8 horas de ciclo, bem como, o aumento da eficiência de remoção, que atinge valor máximo de 98% no fim do processo.

Figura 5.113 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 08

Os perfis de pH e alcalinidade a bicarbonato são apresentados na Figura 5.114 e Figura 5.115, respectivamente. Pode-se observar pelo detalhe da Figura 5.114, que do início do ciclo até 2,0 h houve um rebaixamento do pH seguido pelo retorno a um valor próximo do pH inicial. Nesse período, também ocorreu o consumo e produção da alcalinidade, sendo que, aproximadamente na terceira hora, seu valor retornou ao inicial.

Figura 5.114 – Perfil do pH durante a Condição 08

Figura 5.115 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 08

Na Figura 5.116, é mostrado o comportamento dos AVT durante um ciclo. Pode-se observar que, durante as três primeiras horas de ciclo, seu padrão gráfico foi inverso ao padrão da alcalinidade a bicarbonato (Figura 5.115). Entre 0h e 1,0h ocorreu a produção de AVT até o máximo de 1281,9 mgHAc.L⁻¹. Entre 1,0h e 5h ocorreu o consumo desses ácidos até o atingirem valor abaixo do inicial. Após 5h de ciclo, os AVT alcançaram um patamar mínimo. Pela Figura 5.117, verifica-se a predominância dos ácidos acético e propiônico e de etanol. Foram detectados intermediários do processo até o fim do ciclo.

Figura 5.116 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 08

Figura 5.117 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 08

O perfil de metano (Figura 5.118) mostra que, durante todo o ciclo, o número de mols de metano produzido superou o número de mols de gás carbônico, que, a partir de 2,0h, manteve-se praticamente constante.

Figura 5.118 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 08

A seguir, na Figura 5.119, apresenta-se o perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes do monitoramento.

Figura 5.119 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 08

5.9.3 Ajuste do modelo cinético

As condições iniciais foram $t_0 = 0\text{h}$, $C_{s0} = 3496,4 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{AVT0} = 187,8 \text{ mg.L}^{-1}$ e $C_{m0} = 0,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Figura 5.120 apresentam-se os modelos ajustados, seguidos pelos gráficos de distribuição de erros e pelos gráficos dos pontos experimentais comparados com pontos modelados.

Os coeficientes de correlação para os ajustes da Figura 5.120 foram de 1,00, 0,98 e 0,99 para C_s , AVT e C_m , respectivamente. A análise visual do ajuste permite verificar que foram representadas as tendências da produção ou consumo de DQO, AVT e C_m .

Pelos coeficientes de correlação tem-se o indicativo de que o ajuste foi bom, pois estiveram sempre acima de 0,98. Com relação ao erro percentual relativo, apresentado na Figura 5.120, vemos para o gráfico do consumo de DQO que os erros foram menores que 12% para todos os pontos. Para o gráfico da evolução dos AVT os erros ficaram por volta de 20% no início do ciclo, chegando a próximos de 50% e 220% nos tempos finais. As percentagens de erro no ajuste dos dados de produção de metano, por sua vez, foram menores que 10% na maioria dos pontos e mostram a tendência do modelo em subestimar os valores nos tempos iniciais do ciclo. Nota-se também, que, para todos os

gráficos, em geral os maiores erros percentuais são relacionados aos menores valores, pois nesses, pequenas variações correspondem a erros proporcionalmente maiores.

Comparando-se graficamente os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo, conforme Figura 5.120, para os três casos, o modelo se correlaciona com os dados experimentais, sendo que o R^2 do ajuste linear desses dados foi no mínimo de 0,97.

Observando as equações ajustadas às retas da Figura 5.120, para o ajuste de C_s tem-se que o desvio percentual do coeficiente angular em relação à unidade foi de 2% e que a intersecção em 28,8 representa 3% da média dos dados. Para o ajuste dos AVT, o desvio em a foi de -13% e a intersecção em 106,9 representa 21% da média dos dados. Por fim, para o ajuste de C_m o desvio em a foi de 20% e a intersecção em -7,1 representa 26% da média dos dados.

Figura 5.120 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 08

5.10 Condição 09 (10000 mgDQO.L⁻¹ – batelada alimentada)

A nona condição experimental durou 19 dias. As características de operação, em valores nominais, foram: concentração de matéria orgânica não filtrada do afluente (C_{SAFL}), 10000 mg.L⁻¹; carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO ($COVA_S$), 10,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹; temperatura de 30°C; e $t_a/t_c = 50\%$ (batelada alimentada).

5.10.1 Monitoramento

Na Tabela 5.10, apresentam-se os valores médios e desvios dos parâmetros monitorados e calculados na Condição 09. Os valores da tabela são apenas aqueles referentes ao período de tempo em que os dados de produção de biogás foram mais representativos, isto é, não apresentaram coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) superior a 20%. Nas figuras, são apresentados todos os pontos do monitoramento.

Pela observação da Tabela 5.10, verifica-se que a carga orgânica volumétrica aplicada foi de 9,67 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, valor próximo do nominal. As concentrações de matéria orgânica afluente e efluente e as eficiências de remoção são apresentadas na Figura 5.121e Figura 5.122, respectivamente. Esses dados mostram que houve significativo consumo de matéria orgânica nessa condição experimental.

Tabela 5.10 – Valores médios e desvios dos parâmetros da Condição 09.

Parâmetro		Afluente			Efluente			
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	9922	±	297 (8)	1150	±	449 (8)	
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—		—	1025	±	412 (8)	
ε _{ST}	(%)	—		—	88	±	5 (8)	
ε _{SF}	(%)	—		—	90	±	4 (8)	
pH	(u)	7,18	±	0,10 (8)	7,85	±	0,14 (9)	
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	2154	±	377 (8)	616	±	391 (9)	
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	3186	±	135 (8)	4492	±	854 (9)	
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1966	±	132 (8)	3484	±	722 (9)	
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1220	±	132 (8)	1008	±	166 (9)	
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1657	±	256 (8)	4055	±	1024 (9)	
ST	(mg.L ⁻¹)	12341	±	471 (4)	7532	±	1222 (4)	
SVT	(mg.L ⁻¹)	5836	±	534 (4)	1810	±	334 (4)	
SST	(mg.L ⁻¹)	415	±	68 (4)	201	±	107 (4)	
SSV	(mg.L ⁻¹)	326	±	27 (4)	118	±	49 (4)	
SDT	(mg.L ⁻¹)	11926		—	7331		—	
SSF	(mg.L ⁻¹)	88		—	83		—	
SDV	(mg.L ⁻¹)	5510		—	1693		—	
SDF	(mg.L ⁻¹)	6416		—	5639		—	
M _{SVT}	(g)	82,1		—	—		—	
C _X	(g.L ⁻¹)	27,4		—	—		—	
C _X ¹	(g.gsuporte ⁻¹)	1,86		—	—		—	
V _G	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	—		—	3250	±	216 (6)	
V _{CH4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	—		—	2297		—	
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	9,67		—	—		—	
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	8,67		—	
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,35		—	—		—	
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	0,32		—	
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—		—	307		—	
X _{CH4}	(%)				73		—	
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	11,8		—	
Y _{V-CH4/DQO}	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	265		—	
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—		—	102,5		—	
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	3,74		—	
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	2297		—	
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	83,93		—	
V _A	(mL)	975	±	54 (8)	—		—	
V _{RES}	(mL)	1400		—	—		—	

*Os valores entre parêntesis representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média

Figura 5.121 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 09

Figura 5.122 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 09

Pela Tabela 5.10 e Figura 5.123, temos que o pH efluente manteve-se sempre acima do pH afluente, sendo as médias, respectivamente, 7,8 e 7,2. Na Figura 5.124 e Figura 5.125 são apresentados os dados de alcalinidade a bicarbonato e de AVT. Pela diferença entre os dados do afluente e efluente nessas figuras, pode-se verificar que houve consumo de ácidos voláteis concomitantemente à produção de alcalinidade. Utilizando os dados da Tabela 5.10, a relação média entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) foi de 0,29.

Figura 5.123 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 09

Figura 5.124 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 09

Figura 5.125 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 09

Os volumes de biogás produzidos em cada ciclo são mostrados na Figura 5.126. O número de mols de metano produzidos por dia e a percentagem de metano no biogás foram, respectivamente, de $0,3074 \text{ molCH}_4.\text{d}^{-1}$ e 73% (Tabela 5.10). Ainda de acordo com a tabela, a fator de rendimento metano/DQO ($Y_{\text{M-CH}_4/\text{DQO}}$) foi de 11,8 mmol de metano para cada grama de matéria orgânica consumida.

Figura 5.126 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 09

5.10.2 Perfis ao longo do ciclo

Na Figura 5.127, é apresentado o gráfico da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante as 8 horas de ciclo. Pode-se observar o acúmulo de matéria orgânica durante a batelada alimentada (até 4h), sendo que, após esse período, o sistema se comporta como uma batelada simples, com consumo do substrato.

Figura 5.127 – Perfil da DQO para amostras filtradas durante a Condição 09

Os perfis de pH e alcalinidade a bicarbonato são apresentados na Figura 5.128 e Figura 5.129, respectivamente. Observa-se que não houve grandes variações desses parâmetros.

Figura 5.128 – Perfil do pH durante a Condição 09

Figura 5.129 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 09

Na Figura 5.130, é mostrado o comportamento dos AVT durante um ciclo. Pode-se observar o acúmulo de AVT durante a batelada alimentada (até 4h), sendo que, após esse período, o sistema se comporta como uma batelada simples, com consumo desses ácidos. Pela Figura 5.131, verifica-se a predominância dos ácidos acético e propiônico e de etanol. Esses intermediários foram detectados até o fim do ciclo.

Figura 5.130 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 09

Figura 5.131 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 09

O perfil de metano (Figura 5.132) mostra que, durante todo o ciclo, o número de mols de metano produzido superou o número de mols de gás carbônico, que, a partir de 3,0h, manteve-se praticamente constante.

Figura 5.132 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 09

A seguir, na Figura 5.133, apresenta-se o perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes do monitoramento.

Figura 5.133 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 09

5.10.3 Ajuste do modelo cinético

As condições iniciais foram $t_0 = 0h$, $C_{s0} = 1559,4 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{AVT0} = 374,9 \text{ mg.L}^{-1}$ e $C_{m0} = 0,0 \text{ mg.L}^{-1}$. As condições de alimentação foram $C_{sf} = 10251,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{AVTf} = 2025,8 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Figura 5.134 apresentam-se os modelos ajustados, seguidos pelos gráficos de distribuição de erros e pelos gráficos dos pontos experimentais comparados com pontos modelados.

Os coeficientes de correlação para os ajustes da Figura 5.134 foram de 0,95, 0,99 e 1,00 para C_s , AVT e C_m , respectivamente. A análise visual do ajuste permite verificar que foram representadas as tendências da produção ou consumo de DQO, AVT e C_m . Pelos coeficientes de correlação tem-se o indicativo de que o ajuste foi bom, pois estiveram sempre acima de 0,95. Com relação ao erro percentual relativo, apresentado na Figura 5.134, vemos, para os gráficos da evolução da DQO e da evolução dos AVT, que erros não ultrapassaram 10% na maioria dos pontos, sendo que, para a DQO, o modelo apresentou tendência de superestimar os dados nas horas iniciais do ciclo. As percentagens de erro no ajuste dos dados de produção de metano não excederam 10% na maioria dos pontos e mostram a tendência do modelo em superestimar os valores nos tempos iniciais do ciclo.

Nota-se também, que, para o gráfico do perfil de metano, os maiores erros percentuais são relacionados aos menores valores, pois nesses, pequenas variações correspondem a erros proporcionalmente maiores.

Comparando-se graficamente os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo, conforme Figura 5.134, para os três casos, o modelo se correlaciona com os dados experimentais, sendo que o R^2 do ajuste linear desses dados foi no mínimo de 0,89.

Observando as equações ajustadas às retas da Figura 5.134, para o ajuste de C_s tem-se que o desvio percentual do coeficiente angular em relação à unidade foi de -15% e que a intersecção em 377 representa 19% da média dos dados. Para o ajuste dos AVT, o desvio em a foi de -7% e a intersecção em 4,7 representa 8% da média dos dados. Por fim, para o ajuste de C_m o desvio em a foi de -6% e a intersecção em 1,4 representa 9% da média dos dados.

Figura 5.134 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 09

5.11 Condição 10 (10000 mgDQO.L⁻¹ – batelada – 45°C)

A décima condição experimental durou 16 dias. As características de operação, em valores nominais, foram: concentração de matéria orgânica não filtrada do afluente (C_{SAFL}), 10000 mg.L⁻¹; carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO ($COVA_S$), 10,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹; temperatura de 45°C; e $t_a/t_c = 2\%$ (batelada).

5.11.1 Monitoramento

Na Tabela 5.11, apresentam-se os valores médios e desvios dos parâmetros monitorados e calculados na condição experimental 10. Os valores da tabela são apenas aqueles referentes ao período de tempo em que os dados de produção de biogás foram mais representativos, isto é, não apresentaram coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) superior a 20%. Nas figuras, são apresentados todos os pontos do monitoramento.

Pela observação da Tabela 5.11, verifica-se que a carga orgânica volumétrica aplicada foi de 10,31 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, valor próximo do nominal. As concentrações de matéria orgânica afluente e efluente e as eficiências de remoção são apresentadas na Figura 5.135 e Figura 5.136, respectivamente. Esses dados mostram que houve pouco consumo de matéria orgânica nessa condição experimental, tendo a eficiência caído constantemente até um patamar próximo a 40%.

Tabela 5.11 – Valores médios e desvios dos parâmetros da Condição 10.

Parâmetro		Afluente			Efluente			
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	9604	±	433 (6)	5204	±	460 (6)	
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—		—	5036	±	512 (7)	
ε _{ST}	(%)	—		—	46	±	5 (6)	
ε _{SF}	(%)	—		—	48	±	5 (7)	
pH	(u)	6,97	±	0,24 (6)	7,64	±	0,21 (8)	
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	2516	±	255 (6)	2591	±	339 (8)	
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	3186	±	269 (6)	4207	±	660 (8)	
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1796	±	182 (6)	2564	±	550 (8)	
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1390	±	190 (6)	1643	±	421 (8)	
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1400	±	162 (6)	2367	±	830 (8)	
ST	(mg.L ⁻¹)	12067	±	1670 (2)	9857	±	486 (3)	
SVT	(mg.L ⁻¹)	5504	±	738 (2)	3465	±	192 (3)	
SST	(mg.L ⁻¹)	428	±	476 (2)	173	±	11 (3)	
SSV	(mg.L ⁻¹)	333	±	357 (2)	143	±	15 (3)	
SDT	(mg.L ⁻¹)	11639		—	9684		—	
SSF	(mg.L ⁻¹)	96		—	29		—	
SDV	(mg.L ⁻¹)	5171		—	3321		—	
SDF	(mg.L ⁻¹)	6467		—	6363		—	
M _{SVT}	(g)	61,3		—	—		—	
C _X	(g.L ⁻¹)	20,4		—	—		—	
C _X ¹	(g.gsuporte ⁻¹)	1,2		—	—		—	
V _G	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	—		—	1270	±	158 (5)	
V _{CH4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	—		—	785		—	
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	10,31		—	—		—	
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	4,90		—	
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,50		—	—		—	
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	0,24		—	
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—		—	105		—	
X _{CH4}	(%)				65		—	
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	7,1		—	
Y _{V-CH4/DQO}	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—	160		—	
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—		—	35,0		—	
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	1,72		—	
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	785		—	
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—	38,4		—	
V _A	(mL)	1073	±	101 (6)	—		—	
V _{RES}	(mL)	1460		—	—		—	

*Os valores entre parêntesis representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média

Figura 5.135 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 10.

Figura 5.136 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante a Condição 10.

Pela Tabela 5.11 e Figura 5.137, temos que o pH efluente manteve-se sempre acima do pH afluente, sendo as médias, respectivamente, 7,6 e 7,0. Na Figura 5.138 e Figura 5.139 são apresentados os dados de alcalinidade a bicarbonato e de AVT. Pela diferença entre os dados do afluente e efluente nessas figuras, pode-se verificar que o sistema deixou de produzir alcalinidade e de consumir os ácidos, chegando até mesmo ao ponto de o efluente conter mais ácidos que o afluente. Utilizando os dados da Tabela 5.11, a relação média entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) foi de 0,64, muito acima das condições experimentais anteriores.

Figura 5.137 – Monitoramento do pH afluente e efluente durante a Condição 10.

Figura 5.138 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 10.

Figura 5.139 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 10.

Os volumes de biogás produzidos em cada ciclo são mostrados na Figura 5.140. Nota-se redução do volume produzido até um patamar mínimo. O número de mols de metano produzidos por dia e a percentagem de metano no biogás foram, respectivamente, de 0,105 molCH₄.d⁻¹ e 65% (Tabela 5.11). Ainda de acordo com a tabela, a fator de rendimento metano/DQO ($Y_{M-CH_4/DQO}$) foi de 7,1 mmol de metano para cada grama de matéria orgânica consumida.

Figura 5.140 – Monitoramento do volume de biogás produzido em cada ciclo durante a Condição 10.

5.11.2 Perfis ao longo do ciclo

Na Figura 5.141, é apresentado o consumo da matéria orgânica durante as 8 horas de ciclo. Percebe-se pela figura uma pequena conversão do substrato durante o ciclo.

Figura 5.141 – Perfil da DQO e da eficiência de remoção para amostras filtradas durante a Condição 10.

Os perfis de pH e alcalinidade a bicarbonato são apresentados na Figura 5.142 e Figura 5.143, respectivamente. Pode-se observar um pequeno aumento seguido por redução na alcalinidade até 2h, ficando esse parâmetro praticamente constante durante o restante do ciclo.

Figura 5.142 – Perfil do pH durante a Condição 10.

Figura 5.143 – Perfil da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante a Condição 10.

Na Figura 5.144, é mostrado o comportamento dos AVT durante um ciclo. Pode-se observar um pequeno acúmulo de ácidos até as 8h. Pela Figura 5.145, verifica-se a predominância dos ácidos propiônico e acético, num padrão de acúmulo durante o processo. Foram detectados intermediários até o fim do ciclo.

Figura 5.144 – Perfil dos ácidos voláteis totais (AVT) durante a Condição 10.

Figura 5.145 – Perfil de concentrações dos compostos intermediários para a Condição 10.

O perfil de metano (Figura 5.146) mostra que, durante todo o ciclo, o número de mols de metano produzido superou o número de mols de gás carbônico, que, a partir de 4,0h, manteve-se praticamente constante.

Figura 5.146 – Perfil de concentrações molares de metano e gás carbônico para a Condição 10.

A seguir, na Figura 5.147, apresenta-se o perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes do monitoramento.

Figura 5.147 – Perfil do biogás com a média e os desvios dos valores mais consistentes durante a Condição 10.

5.11.3 Ajuste do modelo cinético

Para a condição 10 (batelada simples – 45°C), as condições iniciais foram $t_0 = 0h$, $C_{s0} = 6558,6 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{AVT0} = 2500,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $C_{m0} = 0,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Figura 5.148 apresentam-se os modelos ajustados, seguidos pelos gráficos de distribuição de erros e pelos gráficos dos pontos experimentais comparados com pontos modelados.

Os coeficientes de correlação para os ajustes da Figura 5.148 foram de 0,90, 0,75 e 0,98 para C_s , AVT e C_m , respectivamente. A análise visual do ajuste permite verificar que foram representadas as tendências da produção ou consumo de DQO, AVT e C_m . Pelos coeficientes de correlação tem-se o indicativo da qualidade do ajuste dos dados de DQO e metano, pois estiveram acima de 0,90. Com relação ao erro percentual relativo, apresentado na Figura 5.148, vemos, para os gráficos do consumo da DQO e da evolução dos AVT, que erros não ultrapassaram 10%. As percentagens de erro no ajuste dos dados de produção de metano não excederam 15% na maioria dos pontos e mostram a tendência do modelo em subestimar os valores nos tempos iniciais do ciclo. Nota-se também, que, para o gráfico do perfil de metano, os maiores erros percentuais são

relacionados aos menores valores, pois nesses, pequenas variações correspondem a erros proporcionalmente maiores.

Comparando-se graficamente os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo, conforme Figura 5.148, para os dados de metano, o modelo se correlaciona com os dados experimentais, sendo que o R^2 do ajuste linear foi de 0,98. Para os dados de DQO e AVT, os pontos experimentais não se correlacionaram bem com os dados do modelo.

Observando as equações ajustadas às retas da Figura 5.148, para o ajuste de C_s tem-se que o desvio percentual do coeficiente angular em relação à unidade foi de -5% e que a intersecção em 340 representa 6% da média dos dados. Para o ajuste dos AVT, o desvio em a foi de -67% e a intersecção em 1728 representa 68% da média dos dados. Por fim, para o ajuste de C_m o desvio em a foi de 24% e a intersecção em -2,2 representa 36% da média dos dados.

Figura 5.148 – Ajuste do modelo, distribuição de erros e pontos experimentais comparados com pontos modelados para a Condição 10.

5.12 Comparação entre as condições preliminar e condições 01 a 08: aumento da carga orgânica em batelada

5.12.1 Monitoramento

Na Tabela 5.12, Tabela 5.13 e Tabela 5.14 apresentam-se os valores médios e desvios dos principais parâmetros monitorados em todas as condições experimentais. Os valores da tabela são apenas aqueles referentes ao período de tempo em que os dados de produção de biogás foram mais representativos, isto é, não apresentaram coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) superior a 20%. Nas figuras, são apresentados todos os pontos do monitoramento.

Na Figura 5.149 é apresentada a evolução das concentrações de matéria orgânica afluente e efluente; e na Figura 5.150 as eficiências de remoção atingidas pelo reator em todas as condições experimentais. Pelas figuras observa-se que houve aumento gradativo da concentração de matéria orgânica afluente ao reator e sua redução significativa.

Pelas tabelas, verifica-se que as eficiências de remoção para amostras filtradas permaneceram sempre acima de 90% nos períodos de estabilidade, alcançando o máximo de 98% nas condições 05, 06 e 08. Pela Figura 5.150, nota-se que, na condição preliminar, os valores desse parâmetro passam de cerca de 99% para 90%, mantendo-se por volta desse patamar até o fim da condição 04.

Essa redução coincide com a mudança do meio de alimentação baseado em sacarose para um meio baseado em melaço. Quando o reator começou a ser alimentado com vinhaça, na condição 01, as eficiências apresentaram valores semelhantes à operação com melaço. Na condição 05, entretanto, a eficiência de remoção aumentou desse patamar para valores em torno de 98%. Isso pode ter ocorrido devido ao início da utilização do segundo lote de vinhaça, que mostrou-se, então, mais biodegradável que o lote anterior.

De acordo com os dados das tabelas, o pH médio em cada condição experimental esteve na faixa neutra, indicada para a metanogênese. Os valores de pH ficaram entre 7,2

e 7,7, sendo a média de 7,5. Os valores de AVT no efluente ficaram em torno do valor médio de 51 mgHAc.L^{-1} e a alcalinidade a bicarbonato dentro da faixa de 398 a $3383 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$.

Pelas análises de sólidos, os sólidos totais aumentam no afluente e no efluente com o aumento da carga orgânica. Isso se deve à diluição da vinhaça *in natura* para cada condição experimental. Em média, para todas as condições, 98% dos sólidos totais contidos no afluente e no efluente, com desvio de 1%, eram dissolvidos. A fração de sólidos dissolvidos voláteis do total de sólidos voláteis no afluente foi em média de 42%, com desvio de 15%. Essa mesma fração, para o efluente, foi em média de 31%, com desvio de 13%.

Tabela 5.12 – Valores médios e desvios dos principais parâmetros monitorados e indicadores para as Condições Preliminar, 01 e 02

		CONDIÇÃO PRELIMINAR				CONDIÇÃO 01				CONDIÇÃO 02			
Parâmetro		Afluentes		Efluentes		Afluentes		Efluentes		Afluentes		Efluentes	
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	1070	± 45 (9)	102	± 35 (10)	1094	± 90 (4)	125	± 8 (5)	2055	± 92 (5)	219	± 2 (5)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	—	68	± 31 (10)	—	—	109	± 6 (6)	—	—	167	± 1 (5)
ε _{ST}	(%)	—	—	90	± 3,3 (9)	—	—	89	± 0,7 (5)	—	—	89	± 0,1 (5)
ε _{SF}	(%)	—	—	94	± 2,8 (9)	—	—	90	± 0,5 (5)	—	—	92	± 0,1 (5)
pH	(u)	8,34	± 0,20 (10)	7,22	± 0,27 (12)	6,77	± 0,16 (5)	7,20	± 0,26 (5)	6,83	± 0,11 (5)	7,44	± 0,10 (5)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	34	± 16 (10)	20	± 6 (10)	392	± 7 (3)	25	± 2 (5)	763	± 36 (5)	33	± 1 (5)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	344	± 41 (10)	398	± 40 ()	90	± 23 (3)	492	± 13 (5)	158	± 46 (5)	967	± 8 (5)
ST	(mg.L ⁻¹)	1584	± 100 (6)	721	± 54 (6)	1455	± 70 (4)	862	± 167 (4)	2577	± 145 (3)	1807	± 91 (3)
SDT	(mg.L ⁻¹)	1549	—	683	—	1417	—	832	—	2521	—	1749	—
SDV	(mg.L ⁻¹)	1115	—	248	—	795	—	347	—	1231	—	583	—
M _{SVT}	(g)	49,0	—	—	—	41,5	—	—	—	41,2	—	—	—
C _X	(g.L ⁻¹)	16,3	—	—	—	13,8	—	—	—	13,7	—	—	—
C _{X'}	(g.gsuporte ⁻¹)	0,892	—	—	—	0,761	—	—	—	0,820	—	—	—
V _{CH4}	(mL-CNTPCH ₄ .ciclo ⁻¹)	—	—	114	—	—	—	107	—	—	—	352	—
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,06	—	—	—	1,09	—	—	—	2,09	—	—	—
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	0,99	—	—	—	0,98	—	—	—	1,92	—
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,06	—	—	—	0,08	—	—	—	0,15	—	—	—
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	0,06	—	—	—	0,07	—	—	—	0,14	—
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—	—	15,3	—	—	—	14,3	—	—	—	47,2	—
X _{CH4}	(%)	—	—	57	—	—	—	67	—	—	—	76	—
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—	—	5,2	—	—	—	4,9	—	—	—	8,2	—
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	5,1	—	—	—	4,8	—	—	—	15,7	—
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	0,31	—	—	—	0,34	—	—	—	1,15	—

Tabela 5.13 – Valores médios e desvios dos principais parâmetros monitorados e indicadores para as Condições 03, 04 e 05

Parâmetro		CONDIÇÃO 03						CONDIÇÃO 04						CONDIÇÃO 05					
		Afluente			Efluente			Afluente			Efluente			Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3041	±	194 (7)	314	±	32 (8)	4132	±	203 (8)	351	±	27 (10)	5141	±	114 (7)	167	±	16 (8)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	—	—	286	±	38 (8)	—	—	—	384	±	24 (9)	—	—	—	129	±	14 (9)
e _{ST}	(%)	—	—	—	90	±	1,1 (8)	—	—	—	92	±	0,6 (10)	—	—	—	97	±	0,2 (7)
e _{SF}	(%)	—	—	—	91	±	1,3 (8)	—	—	—	91	±	0,6 (9)	—	—	—	98	±	0,2 (8)
pH	(u)	6,72	±	0,13 (8)	7,52	±	0,24 (9)	6,70	±	0,04 (9)	7,70	±	0,23 (9)	8,05	±	0,08 (8)	7,43	±	0,09 (8)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	1138	±	77 (7)	63	±	25 (9)	1459	±	53 (9)	57	±	7 (10)	119	±	12 (7)	38	±	6 (8)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	213	±	55 (7)	1383	±	98 (9)	287	±	35 (9)	1819	±	36 (9)	1472	±	20 (7)	1683	±	34 (7)
ST	(mg.L ⁻¹)	3385	±	130 (3)	2365	±	66 (3)	4253	±	83 (3)	2793	±	304 (3)	2764	±	67 (5)	2361	±	193 (5)
SDT	(mg.L ⁻¹)	3303	—	—	2317	—	—	4143	—	—	2739	—	—	2716	—	—	2323	—	—
SDV	(mg.L ⁻¹)	1410	—	—	541	—	—	1557	—	—	433	—	—	720	—	—	426	—	—
M _{SVT}	(g)	44,4	—	—	—	—	—	58,6	—	—	—	—	—	42,5	—	—	—	—	—
C _X	(g.L ⁻¹)	14,8	—	—	—	—	—	19,5	—	—	—	—	—	14,2	—	—	—	—	—
C _X '	(g.gsuporte ⁻¹)	0,876	—	—	—	—	—	0,945	—	—	—	—	—	0,797	—	—	—	—	—
V _{CH4}	(mL-CNTPCH ₄ .ciclo ⁻¹)	—	—	—	627	—	—	—	—	—	911	—	—	—	—	—	1424	—	—
COVA ₅	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,01	—	—	—	—	—	4,12	—	—	—	—	—	5,16	—	—	—	—	—
COVR ₅	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	2,72	—	—	—	—	—	3,74	—	—	—	—	—	5,03	—	—
COEA ₅	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,20	—	—	—	—	—	0,21	—	—	—	—	—	0,36	—	—	—	—	—
COER ₅	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,18	—	—	—	—	—	0,19	—	—	—	—	—	0,35	—	—
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—	—	—	84,0	—	—	—	—	—	122	—	—	—	—	—	191	—	—
X _{CH4}	(%)	—	—	—	76	—	—	—	—	—	76	—	—	—	—	—	79	—	—
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—	—	—	10,3	—	—	—	—	—	10,9	—	—	—	—	—	12,6	—	—
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	28,0	—	—	—	—	—	40,7	—	—	—	—	—	63,5	—	—
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,89	—	—	—	—	—	2,08	—	—	—	—	—	4,48	—	—

Tabela 5.14 – Valores médios e desvios dos principais parâmetros monitorados e indicadores para as Condições 06, 07 e 08

		CONDIÇÃO 06						CONDIÇÃO 07						CONDIÇÃO 08											
Parâmetro		Afluente			Efluente			Afluente			Efluente			Afluente			Efluente								
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	6230	±	185	(5)	191	±	29	(6)	8071	±	44	(10)	254	±	31	(10)	10020	±	130	(7)	261	±	35	(9)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—		—		154	±	30	(6)	—		—		224	±	29	(10)	—		—		235	±	40	(9)
ε _{ST}	(%)	—		—		97	±	0,5	(6)	—		—		97	±	0,4	(10)	—		—		97	±	0,4	(9)
ε _{SF}	(%)	—		—		98	±	0,5	(6)	—		—		97	±	0,4	(10)	—		—		98	±	0,4	(9)
pH	(u)	8,03	±	0,10	(7)	7,62	±	0,15	(8)	8,18	±	0,10	(11)	7,69	±	0,16	(12)	8,05	±	0,09	(10)	7,72	±	0,19	(10)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	166	±	18	(6)	66	±	7	(7)	276	±	92	(11)	82	±	23	(12)	417	±	54	(9)	73	±	22	(9)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1744	±	91	(7)	1982	±	38	(8)	2100	±	106	(11)	2511	±	221	(12)	2867	±	162	(10)	3383	±	116	(10)
ST	(mg.L ⁻¹)	3547	±	117	(4)	2994	±	192	(4)	4424	±	474	(5)	4138	±	364	(5)	6548	±	762	(5)	4958	±	162	(5)
SDT	(mg.L ⁻¹)	3480		—		2958		—		4369		—		4100		—		6482		—		4897		—	
SDV	(mg.L ⁻¹)	1020		—		630		—		1316		—		969		—		2240		—		1150		—	
M _{SVT}	(g)	54,9		—		—		—		50,4		—		—		—		64,7		—		—		—	
C _X	(g.L ⁻¹)	18,3		—		—		—		16,8		—		—		—		21,6		—		—		—	
C _X '	(g.gsuporte ⁻¹)	1,21		—		—		—		1,16		—		—		—		1,72		—		—		—	
V _{CH4}	(mL-CNTPCH ₄ .ciclo ⁻¹)	—		—		1815		—		—		—		2403		—		—		—		2767		—	
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	6,19		—		—		—		8,18		—		—		—		10,07		—		—		—	
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—		6,04		—		—		—		7,96		—		—		—		9,83		—	
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,34		—		—		—		0,49		—		—		—		0,47		—		—		—	
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—		0,33		—		—		—		0,47		—		—		—		0,46		—	
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—		—		243		—		—		—		322		—		—		—		370		—	
X _{CH4}	(%)	—		—		78		—		—		—		79		—		—		—		78		—	
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—		—		13,4		—		—		—		13,5		—		—		—		12,6		—	
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—		—		81,0		—		—		—		107,2		—		—		—		123,4		—	
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		—		4,42		—		—		—		6,38		—		—		—		5,72		—

Figura 5.149 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante todas as condições experimentais

Figura 5.150 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante todas as condições experimentais

Na Figura 5.151 é apresentada a evolução dos ácidos voláteis totais (AVT) afluentes e efluentes durante todas as condições experimentais, bem como dos valores de alcalinidade a bicarbonato (AB). Nota-se um aumento gradual na concentração afluente desses ácidos e na alcalinidade do sistema até a condição 04. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da quantidade de vinhaça e de bicarbonato adicionada ao meio de alimentação.

Em todas as condições em batelada as concentrações de AVT no afluente foram reduzidas após o tratamento, sendo que mesmo uma grande variação na concentração afluente dos AVT (cerca de $1500 \text{ mgHAc.L}^{-1}$), na transição da condição 04 para a 05, não resultou em mudanças significativas na concentração efluente.

Essa variação foi devida ao uso de parte da vinhaça que foi refrigerada a 4°C . Por não ter sofrido degradação nos frascos de armazenamento, apresentou, assim, valores de AVT mais baixos que a vinhaça não refrigerada. Apesar do modo de armazenamento da vinhaça in natura, o processo mostrou-se estável. Para estudos em nível de laboratório, esse é um resultado importante, porque é um indicativo da robustez do sistema.

Na Figura 5.152, apresentam-se os volumes de biogás durante um ciclo produzidos em todas as condições experimentais. Nota-se uma relação desse parâmetro com a carga orgânica, pois o aumento gradual da carga ocorreu concomitantemente ao aumento gradual do volume de gás gerado por ciclo. Esse resultado pode ser explicado pelo aumento da matéria orgânica (na forma de DQO) alimentada, pois, dessa forma, maior quantidade de matéria orgânica possível de ser convertida em biogás foi alimentada ao reator. Somam-se a isso as condições ambientais favoráveis à estabilidade do processo. De acordo com a Tabela 5.12, Tabela 5.13 e Tabela 5.14, os volumes máximo, médio e mínimo de CH_4 produzido foram, respectivamente, de 2767, 1169 e $107 \text{ mL-CNTPCH}_4.\text{ciclo}^{-1}$.

Figura 5.151 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) durante todas as condições experimentais

Figura 5.152 – Monitoramento dos volumes de biogás produzidos durante todas as condições experimentais

Na Tabela 5.15, são apresentados os indicadores de produtividade para cada condição experimental estudada.

Tabela 5.15 – Indicadores de produtividade para todas as condições experimentais

		CP	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
COVA ₅	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,1	1,1	2,1	3,0	4,1	5,2	6,2	8,2	10,1
X _{CH4}	(%)	57	67	76	76	76	79	78	79	78
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	5,2	4,9	8,2	10,3	10,9	12,6	13,4	13,5	12,6
Y _{V-CH4/DQO}	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	116	109	184	230	244	283	301	302	281
Y _E /Y _T (m)	(%)	33	31	52	66	70	81	86	86	80
Y _E /Y _T (v)	(%)	33	31	53	66	70	81	86	86	80
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	5,1	4,8	15,7	28,0	40,7	63,5	81,0	107,2	123,4
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3	0,3	1,1	1,9	2,1	4,5	4,4	6,4	5,7
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	114	107	352	627	911	1424	1815	2403	2767
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	7,0	7,7	25,7	42,3	46,6	100,4	99,2	143,0	128,3

Obs.: O sombreamento indica a proporção entre as magnitudes dos parâmetros numa mesma linha. Y_E/Y_T é a relação do rendimento experimental molar (m) e volumétrico (v) com o teórico de 15,63 mmolCH₄.gDQO⁻¹ ou de 350mLCH₄-CNTP.gDQO⁻¹.

Considerando-se apenas as condições 01 a 08, nas quais foi utilizada a vinhaça como água residuária, percebe-se uma tendência geral de aumento dos indicadores com o aumento da carga aplicada.

Na condição 07 ocorreram os melhores resultados. O gás metano constituía 79% do biogás gerado, em contraste com a condição 01, na qual se verificou uma percentagem de 67% e com a condição 08, de 78%. O indicador de rendimento Y_{M-CH4/DQO} molar, aponta que, de modo geral, um número cada vez maior de moléculas de CH₄ foi gerado a partir da mesma quantidade de matéria orgânica consumida, isto é, o sistema tornou-se mais eficiente com o aumento da carga de 1,1 até 8,2 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ ou, de outro modo, pode-se concluir que as baixas cargas reduziram a eficiência da conversão de DQO em metano.

A Figura 5.153 representa a evolução do indicador Y_{M-CH4/DQO} em cada condição. Percebe-se uma tendência de os valores de rendimento crescerem até 6,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ a uma velocidade cada vez menor, o que significa que, embora a eficiência de conversão de DQO consumida em metano tenha aumentado a cada condição, esse aumento foi gradativamente menor e tende a um valor máximo. A partir desse máximo, o rendimento caiu com o aumento da carga até 10,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹.

Utilizando a equação matemática empírica ajustada aos dados da Figura 5.153, encontramos que o rendimento máximo foi de $13,76 \text{ mmolCH}_4.\text{gDQO}^{-1}$, correspondente a uma COVA_s de $7,50 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, perfazendo 88% do rendimento teórico.

Figura 5.153 – Evolução do indicador de rendimento da produção de metano com a carga aplicada

Com relação ao indicador de produtividade PrM em todas as condições, conclui-se que, com o aumento da carga orgânica, mais moléculas de metano foram geradas pelo mesmo volume de meio reacional. O máximo valor molar atingido foi de $123,4 \text{ molCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, sendo em volume de $2767 \text{ mL-CNTPCH}_4.\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$. O indicador de produtividade PrME, por sua vez, mostra que a mesma quantidade de microrganismos, em termos de sólidos voláteis totais, produziu cada vez mais moléculas de metano com o aumento da carga orgânica. O máximo valor molar atingido foi de $6,38 \text{ molCH}_4.\text{kgSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$, sendo em volume de $143,0 \text{ mL-CNTPCH}_4.\text{gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

A Figura 5.154 representa a evolução do indicador PrM em cada condição. Percebe-se uma tendência de os valores de produtividade crescerem até $6,0 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ a uma velocidade aproximadamente constante. A partir desse valor, o crescimento diminui e chega a um patamar de $123,4 \text{ molCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ em $10,0 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Utilizando a equação matemática empírica ajustada aos dados da Figura 5.154, encontra-se que a produtividade máxima seria de $124,0 \text{ molCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, correspondente a uma COVA_s de

10,59 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Apesar de ser uma extrapolação dos dados, esse resultado serve de indicativo, considerando o comportamento do reator durante todas as condições experimentais, de que a sua produção pode ter chegado a um limite máximo.

Figura 5.154 – Evolução do indicador produtividade molar de metano

Tendo em vista os resultados de produtividade, pode-se dizer que o aumento da carga resultou em aumento do número de mols de metano produzidos. Porém, se o rendimento por carga consumida for analisado, percebe-se que, a partir de 7,50 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, a conversão de matéria orgânica a metano se reduziu.

São dois os fatores que provocam o aumento da produtividade com o aumento da carga, sendo as condições ambientais adequadas: o simples fato de que o aumento da carga corresponde ao aumento do número de moléculas que podem ser convertidas em metano e a melhora do consumo do substrato por parte dos microrganismos. Se, para cargas maiores que as experimentadas, o rendimento continuar se reduzindo, então a produção de metano deverá também ser menor, pois o aumento da concentração de substrato não será suficiente para manter a elevação na produtividade.

5.12.2 Perfis ao longo do ciclo e ajuste dos modelos

Na Tabela 5.16 são apresentados os parâmetros cinéticos ajustados para cada condição experimental. Os parâmetros “específicos” são os parâmetros “não específicos” divididos pela concentração de biomassa C_x . Os parâmetros “específicos” tem nomenclatura k'_{ij} , enquanto os “parâmetros não específicos” são representados como k_{ij} , sendo “i” igual a 1 ou 2 e “j” igual a “S”, “AVT” ou “M”. Deve-se notar que os parâmetros não são “intrínsecos”, mas “aparentes”, pois não contemplam os fenômenos de transferência de massa.

Tabela 5.16 – Parâmetros cinéticos aparentes do modelo para o consumo de matéria orgânica (k_{1s}), produção de AVT (k_{1avt}), consumo de AVT (k_{2avt}) e produção de metano (k_{2m}) para a Condição CP até a Condição 08.

	CP	C01	C02	C03	C04	C05	C06	C07	C08
E.A.	B	B	B	B	B	B	B	B	B
C_{STafl}	1070	1094	2055	3041	4132	5141	6230	8071	10020
C_{SF}	67,8	109	167	286	384	129	154	224	235
AVT_{afl}	34,0	392	763	1140	1460	119	166	276	417
AVT_{efl}	20,4	25,0	32,9	62,7	57,1	38,3	66,2	81,9	73,2
SVT_{afl}	1145	831	1274	1465	1647	755	1071	1341	2273
SVT_{efl}	281	369	633	575	464	453	649	982	1176
C_{S0}	402	438	797	1205	1633	1800	2473	2839	3496
C_{AVT0}	20,0	118	276	422	525	65	99	147	188
C_{SR}	85,0	109	167	270	370	121	155	216	197
C_{AVTR}	17,5	23,0	32,0	50,0	55,0	42,0	63,0	72,0	63,0
C_x	16,3	13,8	13,7	14,8	19,5	14,2	18,3	16,8	21,6
k_{1s}	0,499	0,784	0,387	0,548	0,560	0,617	0,482	0,477	0,816
k_{1avt}	0,645	0,831	1,007	1,852	1,177	0,977	0,808	0,675	0,934
k_{2avt}	1,748	1,450	2,108	4,028	2,102	1,728	1,273	1,182	1,261
k_{2m}	0,483	0,316	0,374	0,612	0,551	0,858	0,614	0,725	0,830
k'_{1s}	0,031	0,057	0,028	0,037	0,029	0,044	0,026	0,028	0,038
k'_{1avt}	0,039	0,060	0,073	0,125	0,060	0,069	0,044	0,040	0,043
k'_{2avt}	0,107	0,105	0,154	0,272	0,108	0,122	0,070	0,070	0,058
k'_{2m}	0,030	0,023	0,027	0,041	0,028	0,060	0,034	0,043	0,038

Obs.: Concentrações de matéria orgânica, biomassa e sólidos em $mg.L^{-1}$, AVT em $mgHAc.L^{-1}$, parâmetros cinéticos não específicos em h^{-1} , parâmetros cinéticos específicos em $mg^{-1}.L.h^{-1}$ e estratégia de alimentação (E.A.) em batelada (B).

Na Figura 5.155 apresentam-se os gráficos dos parâmetros cinéticos aparentes para cada condição experimental. Os marcadores vazios e circulares relacionam-se ao experimento com melaço e sacarose na etapa de adaptação. Em geral, percebe-se uma tendência semelhante tanto para os parâmetros cinéticos específicos com para os parâmetros não específicos, o que indica que as mudanças de condições ambientais afetaram de forma semelhante os indivíduos e a população microbiana.

Figura 5.155 – Parâmetros cinéticos do modelo para o consumo de matéria orgânica (k_{1s}), produção de AVT (k_{1avt}), consumo de AVT (k_{2avt}) e produção de metano (k_{2m}), bem como a evolução da concentração média de AVT entre as condições experimentais

Os parâmetros k_{1s} e k'_{1s} definem a velocidade de consumo de DQO em dado ponto do perfil de consumo de matéria orgânica. Comparando-se diferentes ensaios, quanto maiores esses parâmetros, maior a velocidade de consumo para dada concentração C_s . Pela análise de k_{1s} e k'_{1s} apresentados na Figura 5.155, percebe-se que a velocidade de consumo do substrato aumentou quando foi usada a vinhaça em vez do substrato de melaço e sacarose (transição entre CP e C01). Com relação aos ensaios C01 a C08, o aumento da carga levou à redução na velocidade de consumo da matéria orgânica na transição da Condição 01 para a Condição 02. Em seguida, considerando k_{1s} , observa-se uma tendência de aumento com o contínuo incremento de carga orgânica (Condições 02 a 08), enquanto que, para k'_{1s} , a tendência é de redução da velocidade.

Os parâmetros k_{2m} e k'_{2m} definem a velocidade de produção ou o número de moléculas de metano produzidas por unidade de tempo em dado ponto do perfil dos AVT. Para diferentes ensaios, quanto maiores esses parâmetros, maior a quantidade produzida de metano para uma dada concentração de AVT. Sendo assim, pela análise do gráfico, a transição da Condição Preliminar para a Condição 01 não levou a uma redução significativa na velocidade de produção de metano, indicando que a introdução da vinhaça como substrato teve como efeito condições ambientais menos favoráveis aos microrganismos metanogênicos, porém estes não foram afetados significativamente. Para as condições seguintes, os parâmetros cinéticos k_{2m} e k'_{2m} , de modo geral, apresentaram tendência de aumento com a carga. Porém, nas cargas mais altas (Condições 05 a 08), os parâmetros não apresentam tendência clara, indicando um possível patamar máximo.

Pode-se observar essa mesma tendência no indicador de produtividade molar de metano (PrM) (ver Tabela 5.15). O aumento da produtividade molar desse gás, isto é, o aumento do número de moléculas produzidas diariamente dividido pelo volume de meio líquido do reator, é reflexo do aumento da velocidade média de produção de metano ($C_{mméd}'$) da Condição 01 a 08.

Considerando a equação cinética da velocidade de produção de metano em um ciclo, $r_m = k_{2m}(C_{AVT} - C_{AVTR})$, o aumento dessa velocidade entre as condições experimentais foi devido tanto ao aumento da concentração média dos AVT em um ciclo, pelo aumento da concentração do substrato, quanto pela melhora na produção de moléculas de metano por parte dos microrganismos, isto é, pelo aumento da constante cinética k_{2m} (ou k'_{2m}).

Os parâmetros k_{1AVT} (ou k'_{1AVT}) e k_{2AVT} (ou k'_{2AVT}) definem, respectivamente, a velocidade de produção e de consumo de AVT em cada ponto dos perfis de AVT e de C_S . Pela equação cinética da velocidade de produção ou consumo de AVT [$r_{AVT}' = k_{1AVT}(C_S - C_{SR}) - k_{2AVT}(C_{AVT} - C_{AVTR})$], observa-se que a força produtora é devida à constante k_{1AVT} e à concentração C_S , enquanto a força consumidora é devida à constante k_{2AVT} e à concentração C_{AVT} .

Pela Figura 5.156, constata-se que a constante k'_{2AVT} manteve-se sempre acima de k'_{1AVT} , privilegiando, então, o consumo dos ácidos. O mesmo pode ser dito dos

parâmetros não específicos. Além disso, percebe-se que o aumento da carga causou a redução de k'_{2AVT} com relação à k'_{1AVT} , de modo que, na Condição 08, os valores das constantes cinéticas tornaram-se muito próximos ($k'_{1AVT} = 0,0433 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ e $k'_{2AVT} = 0,0585 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$). Assim, se mantida essa tendência para cargas maiores que as estudadas variando a concentração afluenta, a força consumidora poderá eventualmente ser superada pela produtora, levando ao colapso do processo por acúmulo de ácidos.

Figura 5.156 – Relação entre os parâmetros cinéticos específicos do modelo para produção e consumo de AVT (k'_{1avt} e k'_{2avt})

Esses resultados são coerentes com os indicadores de produtividade e de rendimento de metano, apresentados na Tabela 5.15, pois também corroboram com o fato de que houve melhora no processo de degradação com o aumento da carga (unicamente pelo aumento da concentração) e com a tese de que o processo tenha chegado a um limite máximo de conversão.

5.13 Comparação entre as condições 08, 09 e 10: variação da estratégia de alimentação e temperatura

5.13.1 Monitoramento

Na Tabela 5.17, apresentam-se os valores médios e desvios dos principais parâmetros monitorados nas condições 08 (batelada – 30°C), 09 (batelada alimentada – 30°C) e 10 (batelada – 45°C). Os valores da tabela são apenas aqueles referentes ao

período de tempo em que os dados de produção de biogás foram mais representativos, isto é, não apresentaram coeficiente de variação (desvio padrão dividido pela média) superior a 20%. Nas figuras, são apresentados todos os pontos do monitoramento.

Na Figura 5.157 é apresentada a evolução das concentrações de matéria orgânica afluente e efluente; e na Figura 5.158 as eficiências de remoção atingidas pelo reator nas condições 08, 09 e 10. Pelas figuras observa-se que houve consumo da matéria orgânica afluente ao reator, que se manteve em torno de 10000 mgDQO.L⁻¹. A concentração efluente, na mudança da estratégia de alimentação para batelada alimentada, aumentou, fato também observado na condição 10, com batelada e aumento da temperatura.

Figura 5.157 – Monitoramento da concentração de matéria orgânica na forma de DQO durante as condições 08, 09 e 10

Figura 5.158 – Eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO durante as condições 08, 09 e 10

Pela Figura 5.158, nota-se que, tanto em batelada alimentada quanto com o aumento da temperatura, ocorreu queda na eficiência com relação à condição 08 (batelada – 30°C). Pela Tabela 5.17, verifica-se que, nos períodos de estabilidade da geração de biogás, as eficiências de remoção para amostras filtradas reduziram de 98% para 90% da condição em batelada para a condição em batelada alimentada, alcançando o mínimo de 48% à temperatura de 45°C.

Tabela 5.17 – Valores médios e desvios dos principais parâmetros monitorados e indicadores nas condições 08, 09 e 10

		CONDIÇÃO 08						CONDIÇÃO 09						CONDIÇÃO 10					
Parâmetro		Afluentes			Efluentes			Afluentes			Efluentes			Afluentes			Efluentes		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	10020	±	130 (7)	261	±	35 (9)	9922	±	297 (8)	1150	±	449 (8)	9604	±	433 (6)	5204	±	460 (6)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	—	—	235	±	40 (9)	—	—	—	1025	±	412 (8)	—	—	—	5036	±	512 (7)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	97	±	0,4 (9)	—	—	—	88	±	4,5 (8)	—	—	—	46	±	4,8 (6)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	98	±	0,4 (9)	—	—	—	90	±	4,2 (8)	—	—	—	48	±	5,3 (7)
pH	(u)	8,05	±	0,09 (10)	7,72	±	0,19 (10)	7,18	±	0,10 (8)	7,85	±	0,14 (9)	6,97	±	0,24 (6)	7,64	±	0,21 (8)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	417	±	54 (9)	73	±	22 (9)	2154	±	377 (8)	616	±	391 (9)	2516	±	255 (6)	2591	±	339 (8)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2867	±	162 (10)	3383	±	116 (10)	1657	±	256 (8)	4055	±	1024 (9)	1400	±	162 (6)	2367	±	830 (8)
ST	(mg.L ⁻¹)	6548	±	762 (5)	4958	±	162 (5)	12341	±	471 (4)	7532	±	1222 (4)	12067	±	1670 (2)	9809	±	677 (2)
SDT	(mg.L ⁻¹)	6482	—	—	4897	—	—	11926	—	—	7331	—	—	11639	—	—	9641	—	—
SDV	(mg.L ⁻¹)	2240	—	—	1150	—	—	5510	—	—	1693	—	—	5171	—	—	3271	—	—
M _{SVT}	(g)	64,7	—	—	—	—	—	82,1	—	—	—	—	—	61,3	—	—	—	—	—
C _X	(g.L ⁻¹)	21,6	—	—	—	—	—	27,4	—	—	—	—	—	20,4	—	—	—	—	—
C _X ⁱ	(g.gsuporte ⁻¹)	1,72	—	—	—	—	—	1,86	—	—	—	—	—	1,2	—	—	—	—	—
V _{CH4}	(mL-CNTPCH ₄ .ciclo ⁻¹)	—	—	—	2767	—	—	—	—	—	2297	—	—	—	—	—	785	—	—
COVA _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	10,07	—	—	—	—	—	9,67	—	—	—	—	—	10,31	—	—	—	—	—
COVR _S	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	9,83	—	—	—	—	—	8,67	—	—	—	—	—	4,90	—	—
COEA _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,47	—	—	—	—	—	0,35	—	—	—	—	—	0,50	—	—	—	—	—
COER _S	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,46	—	—	—	—	—	0,32	—	—	—	—	—	0,24	—	—
n _{CH4}	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)	—	—	—	370	—	—	—	—	—	307	—	—	—	—	—	105	—	—
X _{CH4}	(%)	—	—	—	78	—	—	—	—	—	73	—	—	—	—	—	65	—	—
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	—	—	—	12,6	—	—	—	—	—	11,8	—	—	—	—	—	7,1	—	—
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	123,4	—	—	—	—	—	102,5	—	—	—	—	—	35,0	—	—
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	5,72	—	—	—	—	—	3,74	—	—	—	—	—	1,72	—	—

De acordo com os dados da Tabela 5.17, o pH médio em cada condição experimental esteve na faixa neutra. Já os valores de AVT no efluente aumentaram de 73 mgHAc.L⁻¹ para 616 mgHAc.L⁻¹, da condição 08 para a 09, e para 2591 mgHAc.L⁻¹, da condição 08 para a 10. Enquanto a mudança na estratégia de alimentação acarretou em aumento da alcalinidade, o aumento da temperatura teve alcalinidade a bicarbonato menor do que o ensaio a 30°C.

Na Figura 5.159 é apresentada a evolução dos AVT afluentes e efluentes, bem como dos valores de alcalinidade a bicarbonato. Nota-se que, para a condição 09 (batelada alimentada), os AVT no efluente se reduziram do início até o final da condição, concomitantemente ao aumento na alcalinidade. Esse comportamento mostra que o processo se desestabilizou com a mudança na estratégia de alimentação, de modo que o aumento de ácidos promoveu o consumo da alcalinidade. Porém, o sistema recuperou a estabilidade até o final da condição experimental. Para a condição 10, os AVT aumentaram até um patamar no fim da condição, indicando que o aumento da temperatura dificultou a conversão dos AVT, causando seu acúmulo no meio. Apesar disso, a alcalinidade manteve-se por volta de 2367 mgCaCO₃.L⁻¹, sendo suficiente para manter a capacidade tampão do meio e a estabilidade do processo. Nota-se também, que nessa condição os ácidos no efluente superaram os ácidos no afluente.

Figura 5.159 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais (AVT) no afluente e no efluente, bem como da alcalinidade a bicarbonato (AB) durante as condições 08, 09 e 10

Na Figura 5.160, apresentam-se os volumes de biogás de fim de ciclo produzidos nas condições em análise. Nota-se uma redução nesse parâmetro com as mudanças na estratégia de alimentação e na temperatura. Para a primeira, os volumes são semelhantes aos da condição 08, em batelada, enquanto que, para o segundo, os volumes reduzem bastante, comparativamente.

Figura 5.160 – Monitoramento do volume de biogás produzido no fim de ciclo durante as condições 08, 09 e 10

Para a mudança na estratégia de alimentação, cabe, então, determinar se os volumes de metano gerados em cada condição diferem estatisticamente. Para tanto, realizou-se a análise de variância (ANOVA) dos dados mais representativos monitorados nas condições 08 e 09.

Dois níveis de estratégia de alimentação (batelada e batelada alimentada) foram avaliados com respeito à produção volumétrica de metano no fim do ciclo. Para cada nível do fator, os outros fatores que influenciam o processo (temperatura, tempo de reação, carga orgânica, rotação do impelidor, etc) foram mantidos em um padrão o mais homogêneo possível de variabilidade. No experimento, foram consideradas seis replicações.

Na Tabela 5.18, apresentam-se os dados de volume de metano para ambas as condições, enquanto que, na Figura 5.161, apresenta-se o gráfico de pontos desses dados.

Tabela 5.18 – Dados de volume de metano por ciclo das condições 08 e 09

Nível	Condição experimental	Estratégia de alimentação	Volume de metano no fim do ciclo (mLCH ₄ -CNTP.Ciclo ⁻¹)						Médias
1	C08	B	2871	3052	2685	2526	2756	3047	2823
2	C09	BA	2419	2152	2333	2617	2277	2429	2371
Média geral									2597

Figura 5.161 – Pontos e respectivas médias para os dados de volume de metano no fim do ciclo das condições 08 e 09

Pelo teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov, com 1% e 5% de confiança, conclui-se que os dados de volume de fim de ciclo para ambas as condições seguem a distribuição normal. Assim, foi possível montar a tabela ANOVA, apresentada na Tabela 5.19, considerando a hipótese nula de que as médias dos dados são iguais.

Tabela 5.19 – ANOVA para os dados volumétricos de metano para as condições 08 e 09

	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Estat. F	P-valor
Estratégia de alimentação	1	612288,7415	612288,7415	17,96255074	0,0017
Resíduos	10	340869,596	34086,9596		

Obs: G.L. = grau de liberdade

A partir da Tabela 5.19, como o p-valor é próximo de zero, rejeita-se a hipótese nula e conclui-se que, a qualquer nível de significância, os dados de volume de biogás no fim do ciclo em batelada alimentada diferem estatisticamente dos dados em batelada.

Constatou-se pela análise comparada da Condição Preliminar a Condição 08, que nessa última, o processo de degradação atingiu provavelmente um limite máximo para produção de metano, mas já estava abaixo do máximo em termos de rendimento entre metano produzido e matéria orgânica consumida. A transição para batelada alimentada, na condição 09, não foi suficiente para que ocorresse aumento no rendimento e na produção do biogás, possivelmente por ter sido realizada em condições ambientais próximas do limite máximo do processo.

Além da redução no volume de biogás gerado com a mudança na estratégia de alimentação, ocorreu uma grande diminuição desse parâmetro quando a temperatura foi aumentada de 30°C pra 45°C (condição 08 para 10), mantendo-se o processo em batelada. Essa redução se deu possivelmente pela perda de biomassa durante a condição 10. Na Figura 5.162 observa-se um aumento na concentração de sólidos voláteis totais no efluente, o que é indicativo do aumento da concentração de microrganismos na saída do reator. Nos períodos mais estáveis essa concentração também tornou-se estável.

Figura 5.162 – Monitoramento dos sólidos voláteis totais no efluente da condição 10

A perda de biomassa também foi percebida visualmente, quando um volume de 50 mL de efluente foi filtrado em alguns dias de operação (Figura 5.163). A aparência

preto/acinzentada do material filtrado indica a perda da biomassa imobilizada no suporte inerte, sendo diferente da aparência do afluente filtrado, de tonalidade marrom.

Figura 5.163 – Aparência dos filtrados de amostras do afluente, do efluente de 1 dia de operação e do efluente de 7 dias de operação na condição 10

Outro fator a ser considerado é a concentração de ácido propiônico durante a Condição 10, a 45°C (Figura 5.145 – monitoramento), pois houve predominância desse ácido em relação ao ácido acético. Desse modo, é possível que os microrganismos acetogênicos tenham sido inibidos pela temperatura, não ocorrendo, portanto, a conversão do propiônico em acético, o que indica o comprometimento da rota principal da degradação anaeróbia.

Na Tabela 5.20, são apresentados os indicadores de produtividade para as condições em análise. Pelos dados da tabela, percebe-se clara tendência de redução dos indicadores com a mudança na estratégia de alimentação e o aumento na temperatura, resultados que corroboram as diferenças já apresentadas.

Na condição 08, o gás metano constituía 78% do biogás gerado, em contraste com a condição 09, na qual se verificou uma percentagem de 73%, e com a condição 10, de 65%. O indicador de rendimento $Y_{M-CH_4/DQO}$ molar aponta que um número menor de moléculas de CH_4 foi gerado a partir da mesma quantidade de matéria orgânica consumida, isto é, o sistema tornou-se menos eficiente com a mudança para batelada alimentada e para a temperatura de 45°C.

Tabela 5.20 – Indicadores de produtividade para as condições 08, 09 e 10

		C8	C9	C10
COVAs	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	10,1	9,7	10,3
X _{CH4}	(%)	78	73	65
Y _{M-CH4/DQO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	12,6	11,8	7,1
Y _{V-CH4/DQO}	(mL-CNTPCH ₄ .gDQO ⁻¹)	281	265	160
Y _E /Y _T (m)	(%)	80	76	46
Y _E /Y _T (v)	(%)	80	76	46
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	123,4	102,5	35,0
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	5,7	3,7	1,7
PrV	(mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	2767	2297	785
PrVE	(mL-CNTPCH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	128,3	83,9	38,4

Obs.: O sombreamento indica a proporção entre as magnitudes dos parâmetros numa mesma linha; Y_E/Y_T é a relação entre o rendimento experimental e o teórico de 15,63mmolCH₄.gDQO⁻¹ ou de 350mLCH₄-CNTP.gDQO⁻¹.

A Figura 5.164 representa o valor do indicador Y_{M-CH4/DQO} nas condições em análise, acrescentando-se a melhor condição estudada, a condição 07 (batelada – 30°C, COVAs = 8,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹), em comparação com o rendimento teórico máximo de 15,625 mmolCH₄ por grama de DQO consumida. Em relação ao máximo teórico, os rendimentos das condições 07, 08, 09 e 10 foram de, respectivamente, 86%, 80%, 76% e 46%.

Figura 5.164 – Fator de rendimento entre metano produzido e matéria orgânica consumida para as condições 07, 08, 09 e 10 em comparação com o rendimento máximo teórico

Com relação ao indicador de produtividade PrM nas condições 08, 09 e 10, pode-se inferir que, com a mudança na estratégia de alimentação para batelada alimentada e na temperatura para 45°C, menos moléculas de metano foram geradas pelo mesmo volume de meio reacional (Figura 5.165). O máximo valor molar atingido foi de 123,4 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ (batelada), sendo em volume de 2767 mL-CNTPCH₄.L⁻¹.d⁻¹, em comparação com 102,5 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ (batelada alimentada), sendo em volume 2296,9 mL-CNTPCH₄.L⁻¹.d⁻¹. Para a condição 10 (batelada – 45°C), atingiu-se apenas 35,0 molCH₄.m⁻³.d⁻¹, sendo em volume de 785 mL-CNTPCH₄.L⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.165 – Produtividade de metano para as condições 08, 09 e 10

O indicador de produtividade PrME, por sua vez, mostra que a mesma quantidade de microrganismos, em termos de sólidos voláteis totais, produziu menos moléculas de metano com a variação na estratégia de alimentação e na temperatura. O máximo valor molar atingido foi de 5,7 molCH₄.kgSVT⁻¹.d⁻¹ (batelada), sendo em volume de 128,3 mL-CNTPCH₄.gSVT⁻¹.d⁻¹, em comparação com 3,7 molCH₄.kgSVT⁻¹.d⁻¹ (batelada alimentada), sendo em volume de 83,9 mL-CNTPCH₄.gSVT⁻¹.d⁻¹. Para a condição 10 (batelada – 45°C), atingiu-se apenas 1,7 molCH₄.kgSVT⁻¹.d⁻¹ e em volume 38,4 mL-CNTPCH₄.gSVT⁻¹.d⁻¹.

5.13.2 Perfis ao longo do ciclo e ajuste dos modelos

A análise dos dados para as condições 08, 09 e 10 terá prosseguimento pela observação dos perfis de concentração de matéria orgânica, ácidos voláteis totais e metano, bem como pela interpretação dos parâmetros cinéticos relacionados.

Os parâmetros cinéticos ajustados para as condições 08, 09 e 10 são apresentados na Tabela 5.21. Deve-se notar que os parâmetros não são intrínsecos, mas aparentes, pois não contemplam os fenômenos de transferência de massa.

Pela análise de k_{1s} e k'_{1s} , da Tabela 5.21, percebe-se que a velocidade de consumo do substrato se reduziu quando foi utilizada a batelada alimentada e também quando se aumentou a temperatura (transição entre as condições 08 e 09; e 08 e 10).

Com relação aos parâmetros k_{2m} e k'_{2m} , a mudança na estratégia de alimentação promoveu o aumento na velocidade de produção de metano, sendo os valores dos parâmetros cinéticos para a Condição 09 semelhantes aos da Condição 08, em batelada. Já a mudança na temperatura ocasionou a redução na velocidade de produção de metano.

Os parâmetros k_{1AVT} (ou k'_{1AVT}) e k_{2AVT} (ou k'_{2AVT}) definem, respectivamente, a velocidade de produção e de consumo de AVT em cada ponto dos perfis de AVT e de C_s . Pela equação cinética da variação dos AVT para batelada alimentada [$C_{AVT}' = (F/V)(C_{AVTf} - C_{AVT}) + k_{1AVT}(C_s - C_{SR}) - k_{2AVT}(C_{AVT} - C_{AVTR})$], observa-se que a força acumuladora é devida à constante k_{1AVT} , à concentração C_s e aos AVT que entram pela alimentação, enquanto a força consumidora é devida à constante k_{2AVT} e à concentração C_{AVT} . Para batelada alimentada, como k_{2AVT} (ou k'_{2AVT}) foi maior que k_{1AVT} (ou k'_{1AVT}), os microrganismos conseguiram consumir mais AVT do que o produzido. Assim, o acúmulo de AVT observado nos gráficos é indicativo de que os microrganismos não conseguiram consumir os ácidos em velocidade maior ou igual à sua velocidade de entrada no reator.

Tabela 5.21 – Parâmetros cinéticos aparentes do modelo para o consumo de matéria orgânica (k_{1s}), produção de AVT (k_{1avt}), consumo de AVT (k_{2avt}) e produção de metano (k_{2m}) para as condições 08, 09 e 10

	C08	C09	C10
E.A.	B	BA	B
C_{STafl}	10020	9922	9604
C_{SF}	234,6	1025	5036
AVT_{afl}	417,0	2154	2516
AVT_{efl}	73,2	615,5	2591
SVT_{afl}	2273	5836	5504
SVT_{efl}	1176	1810	3420
C_{Sf}	-	10251	-
C_{S0}	3496	1559	6559
C_{AVTf}	-	2026	-
C_{AVT0}	187,8	375	2500
C_{SR}	196,8	1400	4700
C_{AVTR}	63,0	250,0	2300,0
C_x	21,6	27,4	20,4
k_{1s}	0,816	0,693	0,245
k_{1avt}	0,934	8,803	0,162
k_{2avt}	1,261	16,497	0,556
k_{2m}	0,830	0,860	0,391
k'_{1s}	0,038	0,025	0,012
k'_{1avt}	0,043	0,322	0,008
k'_{2avt}	0,058	0,603	0,027
k'_{2m}	0,038	0,031	0,019

Obs.: Concentrações de matéria orgânica, biomassa e sólidos em $mg.L^{-1}$, AVT em $mgHAc.L^{-1}$, parâmetros cinéticos não específicos em h^{-1} , parâmetros cinéticos específicos em $mg^{-1}.L.h^{-1}$ e estratégia de alimentação (E.A.) em batelada (B).

De modo geral, para o aumento da temperatura os parâmetros cinéticos indicam que o processo como um todo foi mais lento que à temperatura de 30°C. Devido a esse aumento, as condições ambientais se tornaram muito desfavoráveis para algumas espécies de microrganismos, privilegiando espécies que melhor se adaptaram. Deve-se notar também que a variação de temperatura de 30°C para 45°C pode ser considerada abrupta, pois não houve tempo para a adaptação da biomassa. As condições ambientais, então, tornaram-se severas, já que, além de o reator ser submetido repentinamente a uma temperatura no limiar da faixa termofílica, essa mudança foi feita a uma carga orgânica alta.

5.14 Comparação entre o presente trabalho e outras pesquisas

Na Tabela 5.22 e Tabela 5.23 apresenta-se uma comparação entre diversos resultados obtidos em alguns trabalhos da literatura sobre produção de metano em reatores anaeróbios de batelada sequencial (ASBR e AnSBBR) com recirculação da fase líquida (RFL) ou agitação mecânica (AM), incluindo os dados deste trabalho.

Os indicadores comparados nas tabelas são: tempo de ciclo (t_c); volume do meio reacional no sistema (V); volume alimentado ou renovado por ciclo (V_A); tempo de alimentação em cada ciclo (t); carga orgânica volumétrica aplicada (COVA); relação entre a produção volumétrica e molar de metano e a massa de matéria orgânica removida (consumida) por ciclo ($Y_{CH_4 \cdot DQO^{-1}}$); concentração molar de metano na fase líquida dentro do reator (C_M); concentração molar de metano na fase gasosa (C_{CH_4}), medida por cromatografia gasosa; produção volumétrica de metano por ciclo (V_{CH_4}); percentagem molar de metano na fase gasosa (%CH₄) e percentagem molar de gás carbônico na fase gasosa (%CO₂) (BEZERRA et al., 2011).

Pela observação das tabelas, as condições experimentais estudadas nos trabalhos apresentados foram com tempo de ciclo de 4h e 8h, volume do reator de 3,0L ou 5,0L e estratégia de alimentação em batelada e batelada alimentada. No presente trabalho, a carga orgânica volumétrica aplicada variou em uma grande faixa, facilitando sua comparação com os demais experimentos.

De modo geral, nota-se que o reator ASBR com agitação mecânica e tratando vinhaça apresentou melhor desempenho do que as outras configurações de reatores tratando efluente da produção de biodiesel e soro de leite. Os valores máximos para rendimento, concentração, volume e percentagem de metano no biogás, bem como o valor mínimo de gás carbônico no biogás, foram obtidos nas condições experimentais deste trabalho.

Pode-se também realizar comparações com os trabalhos de produção de metano pelo tratamento de vinhaça em reatores UASB e USBF (UASB + filtro anaeróbio). Molina et al. (2007) trataram uma vinhaça de origem vinícola, usando um reator anaeróbio híbrido USBF em escala piloto com carga orgânica de 12,00 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ (em comparação

com 10,00 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ do presente trabalho) e obtiveram remoção de 96% de matéria orgânica e uma percentagem de metano no biogás de 74%, valores que são menores que os apresentados no presente estudo (98% e 78%, respectivamente). Por outro lado, esses pesquisadores obtiveram melhor rendimento volumétrico de metano por carga aplicada, sendo esse rendimento de 0,330 m³CH₄.kgDQO_{aplicada}⁻¹ comparado com 0,294 m³CH₄.kgDQO_{aplicada}⁻¹.

España-Gamboa et al. (2012), por sua vez, trataram uma vinhaça de destilaria de etanol hidratado, usando um reator UASB modificado em escala laboratorial com carga orgânica de 17,05 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e obtiveram remoção de 69% de matéria orgânica e um rendimento volumétrico de metano por carga aplicada de 0,263 m³CH₄.kgDQO_{aplicada}⁻¹, valores que são menores que os apresentados no presente estudo. Por outro lado, esses pesquisadores obtiveram uma melhor percentagem de metano no biogás, sendo essa percentagem de 84%.

Desse modo, percebe-se que o AnSBRR, para o tratamento de vinhaça, apresentou desempenho semelhante à configurações de reatores contínuos mais largamente estudadas e aplicadas, sendo até mesmo melhor em alguns indicadores de desempenho do processo de degradação e de produção de metano.

Tabela 5.22 Comparação entre os indicadores de produção de metano no presente trabalho e em outras pesquisas

Substrato	Configuração	T _c [h]	V [L]	V _A [L] em t [min]	COAV [gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹]	Y _{V-CH₄.DQO-1} [NmLCH ₄ .gDQO ⁻¹]	Y _{M-CH₄.DQO-1} [mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹]	C _M [mmolCH ₄ .Lvol reacional ⁻¹]	C _{CH₄} [mmol.L ⁻¹]	V _{CH₄} [NmLCH ₄]	%CH ₄ [%]	%CO ₂ [%]	Referências
Vinhaça	AnSBBR AM	8	3	1,0 em 10	1.09	109.1	4.9	1.6	6.01	146	67	33	<i>Presente trabalho</i>
		8	3	1,0 em 10	2.09	183.9	8.2	5.2	10.50	400	76	24	
		8	3	1,0 em 10	3.01	230.4	10.3	9.3	13.92	669	76	24	
		8	3	1,0 em 10	4.12	243.8	10.9	13.6	13.73	953	76	24	
		8	3	1,0 em 10	5.16	282.8	12.6	21.2	18.40	1483	79	21	
		8	3	1,0 em 10	6.19	300.7	13.4	27.0	19.41	1860	78	22	
		8	3	1,0 em 10	8.18	302.0	13.5	35.7	21.45	2491	79	21	
		8	3	1,0 em 10	10.07	281.4	12.6	41.1	22.64	2827	78	22	
		8	3	1,0 em 240	9.67	264.8	11.8	34.2	20.38	2367	73	27	
Efluente da produção em laboratório de biodiesel	ASBR AM	8	3	1,0 em 10	10.31	160.1	7.1	11.7	16.23	785	64.916	35	<i>Selma et al., 2010</i>
		8	5	2,0 em 10	0.60	95.5	11.8	5.8	5.51	90.7	71	29	
		8	5	2,0 em 10	1.29	83.8	9.9	9.0	8.95	153	74	26	
		8	5	2,0 em 10	2.44	78.1	8.1	11.0	11.8	232	69	31	
		8	5	2,0 em 10	3.82								
		8	5	2,0 em 120	1.27		9.2	8.5	8.21		70	30	
		8	5	2,0 em 240	1.33		8.5	8.1	8.04		71	29	
		8	5	2,0 em 120	2.44		7.6	11.0	11.4		69	31	
Efluente da produção em laboratório de biodiesel	AnSBBR RFL	8	5	2,0 em 240	2.36		7.0	11.0	11.3		70	30	<i>Lovato et al., 2012</i>
		8	3	1,5 em 120	4.50		5.3		13.5		75	25	
		8	3	1,5 em 240	4.50		3.4		8.00		71	29	
		8	3	1,5 em 360	4.50		4.5		11.0		72	28	
		8	3	1,5 em 120	6.00		4.0		11.0		67	33	
		8	3	1,5 em 240	6.00		3.5		12.2		73	27	
		8	3	1,5 em 360	6.00		3.6		12.2		74	26	
		8	3	1,5 em 120	7.50								
		8	3	1,5 em 240	7.50		3.8				65	35	
		8	3	1,5 em 360	7.50								

Obs.: O sombreamento indica a proporção entre as magnitudes dos parâmetros numa mesma coluna.

Tabela 5.23 Comparação entre os indicadores de produção de metano no presente trabalho e em outras pesquisas

Substrato	Configuração	T _c [h]	V [L]	V _A [L] em t [min]	COAV [gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹]	Y _{V-CH₄.DQO-1} [NmLCH ₄ .gDQO ⁻¹]	Y _{M-CH₄.DQO-1} [mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹]	C _M [mmolCH ₄ .Lvol reacional ⁻¹]	C _{CH₄} [mmol.L ⁻¹]	V _{CH₄} [NmLCH ₄]	%CH ₄ [%]	%CO ₂ [%]	Referências
Vinhaça	AnSBBR AM	8	3	1,0 em 10	1.09	109.1	4.9	1.6	6.01	146	67	33	<i>Presente trabalho</i>
		8	3	1,0 em 10	2.09	183.9	8.2	5.2	10.50	400	76	24	
		8	3	1,0 em 10	3.01	230.4	10.3	9.3	13.92	669	76	24	
		8	3	1,0 em 10	4.12	243.8	10.9	13.6	13.73	953	76	24	
		8	3	1,0 em 10	5.16	282.8	12.6	21.2	18.40	1483	79	21	
		8	3	1,0 em 10	6.19	300.7	13.4	27.0	19.41	1860	78	22	
		8	3	1,0 em 10	8.18	302.0	13.5	35.7	21.45	2491	79	21	
		8	3	1,0 em 10	10.07	281.4	12.6	41.1	22.64	2827	78	22	
		8	3	1,0 em 240	9.67	264.8	11.8	34.2	20.38	2367	73	27	
Efluente da produção industrial de biodiesel	ASBR AM	8	3	1,0 em 10	10.31	160.1	7.1	11.7	16.23	785	64.916	35	<i>Silva et al., 2013</i>
		8	5	2,0 em 10	1.23	41.1	11.9		10.4	72.9	73	27	
		8	5	2,0 em 10	2.52	93.7	8.3		13.9	319	68	32	
		4	5	1,0 em 10	1.29	56.5	6.5		5.96	108	67	33	
		4	5	1,0 em 10	2.49	49.7	5.6		8.92	166	65	35	
		4	5	1,0 em 10	3.77	42.8	3.4		7.33	184	64	36	
		8	5	2,0 em 240	1.23		10.1		9.15		74	26	
		8	5	2,0 em 240	2.38		7.8		12.8		72	28	
		8	5	2,0 em 240	3.71		5.1		12.9		64	36	
		4	5	1,0 em 120	1.18		6.0		5.29		67	33	
		4	5	1,0 em 120	2.50		5.0		8.50		68	32	
Soro de leite	ASBR AM	4	5	1,0 em 120	3.89		4.6		10.1		64	36	
		8	5	2,0 em 10	1.15	103.4	4.6			191	61	39	<i>Mockaitis et al., 2006</i>
		8	5	2,0 em 10	2.5	95.2	4.2			388	61	39	
		8	5	2,0 em 10	4.79	119.5	5.3			908	60	40	

Obs.: O sombreamento indica a proporção entre as magnitudes dos parâmetros numa mesma coluna; Os dados para o rendimento molar e volumétrico em Mockaitis et al. (2006) foram calculados com os dados fornecidos na referência.

5.15 Análises microbiológicas

As análises microbiológicas foram realizadas no fim da condição 09. Na Figura 5.166 apresentam-se os resultados para microscopia ótica de contraste de fase e de fluorescência.

Figura 5.166 – Análises microbiológicas para a condição 09

Pela observação da Figura 5.166a até a Figura 5.166d, nota-se a predominância de bacilos metanogênicos, cuja presença demonstra que foram atingidas condições ambientais favoráveis para a metanogênese. A Figura 5.166e e a Figura 5.166f, por sua vez, revelam a presença de *Methanosaeta*, microorganismo responsável por assimilar o acetato (GARCIA et al., 2000). A aderência desse organismo pode ter sido favorecida pela grande quantidade de vazios no material suporte de poliuretano

6 CONCLUSÕES

A partir das análises dos dados coletados pode-se concluir que:

- O reator não perdeu estabilidade durante os ensaios, mas o aumento da temperatura produziu maior instabilidade e perda de eficiência. Durante o aumento da carga, o grau de remoção da matéria orgânica esteve para a batelada acima de 90% e para batelada alimentada de 80%.
- A produtividade de metano aumentou com o aumento da carga, sendo o máximo valor molar de $123,4 \text{ molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e volumétrico de $2767 \text{ mL-CNTPCH}_4 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Quanto ao rendimento entre metano produzido e matéria orgânica consumida, o máximo foi de $13,8 \text{ mmolCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ para $7,50 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (88% do rendimento teórico). Para batelada alimentada, esses indicadores foram menores, porém próximos dos valores para batelada. A produtividade foi de $102,5 \text{ molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e de $2297 \text{ mL-CNTPCH}_4 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, enquanto o rendimento foi de $11,8 \text{ mmolCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ (76% do teórico).
- A composição em metano do biogás cresceu com o aumento da carga, chegando a 79%, com concentração de $22,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Para batelada alimentada, a proporção foi de 73% (concentração de $20,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- A distribuição de ácidos voláteis nas condições em batelada e batelada alimentada a 30°C foi principalmente do ácido acético, seguido pelo propiônico e butírico (média de 70%, 22% e 8%, respectivamente). A 45°C foi produzido principalmente o ácido propiônico, seguido pelos ácidos acético e butírico (72%, 28% e 1%, respectivamente).
- Com relação aos parâmetros cinéticos do modelo de primeira ordem da velocidade de consumo de matéria orgânica, k_{1s} ("não específico") e k'_{1s} ("específico"), para k_{1s} observa-se uma tendência de aumento com o aumento da carga de $1,0 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ até $10,0 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (k_{1s} de $0,784 \text{ h}^{-1}$ para $0,816 \text{ h}^{-1}$). Para k'_{1s} , a tendência é de redução da velocidade (k'_{1s} de $0,057 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ para $0,038 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$). Houve redução na velocidade de consumo na batelada alimentada ($k_{1s} = 0,693 \text{ h}^{-1}$ e $k'_{1s} = 0,025 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$) e quando se aumentou a temperatura ($k_{1s} = 0,245 \text{ h}^{-1}$ e $k'_{1s} = 0,012 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$).
- Com relação aos parâmetros cinéticos do modelo de primeira ordem das velocidades de produção de AVT, k_{1s} ("não específico") e k'_{1s} ("específico"), e consumo de AVT,

k_{2AVT} (“não específico”) e k'_{2AVT} (“específico”), observou-se que o aumento da carga causou a redução da velocidade de consumo com relação à velocidade de produção, de modo que, para a carga mais alta, os valores das constantes cinéticas tornaram-se muito próximos ($k'_{1AVT} = 0,0433 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ e $k'_{2AVT} = 0,0585 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$). Assim, se mantida essa tendência para cargas maiores que as estudadas, a força consumidora poderá eventualmente ser superada pela produtora, levando ao colapso do processo pelo acúmulo de ácidos. Para a batelada alimentada, foi observado o acúmulo de AVT sem perda da estabilidade do processo. Como k_{2AVT} (ou k'_{2AVT}) foi maior que k_{1AVT} (ou k'_{1AVT}), tem-se o indicativo de que os microrganismos conseguiram consumir mais ácidos do que produzir, porém, o consumo não teve velocidade maior ou igual à sua velocidade de entrada no reator. Para a carga orgânica de $10,0 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, os parâmetros cinéticos “específicos” do ensaio em batelada foram $k'_{1AVT} = 0,043 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ e $k'_{2AVT} = 0,058 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$, enquanto que, para batelada alimentada, foram $k'_{1AVT} = 0,322 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ e $k'_{2AVT} = 0,603 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$.

- Os parâmetros cinéticos do modelo de primeira ordem da velocidade de produção de metano, k_{2m} (“não específico”) e k'_{2m} (“específico”), de modo geral, apresentaram tendência de aumento com a carga de $1,0 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ até $10,0 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (k_{2m} de $0,316 \text{ h}^{-1}$ para $0,830 \text{ h}^{-1}$ e k'_{2m} de $0,023 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ para $0,038 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$). Porém, nas cargas mais altas, os parâmetros não apresentam tendência clara, indicando um possível patamar máximo. A batelada alimentada resultou em parâmetros cinéticos próximos à batelada ($k_{2m} = 0,860 \text{ h}^{-1}$ e k'_{2m} de $0,031 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$).
- A vinhaça mostrou potencial de aproveitamento energético até concentrações de $10000 \text{ mgDQO} \cdot \text{L}^{-1}$, aproximadamente $1/3$ da concentração *in natura*. Na melhor condição experimental, a carga orgânica foi de $10,0 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, a concentração afluente de $10000 \text{ mgDQO} \cdot \text{L}^{-1}$, o volume alimentado de 1 L e o volume residual de 2 L.
- De modo geral, para 45°C o processo como um todo foi mais lento e apresentou desempenho menor do que à temperatura de 30°C . Porém, deve-se notar que a variação de temperatura de 30°C para 45°C pode ser considerada abrupta, pois não houve tempo para a adaptação da biomassa e a mudança foi feita em alta carga orgânica aplicada.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Visando complementar a pesquisa sobre o tratamento da vinhaça em AnSBBR para produção de metano, sugere-se para futuros trabalhos, que:

- Seja avaliado na faixa mesofílica o desempenho do processo em função da carga orgânica, pela variação da relação V_A/V_R e do número de ciclos diários (N).
- Seja avaliado na faixa termofílica o desempenho do processo em função da carga orgânica, pela variação da concentração afluente (C_{AFL}), da relação V_A/V_R e do número de ciclos diários (N).

8 REFERÊNCIAS

ALBANEZ, R. et al. Feasibility of a sequencing reactor operated in batch and fed-batch mode applied to nitrification and denitrification processes. **Revista de Química Teórica Y Aplicada - Afinidad**, 66, 44-55, 2009.

AMMARY, B. Y. Treatment of olive mill wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor. **Desalination**, v. 177, n. 1-3, p. 157–165, jun. 2005.

ARCHILHA, N. C. et al. Effect of feeding strategy and COD/sulfate ratio on the removal of sulfate in an AnSBBR with recirculation of the liquid phase. **Journal of environmental management**, v. 91, n. 8, p. 1756–65, ago. 2010.

AROOJ, M. et al. Effect of HRT on ASBR converting starch into biological hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 22, p. 6509–6514, nov. 2008.

BAGLEY, D. M.; BRODKORB, T. S. Modeling Microbial Kinetics in an Anaerobic Sequencing Batch Reactor - Model Development and Experimental Validation. **Water Environment Research**, v. 71, n. 7, p. 1320–1332, 1 nov. 1999.

BERGAMO, C.M. et al. Effects of temperature at different organic loading levels on the performance of a fluidized-bed anaerobic sequencing batch bioreactor. **Chemical Engineering and Processing**, 48, 789-796, 2009.

BEZERRA, R. A et al. Effects of feed time, organic loading and shock loads in anaerobic whey treatment by an AnSBBR with circulation. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 157, n. 2, p. 140–58, maio 2009.

BEZERRA, R. A. et al. Whey Treatment by AnSBBR with Circulation: Effects of Organic Loading, Shock Loads, and Alkalinity Supplementation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 143, n. 3, p. 257–275, 18 set. 2007.

BEZERRA, R. A. et al. Effect of organic load on the performance and methane production of an AnSBBR treating effluent from biodiesel production. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 165, n. 1, p. 347–68, set. 2011.

BORGES, A.C. et al. Stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass: a behavior study when submitted to different fill times. **Water Science and Technology**, 49, 311-318, 2004.

BRITO, A. G.; RODRIGUES, A. C.; MELO, L. F. Feasibility of a Pulsed Sequencing Batch Reactor with anaerobic aggregated biomass for the treatment of low strength wastewaters. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 193–198, 1997.

BUITRÓN, G.; CARVAJAL, C. Biohydrogen production from Tequila vinasses in an anaerobic sequencing batch reactor: effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention time. **Bioresource technology**, v. 101, n. 23, p. 9071–7, dez. 2010.

CAMARGO, E.F.M. et al. Treatment of low-strength wastewater using immobilized biomass in a sequencing batch external loop reactor: influence of the medium superficial velocity on the stability and performance. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 19, 267-275, 2002.

CARVALHINHA, P. P. et al. AnSBBR applied to the treatment of metalworking fluid wastewater: effect of organic and shock load. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 162, n. 6, p. 1708–24, nov. 2010.

CASSIDY, D. P.; HIRL, P. J.; BELIA, E. Methane production from ethanol co-products in anaerobic SBRs. **Water science and technology**, v. 58, n. 4, p. 789–93, jan. 2008a.

CASSIDY, D. P.; HIRL, P. J.; BELIA, E. Methane Production from the Soluble Fraction of Distillers' Dried Grains with Solubles in Anaerobic Sequencing Batch Reactors. **Water Environment Research**, v. 80, n. 6, p. 570–575, 1 jun. 2008b.

CELIS, E.; ELEFSINIOTIS, P.; SINGHAL, N. Biodegradation of agricultural herbicides in sequencing batch reactors under aerobic or anaerobic conditions. **Water research**, v. 42, n. 12, p. 3218–24, jun. 2008.

CHEBEL, F. X. et al. Analysis of Performance of an Anaerobic Sequencing Batch Reactor Submitted to Increasing Organic Load With Different Influent Concentrations and Cycle Lengths. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 133, n. 2, p. 171–188, 2006.

CHEN, W.; HAN, S.; SUNG, S. Sodium Inhibition of Thermophilic Methanogens. **Journal of Environmental Engineering**, v. 129, n. 6, p. 506–512, jun. 2003.

CHEONG, D.-Y.; HANSEN, C. L. Effect of feeding strategy on the stability of anaerobic sequencing batch reactor responses to organic loading conditions. **Bioresource technology**, v. 99, n. 11, p. 5058–68, jul. 2008.

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

CUBAS, S. A et al. Effect of impeller type and stirring frequency on the behavior of an AnSBBR in the treatment of low-strength wastewater. **Bioresource technology**, v. 102, n. 2, p. 889–93, jan. 2011.

DAGUE, R. R. **Anaerobic Sequencing Batch Reactor** Estados Unidos, 1993.

DAGUE, R. R.; HABBEN, C. E.; PIDAPARTI, S. R. Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, v. 26, n. 9-11, p. 2429–2432, 1992.

DAMASCENO, L.H.S. et al. Effect of Mixing Mode on the Behavior of an ASBBR with Immobilized Biomass in the Treatment of Cheese Whey. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 25, 291-298, 2008.

DAMASCENO, L.H.S. et al. Effects of feeding time and organic loading in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating diluted whey. **Journal of Environmental Management**, 85, 927-935, 2007.

DE NOVAES, L. F. et al. Effect of impeller type and agitation on the performance of pilot scale ASBR and AnSBBR applied to sanitary wastewater treatment. **Journal of environmental management**, v. 91, n. 8, p. 1647–56, ago. 2010a.

DE NOVAES, L. F. et al. Effect of fill time on the performance of pilot-scale ASBR and AnSBBR applied to sanitary wastewater treatment. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 162, n. 3, p. 885–99, out. 2010b.

DE OLIVEIRA, D. S. et al. AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: effect of organic load and fill time. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 10, p. 3070–81, jul. 2009.

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

DONOSO-BRAVO, A. et al. Anaerobic sequencing batch reactor as an alternative for the biological treatment of wine distillery effluents. **Water science and technology**, v. 60, n. 5, p. 1155–60, jan. 2009.

DUBOIS, S.M. et al. Colorimetric Methods for determination of sugar and related substance. **Analytical Chemistry**, 28, 13-21, 1956.

DUGBA, P. N.; ZHANG, R. H. Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems - thermophilic versus mesophilic operations. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 68, n. 3, p. 225–233, jun. 1999.

ELEFSINIOTIS, P.; LI, W. Biodegradation behavior of agricultural pesticides in anaerobic batch reactors. **Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes**, v. 43, n. 2, p. 172–8, fev. 2008.

ESPAÑA-GAMBOA, E. I. et al. Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. **Biotechnology for biofuels**, v. 5, n. 1, p. 82, jan. 2012.

FERNANDES, B. S. et al. Potential to produce biohydrogen from various wastewaters. **Energy for Sustainable Development**, v. 14, n. 2, p. 143–148, jun. 2010.

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

FRIEDL, G. F. et al. AnSBBR applied to organic matter and sulfate removal: interaction effect between feed strategy and COD/sulfate ratio. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 159, n. 1, p. 95–109, out. 2009.

GARCIA, J.L.; PATEL, B.K.C.; OLLIVIER, B. Taxonomic, phylogenetic and ecological diversity of methanogenic archaea. **Anaerobe**, 6, 2000, p. 205–226.

GARCIA, M. L. et al. Effects of bed materials on the performance of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor treating domestic sewage. **Journal of environmental management**, v. 88, n. 4, p. 1471–7, set. 2008.

HAWKINS, G. L. et al. Enhancing dairy lagoon performance with high-rate anaerobic digesters. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 6, p. 1825–1831, 2001.

HUR, J.; CHANG, D.; CHUNG, T. Characteristics of Critical Solid-Liquid Separation and Its Effect on the Performance of an Anaerobic Sequencing Batch Reactor Treating Municipal Sludge. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 6, p. 596–602, 1998.

JIMÉNEZ, A. M.; BORJA, R.; MARTÍN, A. Aerobic–anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 9, p. 1275–1284, abr. 2003.

KAPARAJU, P.; SERRANO, M.; ANGELIDAKI, I. Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. **Applied Energy**, v. 87, n. 12, p. 3779–3783, dez. 2010.

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

KRZYWONOS, M. et al. Utilization and biodegradation of starch stillage (distillery wastewater). **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 12, n. 1, p. 1–12, 15 jan. 2009.

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

LALOV, I. G.; KRYSTEVA, M. A; PHELOUZAT, J. L. Improvement of biogas production from vinasse via covalently immobilized methanogens. **Bioresource technology**, v. 79, n. 1, p. 83–5, ago. 2001.

LEE, C. et al. Monitoring bacterial and archaeal community shifts in a mesophilic anaerobic batch reactor treating a high-strength organic wastewater. **FEMS microbiology ecology**, v. 65, n. 3, p. 544–54, set. 2008.

LOVATO, G. et al. Effect of feed strategy on methane production and performance of an AnSBBR treating effluent from biodiesel production. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 166, n. 8, p. 2007–29, abr. 2012.

MARTÍN, M. A. Kinetic study of the anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone , ozone plus ultraviolet light , and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide. v. 37, p. 699–706, 2002.

MASSÉ, D. I. et al. The effect of scale-up on the digestion of swine manure slurry in psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors. **Transactions of the ASAE**, v. 47, n. 4, p. 1367–1374, 2004.

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

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

MICHELAN, R. et al. Effect of impeller type and mechanical agitation on the mass transfer and power consumption aspects of ASBR operation treating synthetic wastewater. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 3, p. 1357–64, mar. 2009.

MOCKAITIS, G. et al. Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity. **Journal of environmental management**, v. 79, n. 2, p. 198–206, abr. 2006.

MOCKAITIS, G. et al. Influence of feed time and sulfate load on the organic and sulfate removal in an ASBR. **Bioresource technology**, v. 101, n. 17, p. 6642–50, set. 2010.

MOHAN, S. V. et al. Bioaugmentation of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) with immobilized sulphate reducing bacteria (SRB) for the treatment of sulphate bearing chemical wastewater. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2849–2857, jul. 2005.

MOHAN, S. V. et al. Influence of recirculation on the performance of anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) treating hypersaline composite chemical wastewater. **Bioresource technology**, v. 98, n. 7, p. 1373–9, maio 2007.

MOLINA F, et al. Winery effluent treatment at an anaerobic hybrid USBF pilot plant under normal and abnormal operation. **Water Science and Technology**, v. 56, p. 25-31, 2007.

MOTA, V. T.; SANTOS, F. S.; AMARAL, M. C. S. Two-stage anaerobic membrane bioreactor for the treatment of sugarcane vinasse: assessment on biological activity and filtration performance. **Bioresource technology**, v. 146, p. 494–503, out. 2013.

NDEGWA, P. M. et al. Optimization of anaerobic sequencing batch reactors treating dilute swine slurries. **Transactions of the ASAE**, v. 48, n. 4, p. 1575–1583, 2005.

NOVAES, L.F. et al. Effect of fill time on the performance of pilot-scale ASBR and AnSBBR applied to sanitary wastewater treatment. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 162, 885-899, 2010a.

NOVAES, L.F. et al. Effect of impeller type and agitation on the performance of pilot scale ASBR and AnSBBR applied to sanitary wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, 91, 1647-1656, 2010b.

OLIVEIRA, R. A. DE; DUDA, R. M. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reator anaeróbio operado em batelada sequencial. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 4, dez. 2009.

OLIVEIRA, D.S. et al. AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: effect of organic load and fill time. **Journal of Environmental Management**, 90, 3070-3081, 2009.

OLIVEIRA, R. P. et al. Interaction effects of organic load and cycle time in an AsBr applied to a personal care industry wastewater treatment. **Journal of environmental management**, v. 91, n. 12, p. 2499–504, dez. 2010.

OLIVEIRA, R. P. et al. Anaerobic sequencing batch biofilm reactor applied to automobile industry wastewater treatment: Volumetric loading rate and feed strategy effects. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 8, p. 1374–1383, ago. 2008.

ORRA, A.A. et al. Effects of feeding strategies on the performance of an anaerobic discontinuous reactor containing immobilized biomass with circulation system for liquid-phase mixing. **Water Science and Technology**, 49, 303-310, 2004.

PANT, D.; ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. **Bioresource Technology**, 98, 2321-2334, 2007.

PARK, J. A. et al. Effective treatment of night soil using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 4, p. 486–492, jul. 2001.

PEIXOTO, G. et al. Hydrogen and methane production, energy recovery, and organic matter removal from effluents in a two-stage fermentative process. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 168, n. 3, p. 651–71, out. 2012.

PEREIRA, N. S.; ZAIAT, M. Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). **Journal of hazardous materials**, v. 163, n. 2-3, p. 777–82, 30 abr. 2009.

PINHEIRO, D. M. et al. Fluidized ASBR treating synthetic wastewater: Effect of recirculation velocity. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 2, p. 184–191, fev. 2008.

PINHO, S. C. et al. Influence of the agitation rate on the treatment of partially soluble wastewater in anaerobic sequencing batch biofilm reactor. **Water research**, v. 38, n. 19, p. 4117–24, nov. 2004.

PINHO, S. C. et al. Feasibility of treating partially soluble wastewater in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) with mechanical stirring. **Bioresource technology**, v. 96, n. 4, p. 517–9, mar. 2005a.

PINHO, S. C. et al. Influence of bioparticle size on the degradation of partially soluble wastewater in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). **Process Biochemistry**, v. 40, n. 10, p. 3206–3212, out. 2005b.

RAMOS, A. C. T. et al. Mass transfer improvement of a fixed-bed anaerobic sequencing batch reactor with liquid-phase circulation. **Interciencia**, v. 28, n. 4, p. 214–219, 2003.

RATUSZNEI, S. . et al. Feasibility of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass for wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 75, n. 2, p. 127–132, nov. 2000.

RATUSZNEI, S. M. et al. Effect of feeding strategy on a stirred anaerobic sequencing fed-batch reactor containing immobilized biomass. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 2, p. 199–205, nov. 2003.

RIBAS, M. M. F.; CHINALIA, F. A.; POZZI, E. Microbial Succession Within an Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor (ASBBR) Treating Cane Vinasse at 55°C. v. 52, n. August, p. 1027–1036, 2009.

RODRIGUES, J. A. D. et al. AnSBBR applied to a personal care industry wastewater treatment: effects of fill time, volume treated per cycle, and organic load. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 163, n. 1, p. 127–42, jan. 2011.

RODRIGUES, J.A.D. et al. Enhancement of the performance of an anaerobic sequencing batch reactor treating low strength wastewater through implementation of a variable stirring rate program. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 21, 423-434, 2004.

RODRIGUES, J.A.D. et al. Influence of agitation rate on the performance of an anaerobic sequencing batch reactor containing granulated biomass treating low-strength wastewater. **Advances in Environmental Research**, 7, 405-410, 2003.

RODRÍGUEZ, E. et al. Molecular analysis of the biomass of a fluidized bed reactor treating synthetic vinasse at anaerobic and micro-aerobic conditions. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 93, n. 5, p. 2181–91, mar. 2012.

RUÍZ, C. et al. Treatment of winery wastewater by an anaerobic sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 219–24, 2002.

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

SANTOS, J.D. et al. Development of a vinasse nutritive solution for hydroponics. **Journal of Environmental Management**, 114, 8-12, 2013.

SARTI, A. et al. The performance of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor treating domestic sewage colonized by anoxygenic phototrophic bacteria. **Chemosphere**, v. 62, n. 9, p. 1437–43, mar. 2006.

SARTI, A. et al. Anaerobic sequencing batch reactors in pilot-scale for domestic sewage treatment. **Desalination**, v. 216, n. 1-3, p. 174–182, out. 2007.

SARTI, A. et al. Remoção de sulfato de águas residuárias industriais em reator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas sequenciais. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, n. 1, mar. 2008.

SARTI, A. et al. Post-treatment of effluents from the sulfate reduction process by anaerobic sequencing batch biofilm reactors. **Desalination**, v. 237, n. 1-3, p. 243–253, fev. 2009a.

SARTI, A. et al. The treatment of sulfate-rich wastewater using an anaerobic sequencing batch biofilm pilot-scale reactor. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 241–246, nov. 2009b.

SARTI, A. et al. Full-scale anaerobic sequencing batch biofilm reactor for sulfate-rich wastewater treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 25, n. 1-3, p. 13–19, jan. 2011.

SARTI, A.; POZZI, E.; ZAIAT, M. Characterization of Immobilized Biomass by Amplified rDNA Restriction Analysis (ARDRA) in an Anaerobic Sequencing-Batch Biofilm Reactor (ASBBR) for the Treatment of Industrial Wastewater. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 55, n. 4, p. 623–629, 2012.

SARTI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater in an anaerobic sequential batch reactor (AnSBR) using butanol as the carbon source. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 6, p. 1537–41, jun. 2011.

SELMA, V. C. et al. ASBR applied to the treatment of biodiesel production effluent: effect of organic load and fill time on performance and methane production. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 162, n. 8, p. 2365–80, dez. 2010.

SHIZAS, I.; BAGLEY, D. M. Improving anaerobic sequencing batch reactor performance by modifying operational parameters. **Water research**, v. 36, n. 1, p. 363–7, jan. 2002.

SILES, J. A et al. Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. **Journal of hazardous materials**, v. 188, n. 1-3, p. 247–53, 15 abr. 2011.

SILVA, R. C. et al. Anaerobic treatment of industrial biodiesel wastewater by an ASBR for methane production. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 170, n. 1, p. 105–18, maio 2013.

SIQUEIRA, L. M.; DAMIANO, E. S. G.; SILVA, E. L. Influence of organic loading rate on the anaerobic treatment of sugarcane vinasse and biogás production in fluidized bed reactor. **Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering**, v. 48, n. 13, p. 1707–16, jan. 2013.

STAMS, A. M. Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 66, n. 1-3, p. 271–294, 1994.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. APHA, AWWA, WPCF. 19th edition, **American Public Health Association**, Washington, 1995.

SUNG, S.; DAGUE, R. R. Laboratory Studies on the Anaerobic Sequencing Batch Reactor. **Water Environment Research**, v. 67, n. 3, p. 294–301, 1995.

SZYMANSKI, M. S. E.; BALBINOT, R.; SCHIRMER, W. N. Biodigestão anaeróbia da vinhaça : aproveitamento energético do biogás e obtenção de créditos de carbono – estudo de caso. 2010.

TOLMASQUIM, M. T. Biofuels: an option for a less carbon-intensive economy. **Bionergy for the future**, 2007.

VLISSIDIS, A.; ZOUBOULIS, A. Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters. **Bioresource Technology**, v. 43, p. 131–140, 1993.

WELPER, L. L.; SUNG, S. W.; DAGUE, R. R. Laboratory studies on the temperature-phased ASBR system. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 2-3, p. 295–302, 1997.

WILKIE, A. C.; RIEDESEL, K. J.; OWENS, J. M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, n. 2, p. 63–102, ago. 2000.

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

YANG, Y. et al. Influence of bed materials on methanogenic characteristics and immobilized microbes in anaerobic digester. **Materials Science and Engineering: C**, v. 24, n. 3, p. 413–419, abr. 2004.

ZAIAT, M. et al. Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 55, n. 1, p. 29–35, jan. 2001.

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

ZHANG, R. H.; TAO, J.; DUGBA, P. N. Evaluation of two-stage Anaerobic Sequencing Batch Reactor systems for animal wastewater treatment. **Transactions of the ASAE**, v. 43, n. 6, p. 1795–1801, 2000.

APÊNDICE A

Tabela A.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente em todas as condições

Condição operacional	Estratégia de alimentação	Tempo (d)	C _{SAFL} (mgDQO.L ⁻¹)	C _{ST} (mgDQO.L ⁻¹)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{ST} (%)	ε _{SF} (%)
P	B	0	1070	64	49	94	95
P	B	1	1084	48	17	96	98
P	B	2	1040	72	36	93	97
P	B	3	-	88	42	92	96
P	B	7	1059	160	106	85	90
P	B	8	1170	120	106	90	91
P	B	9	1050	139	94	87	91
P	B	10	1013	113	75	89	93
P	B	14	1044	100	72	90	93
P	B	15	1097	119	81	89	93
01	B	28	1084	111	106	91	91
01	B	29	1202	129	113	89	91
01	B	30	1107	127	120	89	90
01	B	31	-	131	106	89	91
01	B	34	981	-	-	-	-
01	B	35	1551	-	109	-	91
01	B	36	1289	129	104	89	91
02	B	49	2050	215	168	90	92
02	B	50	2081	218	169	89	92
02	B	51	2101	220	166	89	92
02	B	52	1903	219	166	89	92
02	B	56	2142	222	168	89	92
03	B	59	3038	816	489	73	84
03	B	63	3142	285	256	91	92
03	B	64	3128	289	269	91	91
03	B	65	3168	368	355	88	88
03	B	66	2822	350	332	88	89
03	B	70	-	284	250	91	92
03	B	71	2788	283	248	91	92
03	B	72	3043	301	278	90	91
03	B	73	3000	305	274	90	91
03	B	77	-	-	-	-	-
03	B	78	3337	330	285	89	91
03	B	79	4161	298	268	90	91
04	B	80	3966	987	426	90	76
04	B	84	-	402	367	91	90
04	B	85	4267	379	356	91	91

Tabela A.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente em todas as condições

Condição operacional	Estratégia de alimentação	Tempo (d)	C _{SAFL} (mgDQO.L ⁻¹)	C _{ST} (mgDQO.L ⁻¹)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{ST} (%)	ε _{SF} (%)
04	B	86	4267	415	372	91	90
04	B	87	4329	400	361	91	90
04	B	91	-	369	327	92	91
04	B	92	3932	375	336	92	91
04	B	93	3790	360	321	92	91
04	B	94	4104	350	317	92	91
04	B	98	4025	387	359	91	91
05	B	102	-	202	151	96	97
05	B	103	5288	173	143	94	95
05	B	104	5017	169	136	95	96
05	B	105	5000	153	131	95	96
05	B	109	-	168	128	95	96
05	B	110	5208	153	119	95	96
05	B	111	5074	158	114	95	96
05	B	112	5149	-	108	-	97
05	B	116	5250	163	131	95	96
05	B	117	5029	-	121	-	96
06	B	123	6194,1	185,2	145,5	97	98
06	B	124	-	171,9	146,2	97	98
06	B	125	-	167,3	166,7	97	97
06	B	126	5842,5	167,8	147,5	97	98
06	B	130	6388,5	162,9	130,1	97	98
06	B	131	5951,6	179	139,9	97	98
06	B	132	6136,7	177,5	136,4	97	98
06	B	133	6301,4	194,1	151,4	97	98
06	B	138	6370,7	245,5	213,5	96	97
06	B	140	-	184,7	152,1	97	98
07	B	144	8100	257	219	97	97
07	B	145	8145	234	203	97	97
07	B	146	8037	262	235	97	97
07	B	147	8018	237	207	97	97
07	B	151	8062	240	212	97	97
07	B	152	8036	214	195	97	98
07	B	153	8112	223	197	97	98
07	B	154	8117	317	290	96	96
07	B	158	8059	270	229	97	97
07	B	159	8026	283	247	96	97
08	B	165	11022	364	314	96	97
08	B	166	9331	340	315	97	97

Tabela A.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente em todas as condições

Condição operacional	Estratégia de alimentação	Tempo (d)	C _{SAFL} (mgDQO.L ⁻¹)	C _{ST} (mgDQO.L ⁻¹)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{ST} (%)	ε _{SF} (%)
08	B	167	10069	327	302	97	97
08	B	168	10223	304	280	97	97
08	B	172	9862	259	237	97	98
08	B	173	10082	271	244	97	98
08	B	174	10056	254	244	97	98
08	B	175	-	244	234	98	98
08	B	179	9996	233	188	98	98
08	B	180	9853	219	180	98	98
08	B	182	-	233	203	98	98
09	BA	186	-	285,1	251,8	97	97
09	BA	187	10295	300,8	273	97	97
09	BA	188	9642	720,3	654,4	93	93
09	BA	189	10085	969,1	901,4	90	91
09	BA	193	-	1296,8	1104,2	87	89
09	BA	194	9341	1435,3	1315,6	86	87
09	BA	195	10060	1392,8	1070,5	86	89
09	BA	196	9994	1481,5	1306,2	85	87
09	BA	200	9925	1600	1571,4	84	84
10	B	207	10686	2216	1635	77	83
10	B	208	10004	2994	2471	69	74
10	B	209	10349	3974	3650	59	62
10	B	210	9806	4445	4175	54	57
10	B	214	10061	5084	4715	47	51
10	B	215	9754	4977	4832	48	50
10	B	216	-	5528	5469	42	43
10	B	217	8789	-	5702	-	41
10	B	220	9609	5622	5256	41	45
10	B	221	9609	5569	5101	42	47

APÊNDICE B

Tabela B.1 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais no afluente em todas as condições

Condição operacional	E.A.	Tempo (dias)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgHAc.L ⁻¹]
P	B	0	8,7	326,4	42,0	368,4	363,8	6,5
P	B	1	8,6	322,0	52,0	374,0	358,8	21,4
P	B	2	8,4	334,1	73,3	407,4	394,9	17,6
P	B	3	8,2	307,2	60,1	367,3	347,9	27,3
P	B	7	8,0	310,9	96,4	407,4	377,2	42,5
P	B	8	8,3	337,3	62,2	399,5	370,9	40,2
P	B	9	8,2	324,6	76,4	401,0	364,2	51,9
P	B	10	8,2	286,2	56,4	342,6	300,6	59,0
P	B	14	8,5	238,8	63,1	301,9	276,7	35,4
P	B	15	8,3	246,5	63,4	309,9	284,2	36,2
P	B	16	8,3	230,2	68,1	298,3	275,5	32,1
P	B	21	8,4	287,8	81,0	368,8	341,2	38,9
P	B	22	-	-	-	-	-	-
01	B	23	6,7	165,4	232,0	397,5	103,9	413,4
01	B	24	6,8	195,7	223,2	418,9	-	-
01	B	28	7,1	158,5	196,4	354,8	71,2	399,5
01	B	29	6,7	168,4	214,5	382,9	-	-
01	B	30	6,7	145,3	212,6	357,9	82,6	387,8
01	B	31	6,7	177,0	214,1	391,0	116,0	387,3
01	B	36	6,7	166,6	208,6	375,2	-	-
01	B	37	6,8	169,3	210,7	380,0	100,0	394,3
01	B	38	-	-	-	-	-	-
02	B	42	6,2	91,6	337,5	429,1	-	742,5
02	B	43	6,9	325,4	360,3	685,7	130,5	782,0
02	B	44	6,8	314,6	374,0	688,6	141,7	770,4
02	B	45	6,8	278,2	389,2	667,4	95,6	805,3
02	B	48	6,6	246,4	403,5	649,9	105,6	766,6
02	B	49	7,0	320,9	413,3	734,2	158,8	810,4
02	B	50	6,7	281,0	372,9	653,9	92,2	791,1
02	B	51	6,9	323,7	392,4	716,1	192,4	737,6
02	B	52	6,8	333,4	390,1	723,5	209,9	723,5
02	B	56	6,8	280,6	392,4	673,0	137,6	754,1
02	B	57	6,7	308,0	449,4	757,4	189,9	799,3
02	B	58	-	-	-	-	-	-
03	B	59	7,0	503,2	558,8	1062,0	344,6	1010,4
03	B	63	6,7	391,7	563,3	955,0	187,6	1080,8

Obs: E.A. = Estratégia de alimentação.

Tabela B.1 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais no afluente em todas as condições

Condição operacional	E.A.	Tempo (dias)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgHAc.L ⁻¹]
03	B	64	6,5	365,7	574,6	940,3	117,3	1159,0
03	B	65	-	-	-	-	-	-
03	B	66	6,8	407,3	523,0	930,3	196,6	1033,4
03	B	70	6,7	461,4	610,9	1072,3	231,3	1184,6
03	B	71	6,7	478,4	600,9	1079,3	-	-
03	B	72	6,7	468,4	637,8	1106,2	240,8	1218,9
03	B	73	6,6	488,3	586,5	1074,8	251,7	1159,4
03	B	77	6,8	408,8	600,2	1009,0	280,5	1026,0
03	B	78	7,0	457,0	556,1	1013,1	172,7	1183,6
03	B	79	-	-	-	-	-	-
04	B	80	6,7	523,1	795,6	1318,7	209,7	1562,0
04	B	84	6,8	559,2	817,8	1377,0	354,4	1440,2
04	B	85	6,8	565,2	770,6	1335,8	256,8	1519,7
04	B	86	6,7	564,6	754,8	1319,4	289,8	1450,1
04	B	87	6,7	557,3	788,1	1345,5	245,4	1549,5
04	B	91	6,7	526,0	772,0	1297,9	296,1	1411,0
04	B	92	6,7	584,9	775,9	1360,7	346,9	1428,0
04	B	93	6,7	562,0	739,2	1301,2	306,1	1401,6
04	B	98	6,7	541,0	750,4	1291,4	262,9	1448,6
04	B	99	6,7	567,2	762,1	1329,3	324,2	1415,7
04	B	100	-	-	-	-	-	-
05	B	102	8,0	1159,2	375,9	1535,0	1454,1	114,1
05	B	103	8,1	1257,1	308,9	1566,0	1494,9	100,1
05	B	104	8,0	1253,9	318,4	1572,3	1492,6	112,2
05	B	108	8,0	1169,1	408,9	1578,0	-	-
05	B	109	8,2	1184,8	384,5	1569,3	1479,2	126,8
05	B	110	8,0	1195,4	361,4	1556,7	1472,1	119,2
05	B	115	8,2	1217,9	346,4	1564,3	1467,0	137,0
05	B	116	8,1	1217,0	353,9	1570,8	1471,8	139,4
05	B	117	-	-	-	-	-	-
06	B	123	8,2	1454,0	466,3	1920,3	1805,0	162,5
06	B	124	8,1	1438,2	467,6	1905,8	1776,1	182,7
06	B	125	8,1	1661,9	286,9	1948,8	1818,6	183,4
06	B	126	8,0	1462,8	393,0	1855,9	1733,0	173,1
06	B	130	8,0	1422,9	417,7	1840,5	1713,9	178,4
06	B	131	8,2	1438,8	426,9	1865,7	1865,7	-
06	B	132	8,1	1375,0	427,5	1802,5	1684,5	166,1
06	B	133	8,0	1306,9	395,0	1701,9	1601,3	141,7
06	B	137	8,0	1435,9	461,4	1897,3	1762,7	189,6

Obs: E.A. = Estratégia de alimentação.

Tabela B.1 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais no afluente em todas as condições

Condição operacional	E.A.	Tempo (dias)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgHAc.L ⁻¹]
06	B	138	7,9	1497,4	452,2	1949,6	1843,8	149,0
06	B	139	-	-	-	-	-	-
07	B	144	8,2	1884,8	511,7	2396,5	2142,1	358,2
07	B	145	8,3	1863,9	509,9	2373,9	2130,9	342,3
07	B	146	8,2	1875,9	504,6	2380,4	2073,1	432,8
07	B	147	8,1	1784,1	458,7	2242,8	1990,7	355,1
07	B	151	8,3	1686,7	484,9	2171,7	2023,4	208,9
07	B	152	8,3	1647,3	495,0	2142,3	2008,6	188,4
07	B	153	8,2	1767,4	440,9	2208,3	1956,2	355,0
07	B	154	8,2	1787,6	412,5	2200,1	2051,3	209,5
07	B	158	8,2	1906,9	465,0	2371,9	2245,1	178,5
07	B	159	8,1	1880,5	531,5	2412,0	2262,3	210,9
07	B	160	8,0	1837,4	512,0	2349,4	2212,3	193,1
07	B	161	-	-	-	-	-	-
08	B	165	8,2	2425,4	708,2	3133,6	2805,2	462,5
08	B	166	8,2	2384,8	704,0	3088,8	2816,1	384,1
08	B	167	8,0	2421,3	719,6	3140,9	2854,4	403,5
08	B	168	8,1	2394,2	676,9	3071,1	2810,2	367,4
08	B	172	8,0	2300,0	764,4	3064,4	2744,0	451,2
08	B	173	7,9	2289,3	818,0	3107,3	2823,2	400,1
08	B	174	8,0	2282,5	745,9	3028,4	2728,3	422,7
08	B	175	8,2	2082,6	534,3	2616,9	2616,9	
08	B	179	8,2	2648,1	772,5	3420,6	3046,5	526,9
08	B	180	8,0	2536,9	749,8	3286,7	2963,9	454,7
08	B	181	8,1	2762,5	664,4	3426,8	3165,4	368,1
08	B	182	8,1	2352,5	826,1	3178,6	2921,0	362,8
09	BA	186	-	-	-	-	-	-
09	BA	187	-	-	-	-	-	-
09	BA	188	7,0	1789,2	1434,6	3223,8	1238,1	2796,7
09	BA	189	7,3	1971,0	1317,0	3288,1	1643,5	2316,3
09	BA	193	7,2	2000,1	1350,2	3350,4	1594,4	2473,2
09	BA	194	7,3	1996,7	1120,2	3116,9	1956,4	1634,5
09	BA	195	7,1	1877,8	1111,2	2989,0	1619,3	1929,1
09	BA	196	7,2	2222,4	1067,4	3289,8	1994,9	1823,7
09	BA	200	7,3	1856,1	1148,6	3004,7	1418,1	2234,6
09	BA	201	7,1	2017,2	1210,7	3227,9	1789,6	2025,8
10	B	207	7,1	2219,5	1609,1	3828,6	1840,7	2799,8
10	B	208	7,0	1756,2	1707,2	3463,4	1333,3	3000,1
10	B	209	7,2	2111,0	1563,2	3674,2	1463,0	3114,3

Obs: E.A. = Estratégia de alimentação.

Tabela B.1 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais no afluente em todas as condições

Condição operacional	E.A.	Tempo (dias)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgHAc.L ⁻¹]
10	B	210	6,7	1940,9	1131,2	3072,1	1180,5	2664,1
10	B	213	-	-	-	-	-	-
10	B	214	7,1	1856,5	1580,1	3436,5	1576,2	2620,1
10	B	215	7,0	1821,2	1576,8	3398,0	1518,6	2647,0
10	B	216	7,3	1843,2	1235,4	3078,7	1483,6	2246,5
10	B	217	6,7	1434,7	1314,7	2749,4	1225,5	2146,4
10	B	220	7,0	1878,5	1503,0	3381,5	1413,7	2771,5
10	B	221	-	-	-	-	-	-

Obs: E.A. = Estratégia de alimentação.

Tabela B.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais no efluente em todas as condições

Condição operacional	E.A.	Tempo (dias)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgHAc.L ⁻¹]
P	B	0	7,6	375,0	36,9	411,9	400,2	16,5
P	B	1	7,6	366,0	60,0	426,0	415,3	15,1
P	B	2	7,4	363,6	81,2	444,8	435,2	13,5
P	B	3	7,1	389,5	51,6	441,1	430,9	14,4
P	B	7	7,7	338,3	88,0	426,3	410,6	22,2
P	B	8	7,1	359,4	75,9	435,3	416,9	25,9
P	B	9	7,0	356,8	71,1	427,9	410,2	24,9
P	B	10	7,1	339,4	93,8	433,2	410,9	31,3
P	B	14	7,2	259,3	80,5	339,8	324,6	21,5
P	B	15	7,0	253,5	85,2	338,7	325,6	18,4
P	B	16	7,1	185,1	70,8	255,9	241,1	20,9
P	B	21	7,4	306,2	94,5	400,7	387,8	18,2
P	B	22	7,1	309,7	94,0	403,7	390,7	18,4
01	B	23	7,1	318,8	129,8	448,6	392,6	79,0
01	B	24	7,4	410,7	121,0	531,7	511,6	28,4
01	B	28	7,4	380,4	122,8	503,3	485,2	25,5
01	B	29	7,1	373,1	138,0	511,2	492,0	27,1
01	B	30	6,9	351,9	166,6	518,5	501,1	24,5
01	B	31	7,0	366,5	156,6	523,0	506,8	22,9
01	B	36	7,5	346,7	144,7	491,4	473,5	25,2
01	B	37	7,5	389,0	115,8	504,7	486,7	25,4
01	B	38	7,2	393,5	118,3	511,8	490,6	29,9

Obs: E.A. = Estratégia de alimentação.

Tabela B.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais no efluente em todas as condições

Condição operacional	E.A.	Tempo (dias)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgHAc.L ⁻¹]
02	B	42	7,3	679,1	211,7	890,8	849,3	58,4
02	B	43	8,0	700,6	241,8	942,4	915,0	38,5
02	B	44	7,4	726,8	238,3	965,1	935,1	42,2
02	B	45	7,4	718,3	228,4	946,7	914,2	45,7
02	B	48	7,6	713,7	231,6	945,3	913,9	44,3
02	B	49	7,4	663,6	313,9	977,6	954,3	32,8
02	B	50	7,5	766,3	227,6	993,8	971,1	32,0
02	B	51	7,6	787,6	204,3	992,0	968,7	32,8
02	B	52	7,4	703,1	284,2	987,3	964,6	31,9
02	B	56	7,4	747,6	252,1	999,7	974,8	35,1
02	B	57	8,2	822,8	192,6	1015,4	995,0	28,7
02	B	58	7,6	802,8	204,5	1007,3	978,4	40,7
03	B	59	7,7	1189,0	143,2	1332,2	1254,7	109,2
03	B	63	7,3	966,7	343,2	1309,9	1253,8	79,0
03	B	64	7,2	950,2	355,7	1306,0	1232,4	103,6
03	B	65	7,3	1014,4	303,3	1317,7	1267,2	71,1
03	B	66	7,6	1056,0	277,7	1333,7	1267,6	93,1
03	B	70	7,4	1176,0	323,9	1499,9	1472,3	38,9
03	B	71	7,5	1242,3	269,1	1511,3	1452,3	83,2
03	B	72	7,5	1187,4	299,0	1486,4	1453,3	46,6
03	B	73	7,4	1186,0	304,0	1489,9	1458,4	44,4
03	B	77	8,0	1087,4	364,8	1452,2	1424,4	39,1
03	B	78	7,8	1195,9	258,8	1454,7	1423,3	44,2
03	B	79	7,5	1149,7	307,8	1457,4	1425,8	44,6
04	B	80	8,1	1238,9	378,3	1617,1	1569,5	67,0
04	B	84	7,5	1345,5	424,1	1769,5	1711,5	81,8
04	B	85	7,5	1423,6	387,7	1811,3	1773,6	53,1
04	B	86	7,8	1464,2	399,8	1864,0	1824,3	55,9
04	B	87	7,6	1502,4	378,6	1881,0	1844,1	51,9
04	B	91	7,6	1443,8	408,2	1852,0	1814,5	52,8
04	B	92	7,5	1440,5	418,7	1859,2	1810,5	68,7
04	B	93	7,6	1436,0	392,5	1828,5	1791,3	52,3
04	B	98	7,6	1373,8	448,1	1821,9	1776,7	63,8
04	B	99	7,9	1457,2	459,6	1916,8	1881,0	50,4
04	B	100	8,2	1549,8	350,0	1899,8	1852,1	67,2
05	B	102	7,4	1315,2	407,4	1722,6	1696,9	36,3
05	B	103	7,4	1293,1	351,2	1644,3	1614,4	42,1
05	B	104	7,4	1341,7	358,2	1699,9	1674,9	35,2
05	B	108	7,4	1411,1	337,0	1748,1	1724,0	33,8

Obs: E.A. = Estratégia de alimentação.

Tabela B.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais no efluente em todas as condições

Condição operacional	E.A.	Tempo (dias)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgHAc.L ⁻¹]
05	B	109	7,6	1377,9	340,7	1718,7	1693,2	35,9
05	B	110	7,4	1351,7	370,1	1721,8	1697,0	35,0
05	B	115	7,2	1343,6	372,0	1715,5	1679,2	51,2
05	B	116	8,0	1206,8	462,4	1669,2	1629,7	55,6
05	B	117	7,6	1412,4	287,9	1700,3	1663,6	51,8
06	B	123	7,3	1463,5	509,3	1972,8	1938,6	48,2
06	B	124	7,5	1579,8	478,3	2058,1	2011,8	65,2
06	B	125	7,6	1823,0	298,3	2121,3	2030,6	127,8
06	B	126	7,5	1593,7	409,5	2003,1	1950,9	73,6
06	B	130	7,5	1585,4	436,7	2022,1	1968,3	75,7
06	B	131	7,5	1591,5	427,5	2019,0	1973,7	63,7
06	B	132	7,5	1546,7	471,6	2018,4	1973,5	63,2
06	B	133	7,7	1579,2	432,4	2011,6	2011,6	-
06	B	137	7,9	1378,0	584,4	1962,5	1923,1	55,4
06	B	138	7,8	1642,6	413,4	2056,0	2010,1	64,7
06	B	139	7,6	1843,8	246,1	2089,8	2042,1	67,2
07	B	144	8,0	2480,5	616,5	3097,0	3031,9	91,8
07	B	145	7,7	2243,4	509,3	2752,7	2689,2	89,5
07	B	146	7,6	2204,1	424,7	2628,8	2538,1	127,8
07	B	147	7,6	2026,0	534,9	2560,9	2496,4	90,9
07	B	151	7,6	1920,5	468,4	2388,9	2339,3	69,9
07	B	152	7,6	1769,2	528,0	2297,3	2252,7	62,7
07	B	153	7,6	1970,9	352,0	2322,9	2246,5	107,7
07	B	154	7,6	1965,4	387,8	2353,2	2286,3	94,2
07	B	158	7,6	2115,4	463,0	2578,4	2525,1	75,2
07	B	159	7,8	2134,0	469,9	2603,9	2560,3	61,4
07	B	160	8,0	1979,8	673,0	2652,8	2623,4	41,5
07	B	161	7,5	1988,1	604,0	2592,1	2542,3	70,2
08	B	165	7,8	2931,5	774,8	3706,3	3645,3	85,9
08	B	166	7,7	2655,6	749,8	3405,4	3334,4	99,9
08	B	167	7,7	2648,3	743,6	3391,8	3309,7	115,7
08	B	168	7,6	2702,4	741,5	3443,9	3376,5	94,9
08	B	172	7,6	2589,6	782,0	3371,6	3315,7	78,7
08	B	173	7,7	2591,6	812,2	3403,7	3356,3	66,8
08	B	174	7,7	2646,8	776,7	3423,5	3423,5	
08	B	175	7,7	2692,0	646,4	3338,4	3288,9	69,7
08	B	179	7,9	2533,8	710,7	3244,5	3205,8	54,5
08	B	180	7,6	2756,3	762,2	3518,5	3464,4	76,2
08	B	181	8,2	2559,6	947,6	3507,2	3472,9	48,2

Obs: E.A. = Estratégia de alimentação.

Tabela B.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais no efluente em todas as condições

Condição operacional	E.A.	Tempo (dias)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgHAc.L ⁻¹]
08	B	182	7,6	2773,8	877,6	3651,4	3612,9	54,1
09	BA	186	7,6	1993,1	997,6	2990,7	2031,6	1350,8
09	BA	187	7,9	2661,2	711,3	3372,4	2818,7	779,9
09	BA	188	7,6	1932,9	814,7	2747,6	2134,6	863,3
09	BA	189	8,0	3382,5	1008,6	4391,1	3354,5	1460,0
09	BA	193	7,8	3986,3	953,7	4940,0	4546,4	554,3
09	BA	194	7,8	3875,5	1136,5	5012,0	4615,1	558,9
09	BA	195	7,8	3947,4	1111,4	5058,8	4943,8	161,9
09	BA	196	7,8	3757,8	1016,6	4774,4	4447,1	461,0
09	BA	200	8,0	4030,1	1063,3	5093,4	4738,6	499,9
09	BA	201	8,1	3782,2	1258,1	5040,3	4897,9	200,6
10	B	207	8,0	4738,9	733,3	5472,1	5178,0	414,2
10	B	208	7,9	3998,3	1132,3	5130,7	4641,1	689,5
10	B	209	7,9	3776,2	1294,7	5070,9	3878,2	1679,9
10	B	210	7,9	3771,0	1278,0	5049,0	3764,5	1809,1
10	B	213	7,8	2614,0	1915,9	4529,9	2622,8	2686,1
10	B	214	7,5	2579,9	1842,1	4422,0	2468,1	2752,0
10	B	215	7,5	2697,7	1912,6	4610,3	2871,4	2449,2
10	B	216	7,4	2490,7	1920,3	4411,0	2502,2	2688,5
10	B	217	7,9	1962,7	1800,3	3763,0	1708,5	2893,6
10	B	220	7,8	2144,4	743,2	2887,6	958,9	2716,6
10	B	221	7,4	2250,6	1730,2	3980,8	2042,9	2729,4

Obs: E.A. = Estratégia de alimentação.

APÊNDICE C

Tabela C.1 – Concentração dos compostos intermediários no afluente em todas as condições

		EtOH (mg.L ⁻¹)	ButOH (mg.L ⁻¹)	HAc (mg.L ⁻¹)	HPr (mg.L ⁻¹)	HIsoBut (mg.L ⁻¹)	HBut (mg.L ⁻¹)	HIsoVal (mg.L ⁻¹)	HVa (mg.L ⁻¹)	HCa (mg.L ⁻¹)	Acetona (mg.L ⁻¹)	Met-OH (mg.L ⁻¹)
CP	(I)	8,0	0,7	14,3	0,0	0,0	0,0	13,8	0,0	0,0	0,0	0,0
	(II)	10,8	1,7	18,3	0,0	0,0	0,0	22,9	0,0	0,0	0,0	0,0
	MÉDIA	9,4	1,2	16,3	0,0	0,0	0,0	18,4	0,0	0,0	0,0	0,0
C1	(I)	13,2	0,0	85,2	59,1	0,0	30,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(II)	13,4	0,0	87,3	57,4	0,0	26,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	MÉDIA	13,3	0,0	86,2	58,3	0,0	28,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2	(I)	46,1	0,0	164,1	150,4	0,0	97,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(II)	44,8	0,0	186,1	135,2	0,0	68,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	MÉDIA	45,5	0,0	175,1	142,8	0,0	82,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C3	(I)	17,5	0,0	361,8	173,1	0,0	81,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(II)	17,1	0,0	341,1	187,1	0,0	92,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	MÉDIA	17,3	0,0	351,5	180,1	0,0	86,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C4	(I)	43,1	0,0	212,1	177,3	0,0	60,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(II)	48,1	0,0	220,1	169,3	0,0	55,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	MÉDIA	45,6	0,0	216,1	173,3	0,0	57,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C5	(I)	52,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(II)	45,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	MÉDIA	48,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C6	(I)	51,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(II)	49,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	MÉDIA	50,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C7	(I)	61,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(II)	52,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	MÉDIA	56,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C8	(I)	55,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(II)	59,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	MÉDIA	57,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C9	(I)	191,1	0,0	310,1	62,1	0,0	21,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(II)	204,1	0,0	295,1	55,5	0,0	32,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	MÉDIA	197,6	0,0	302,6	58,8	0,0	26,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C10	(I)	72,1	0,0	382,1	29,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(II)	67,2	0,0	371,1	21,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	MÉDIA	69,7	0,0	376,6	25,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

APÊNDICE D

Tabela D.1 – Série de sólidos afluente e efluente em todas as condições

Condição operacional	E.A.	Afluente					Efluente			
		Tempo	ST	SVT	SST	SSV	ST	SVT	SST	SSV
		(dias)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
P	B	0	1488	1064	16,0	6,0	640	246	14,0	14,0
P	B	7	1694	1330	70,0	54,0	724	354	50,0	50,0
P	B	9	1628	1184	16,0	16,0	740	320	28,0	28,0
P	B	14	1686	1028	42,0	42,0	800	116	74,0	22,0
P	B	16	1462	1104	46,0	46,0	688	352	26,0	26,0
P	B	21	1548	1162	24,0	18,0	736	300	40,0	32,0
01	B	24	1408	826	0,0	0,0	1014	450	42,0	36,0
01	B	29	1388	790	26,0	26,0	998	368	12,0	12,0
01	B	31	1482	866	70,0	68,0	708	316	46,0	28,0
01	B	38	1540	840	54,0	48,0	728	342	18,0	14,0
02	B	43	2426	1114	120,0	120,0	1460	486	52,0	32,0
02	B	45	2602	1312	34,0	34,0	1788	564	34,0	28,0
02	B	50	2718	1338	36,0	28,0	1812	586	48,0	30,0
02	B	52	2586	1274	60,0	44,0	1896	690	64,0	60,0
02	B	57	2428	1210	74,0	58,0	1714	622	64,0	58,0
02	B	59	3170	1486	74,0	58,0	1742	640	42,0	42,0
03	B	64	3420	1530	68,0	68,0	2348	656	64,0	48,0
03	B	66	3470	1576	74,0	56,0	2420	664	60,0	36,0
03	B	71	3450	1488	76,0	24,0	2292	620	46,0	32,0
03	B	73	3236	1332	96,0	86,0	2384	442	40,0	34,0
03	B	80	4474	1798	178,0	164,0	2384	422	16,0	16,0
04	B	85	4152	1544	118,0	76,0	2916	444	60,0	18,0
04	B	87	4328	1686	176,0	162,0	3116	512	42,0	24,0
04	B	92	4268	1680	82,0	82,0	2512	436	68,0	48,0
04	B	94	4164	1576	72,0	26,0	2750	444	52,0	22,0
04	B	99	4246	1712	106,0	94,0	3014	532	80,0	54,0
04	B	101	-	-	-	-	2960	384	34,0	20,0
05	B	102	2860	754	52,0	32,0	2646	708	68,0	48,0
05	B	104	2778	798	58,0	38,0	2186	312	42,0	24,0
05	B	109	2688	708	40,0	38,0	2352	374	32,0	26,0
05	B	111	2716	720	70,0	46,0	2436	420	36,0	26,0
05	B	116	2780	796	22,0	22,0	2184	450	10,0	10,0
06	B	123	3248	834	42,0	22,0	2526	382	38,0	20,0
06	B	125	3472	1024	50,0	46,0	2814	464	0,0	0,0
06	B	130	3506	1072	52,0	56,0	2842	558	18,0	18,0
06	B	132	3722	1108	82,0	56,0	3152	636	48,0	26,0

Obs: E.A. = Estratégia de alimentação.

Tabela D.1 – Série de sólidos afluente e efluente em todas as condições

Condição operacional	E.A.	Afluente					Efluente			
		Tempo (dias)	ST (mg.L ⁻¹)	SVT (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)	ST (mg.L ⁻¹)	SVT (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)
06	B	139	3488	1080	84,0	52,0	3168	936	80,0	30,0
07	B	144	4320	1240	86,0	32,0	4290	724	42,0	6,0
07	B	146	4826	1644	66,0	20,0	3976	872	48,0	22,0
07	B	151	3662	696	58,0	30,0	4694	1590	52,0	26,0
07	B	153	4792	1640	62,0	46,0	3760	828	46,0	10,0
07	B	158	4518	1486	0,0	0,0	3972	896	2,0	0,0
08	B	165	6070	2096	60,0	34,0	5230	1060	40,0	22,0
08	B	167	5932	2076	74,0	18,0	4788	1150	72,0	20,0
08	B	172	6376	2156	70,0	62,0	5150	1278	72,0	46,0
08	B	174	5968	2630	56,0	18,0	4934	1166	76,0	26,0
08	B	179	6664	2342	58,0	28,0	4820	1186	28,0	4,0
08	B	181	7798	2162	72,0	42,0	5098	1102	56,0	34,0
09	BA	186	7120	3328	166	174	5026	2124	32	32
09	BA	188	12864	6106	416	332	5712	1344	108	58
09	BA	193	11760	5052	510	360	8086	1834	354	172
09	BA	195	12530	6230	372	298	7996	1934	160	102
09	BA	200	12208	5954	360	314	8336	2130	182	140
10	B	207	11862	5624	1005	700	8260	2254	354	354
10	B	209	12820	5666	996	729	9336	3020	208	162
10	B	214	13248	6026	92	80	9330	3244	176	138
10	B	215	10886	4982	765	585	10288	3596	160	160
10	B	221	-	-	-	-	9952	3554	182	132

APÊNDICE E

Tabela E.1 – Volume de biogás produzido por ciclo em todas as condições e valores utilizados para a correção em relação ao volume alimentado e para as CNTP

Condição operacional	Estratégia de alimentação	Tempo (d)	T (K)	P (mBar)	Pv (mBar)	V _G (mL.ciclo ⁻¹)
P	B	7	305,2	933,3	48,1	283,5
P	B	9	303,2	925,3	42,6	320,2
P	B	14	299,2	933,3	33,9	259,7
P	B	15	300,2	931,9	36,1	184,9
P	B	16	301,2	927,1	38,2	231,8
P	B	21	303,2	931,9	42,6	430,1
01	B	23	299,2	933,3	33,9	432,9
01	B	24	299,2	933,3	33,9	322,7
01	B	28	304,2	933,3	45,4	183,4
01	B	29	303,2	933,3	42,6	246,1
01	B	30	303,2	933,3	42,6	241,0
01	B	31	301,2	933,3	38,2	194,5
01	B	36	298,2	936,6	31,7	233,1
01	B	37	297,2	936,6	29,9	277,0
02	B	42	299,2	933,3	33,9	553,6
02	B	43	297,2	933,3	29,9	517,3
02	B	45	297,2	936,6	29,9	489,9
02	B	48	297,2	933,3	29,9	363,5
02	B	49	297,2	933,3	29,9	520,0
02	B	50	301,2	933,3	38,2	534,3
02	B	51	301,2	933,3	38,2	485,0
02	B	52	299,2	933,3	33,9	543,1
02	B	56	297,2	935,9	29,9	537,5
03	B	63	298,2	933,3	31,7	791,6
03	B	64	298,2	933,3	31,7	847,1
03	B	65	298,2	933,3	31,7	823,3
03	B	66	297,2	933,3	29,9	939,1
03	B	70	294,2	937,3	29,9	952,9
03	B	72	296,2	933,3	29,9	758,6
03	B	78	300,2	936,6	36,1	937,3
04	B	84	295,2	933,3	29,9	1222,2
04	B	85	297,2	934,6	29,9	1309,8
04	B	86	297,2	934,6	29,9	1337,9
04	B	90	295,2	933,3	29,9	1329,4
04	B	92	296,2	933,3	29,9	1225,2
04	B	93	299,2	933,3	33,9	1142,6

Tabela E.1 – Volume de biogás produzido por ciclo em todas as condições e valores utilizados para a correção em relação ao volume alimentado e para as CNTP

Condição operacional	Estratégia de alimentação	Tempo (d)	T (K)	P (mBar)	Pv (mBar)	V_G (mL.ciclo⁻¹)
04	B	94	298,2	933,3	31,7	1223,6
05	B	101	298,2	933,3	31,7	2047,7
05	B	102	298,2	934,6	31,7	1913,3
05	B	103	291,2	939,9	21,4	1905,1
05	B	104	292,2	939,9	22,5	1882,5
05	B	108	295,2	938,6	26,6	1839,0
05	B	109	295,2	939,9	26,6	1784,9
05	B	110	296,2	939,9	28,2	1899,4
05	B	111	299,2	938,6	33,7	1821,5
05	B	112	300,2	933,3	35,7	1777,13
06	B	123	298,2	933,3	31,7	2438,23
06	B	124	297,2	931,9	29,9	2556,38
06	B	125	295,2	939,9	26,6	2694,98
06	B	126	294,2	939,9	25,1	2350,25
06	B	130	299,2	937,3	33,7	2406,61
06	B	131	301,2	933,3	37,9	2093,86
06	B	132	301,2	933,3	37,9	2280,68
06	B	133	300,2	935,9	35,7	1936,81
06	B	138	297,2	934,6	29,9	2460,3
07	B	144	294,2	933,3	25,1	3335,4
07	B	145	297,2	933,3	29,9	3295,03
07	B	146	298,2	933,3	31,7	3195,55
07	B	147	298,2	933,3	31,7	3068,89
07	B	151	300,2	933,3	35,7	3191,52
07	B	152	300,2	933,3	35,7	3089,75
07	B	154	294,2	942,6	25,1	3048,43
07	B	159	297,2	933,3	29,9	3074,8
08	B	165	303,2	933,3	42,6	4202,4
08	B	166	302,2	935,9	40,2	4170,4
08	B	167	300,2	933,3	35,7	3661,2
08	B	168	303,2	933,3	42,6	3925,5
08	B	172	297,2	938,6	29,9	3397,2
08	B	174	296,2	935,9	28,2	3236,5
08	B	175	298,2	933,3	31,7	3520,1
08	B	179	297,2	933,3	29,9	3889,3
08	B	180	298,2	931,9	31,7	4460,8
09	BA	185	300,2	933,3	35,7	3599,0
09	BA	187	300,2	933,3	35,7	3285,8
09	BA	189	300,2	931,9	35,7	3359,1

Tabela E.1 – Volume de biogás produzido por ciclo em todas as condições e valores utilizados para a correção em relação ao volume alimentado e para as CNTP

Condição operacional	Estratégia de alimentação	Tempo (d)	T (K)	P (mBar)	Pv (mBar)	V_G (mL.ciclo⁻¹)
09	BA	192	298,2	930,6	31,7	2731,3
09	BA	193	298,2	930,6	31,7	2944,4
09	BA	194	298,7	926,6	32,7	3215,9
09	BA	195	301,2	926,6	37,9	3582,7
09	BA	196	298,2	930,6	31,7	3120,7
09	BA	200	295,2	933,3	26,6	3348,6
10	B	207	299,7	930,6	34,7	3874,7
10	B	208	300,2	926,6	35,7	2328,6
10	B	209	300,2	926,6	35,7	1593,0
10	B	210	299,2	933,3	33,7	1317,4
10	B	214	301,2	933,3	37,9	1458,2
10	B	215	302,2	930,6	40,2	1082,7
10	B	221	303,2	929,3	42,6	1222,7

APÊNDICE F

Tabela F.1 – Concentração do biogás no final do ciclo em todas as condições

Condição operacional	Estratégia de alimentação	Tempo (d)	C _{H2} (mmol.L ⁻¹)	C _{CH4} (mmol.L ⁻¹)	C _{CO2} (mmol.L ⁻¹)
P	B	1	0,00	4,91	4,70
P	B	7	0,00	5,46	3,51
P	B	8	0,00	6,33	4,71
P	B	9	0,00	6,98	4,72
P	B	10	0,00	6,02	4,38
P	B	16	0,00	5,89	4,42
P	B	21	0,00	6,11	4,51
01	B	30	0,00	5,80	2,81
01	B	31	0,00	6,15	3,13
01	B	36	0,00	6,09	3,11
02	B	42	0,00	10,58	3,81
02	B	43	0,00	9,91	3,42
02	B	44	0,00	10,45	3,37
02	B	45	0,00	10,54	3,21
02	B	48	0,00	10,22	3,14
02	B	49	0,00	9,92	3,18
02	B	50	0,00	10,56	3,18
02	B	51	0,00	10,69	3,29
02	B	52	0,00	10,54	3,31
02	B	55	0,00	10,67	3,23
02	B	56	0,00	10,60	3,30
03	B	63	0,00	11,95	3,94
03	B	64	0,00	13,88	4,63
03	B	65	0,00	12,41	4,34
03	B	66	0,00	13,22	4,45
03	B	69	0,00	14,89	3,83
03	B	71	0,00	14,57	4,26
03	B	73	0,00	14,12	4,36
03	B	76	0,00	14,28	4,30
03	B	77	0,00	14,00	4,18
04	B	80	0,00	8,17	3,11
04	B	83	0,00	13,06	4,26
04	B	84	0,00	13,71	4,01
04	B	90	0,00	12,82	4,04
04	B	91	0,00	14,38	4,38
04	B	92	0,00	15,55	4,88
04	B	93	0,00	15,17	4,65
04	B	94	0,00	15,11	4,77

Tabela F.1 – Concentração do biogás no final do ciclo em todas as condições

Condição operacional	Estratégia de alimentação	Tempo (d)	C _{H2} (mmol.L ⁻¹)	C _{CH4} (mmol.L ⁻¹)	C _{CO2} (mmol.L ⁻¹)
04	B	97	0,00	14,91	4,59
04	B	98	0,00	14,44	4,58
05	B	98	0,00	14,48	4,52
05	B	104	0,00	18,54	5,28
05	B	105	0,00	18,84	4,96
05	B	108	0,00	18,12	4,54
05	B	109	0,00	18,37	4,89
05	B	110	0,00	18,08	4,96
05	B	111	0,00	18,58	4,98
05	B	112	0,00	18,51	4,85
05	B	115	0,00	18,27	4,59
05	B	116	0,00	18,30	4,66
06	B	122	0,00	16,63	4,80
06	B	123	0,00	18,54	5,12
06	B	124	0,00	19,14	5,38
06	B	125	0,00	19,05	5,30
06	B	126	0,00	19,27	5,10
06	B	129	0,00	18,95	4,98
06	B	130	0,00	19,04	5,39
06	B	131	0,00	19,27	5,37
06	B	132	0,00	19,90	5,61
06	B	133	0,00	19,62	5,64
06	B	137	0,00	19,79	5,49
07	B	150	0,00	19,98	5,39
07	B	151	0,00	21,36	5,71
07	B	152	0,00	22,02	6,03
07	B	153	0,00	21,90	5,81
07	B	157	0,00	21,77	5,80
07	B	158	0,00	21,67	5,79
07	B	159	0,00	21,47	5,91
08	B	164	0,00	20,74	5,49
08	B	165	0,00	22,44	6,21
08	B	166	0,00	22,96	6,28
08	B	168	0,00	22,56	6,46
08	B	171	0,00	22,98	6,03
08	B	172	0,00	22,58	5,99
08	B	173	0,00	22,82	6,11
08	B	174	0,00	22,42	6,30
08	B	175	0,00	22,63	6,27
08	B	178	0,00	22,41	6,32
08	B	179	0,00	22,81	6,30
08	B	180	0,00	22,54	6,29

Tabela F.1 – Concentração do biogás no final do ciclo em todas as condições

Condição operacional	Estratégia de alimentação	Tempo	C _{H2}	C _{CH4}	C _{CO2}
09	BA	185	0,00	20,31	7,47
09	BA	186	0,00	21,83	7,21
09	BA	187	0,00	21,35	7,65
09	BA	188	0,00	20,13	7,27
09	BA	189	0,00	20,56	7,83
09	BA	192	0,00	20,26	7,77
09	BA	193	0,00	20,19	7,44
09	BA	194	0,00	20,23	7,66
09	BA	195	0,00	20,35	7,51
09	BA	196	0,00	20,17	7,48
09	BA	199	0,00	20,28	7,68
09	BA	200	0,00	20,29	7,68
10	B	206	0,00	19,49	7,96
10	B	208	0,00	18,29	8,46
10	B	209	0,00	16,75	8,88
10	B	210	0,00	16,27	8,83
10	B	214	0,00	16,23	8,81
10	B	215	0,00	16,24	8,83
10	B	220	0,00	16,11	8,71
10	B	221	0,00	16,29	8,67

APÊNDICE G

Tabela G.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) ao longo do ciclo na Condição Preliminar

Tempo (h)	C_{SF} (mgDQO.L⁻¹)	ε_{SF} (%)	C_{SF}^a (mgDQO.L⁻¹)
0	432,6	60	401,9
0,5	304,0	72	304,0
1,0	268,1	75	268,1
1,5	225,6	79	225,6
2,0	223,1	79	223,1
3,0	156,0	86	156,0
4,0	109,8	90	109,8
5,0	117,6	89	117,6
6,0	161,8	85	161,8
7,7	104,0	90	85,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{S0} (perfil) e a C_{Safi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{SR} (perfil) fosse próximo de C_{SF}(monitoramento).

Tabela G.2 – Concentração de carboidratos (sacarose) ao longo do ciclo na Condição Preliminar

Tempo (h)	C_{CF} (mgDQO.L⁻¹)	ε_{CF} (%)
0	127,6	85
0,5	36,3	96
1,0	22	97
1,5	47,3	94
2,0	36,3	96
3,0	14,2	98
4,0	14,2	98
5,0	14,4	98
6,0	14,9	98
7,7	11,5	99

Tabela G.3 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos orgânicos voláteis totais ao longo do ciclo na Condição Preliminar

Tempo (h)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	AVT ^a (mgHAc.L ⁻¹)
0	6,9	186,8	84,4	271,2	218,4	74,3	20,0
0,5	6,8	194,4	111,4	305,8	251,5	76,4	76,4
1,0	6,9	185,4	118,3	303,7	242,4	86,4	86,4
1,5	6,8	195,8	116,2	312,0	252,9	83,2	83,2
2,0	6,9	197,8	112,8	310,6	249,8	85,6	85,6
3,0	6,9	204,8	113,4	318,2	282,6	50,2	50,2
4,0	7,2	237,3	82,3	319,6	295,8	33,5	33,5
5,0	7,2	244,2	73,3	317,5	303,0	20,4	20,4
6,0	7,3	242,8	85,1	327,9	314,8	18,4	18,4
7,7	7,4	235,9	76,1	312,0	299,6	17,5	17,5

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{AVT0} (perfil) e a C_{AVTafi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{AVTR} (perfil) fosse próximo de C_{AVTefi}(monitoramento).

Tabela G.4 – Concentração de compostos intermediários ao longo do ciclo na Condição Preliminar

Tempo (h)	EtOH (mg.L ⁻¹)	ButOH (mg.L ⁻¹)	HAc (mg.L ⁻¹)	HPr (mg.L ⁻¹)	HIsoBut (mg.L ⁻¹)	HBut (mg.L ⁻¹)	HIsoVal (mg.L ⁻¹)	HVa (mg.L ⁻¹)	HCa (mg.L ⁻¹)	Acetona (mg.L ⁻¹)	Met-OH (mg.L ⁻¹)
0	0,0	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	19,9	2,9	51,6	17,1	0,0	13,4	0,0	8,8	13,1	0,0	0,0
1,0	3,7	2,7	54,8	20,7	0,0	11,1	0,0	8,1	14,6	0,0	0,0
1,5	0,0	1,4	47,2	23,6	0,0	11,7	0,0	7,8	13,2	0,0	0,0
2,0	0,0	0,0	36,8	13,8	0,0	7,9	0,0	6,1	10,4	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	18,9	7,9	0,0	5,2	0,0	3,1	0,0	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela G.5 – Produção volumétrica acumulada do biogás ao longo do ciclo na Condição Preliminar

Tempo	(h)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,7
P1	(mL-CNTP)	0	61	137	187	225	268	284	284	284	284
P2	(mL-CNTP)	0	33	107	158	198	246	280	297	310	320
P3	(mL-CNTP)	0	58	118	160	189	226	244	254	260	260
P4	(mL-CNTP)	0	29	70	104	130	161	180	185	185	185
P5	(mL-CNTP)	0	31	70	100	126	165	193	209	222	232
P6	(mL-CNTP)	0	84	159	210	246	310	338	389	407	430
P7	(mL-CNTP)	0	44	106	142	181	221	242	246	252	256

Tabela G.6 – Concentração dos compostos do biogás ao longo do ciclo na Condição Preliminar

Tempo	C_{CH₄}	C_{CO₂}
(h)	(mmol.L⁻¹)	(mmol.L⁻¹)
0	0,00	0,00
0,5	0,49	1,02
1,0	1,19	1,71
1,5	1,77	2,16
2,0	2,31	2,57
3,0	3,28	3,09
4,0	4,21	3,53
5,0	5,08	3,89
6,0	5,68	4,21
7,7	6,11	4,51

APÊNDICE H

Tabela H.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) ao longo do ciclo na Condição 01

Tempo (h)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{SF} (%)	C _{SF} ^a (mgDQO.L ⁻¹)
0	636,9	59	438,0
0,5	498,1	68	342,5
1,0	392,7	75	270,1
1,5	334,2	78	229,8
2,0	257,3	83	176,9
3,0	180,5	88	124,1
4,0	127,8	92	87,9
5,0	120,9	92	83,1
6,0	110,8	93	76,2
7,7	108,5	93	108,5

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{S0} (perfil) e a C_{Safi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{SR} (perfil) fosse próximo de C_{SF}(monitoramento).

Tabela H.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos orgânicos voláteis totais ao longo do ciclo na Condição 01

Tempo (h)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	AVT ^a (mgHAc.L ⁻¹)
0	6,9	268,1	174,9	443,0	369,3	103,8	118,0
0,5	7,0	301,9	180,1	482,0	400,8	114,5	130,2
1,0	6,8	296,2	200,9	497,1	408,1	125,3	142,5
1,5	6,9	321,7	187,4	509,1	425,5	117,7	133,9
2,0	7,1	325,9	182,7	508,6	449,6	83,0	94,4
3,0	7,1	345,1	160,3	505,5	480,2	35,5	40,4
4,0	7,2	380,0	166,6	546,6	531,3	21,5	24,4
5,0	7,4	327,9	151,0	478,9	467,0	16,8	19,1
6,0	7,4	345,1	180,1	525,2	513,0	17,2	19,5
7,7	7,5	364,9	153,6	518,5	507,2	15,8	23,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{AVT0} (perfil) e a C_{AVTafi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{AVTR} (perfil) fosse próximo de C_{AVTefi}(monitoramento).

Tabela H.3 – Concentração de compostos intermediários ao longo do ciclo na Condição 01

Tempo (h)	EtOH (mg.L⁻¹)	ButOH (mg.L⁻¹)	HAc (mg.L⁻¹)	HPr (mg.L⁻¹)	HlsoBut (mg.L⁻¹)	HBut (mg.L⁻¹)	HlsoVal (mg.L⁻¹)	HVa (mg.L⁻¹)	HCa (mg.L⁻¹)	Acetona (mg.L⁻¹)	Met-OH (mg.L⁻¹)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	41,7	3,3	86,4	28,9	0,0	13,4	0,0	12,7	12,7	0,0	0,0
1,0	12,1	2,9	114,1	19,6	0,0	17,4	0,0	11,9	11,9	0,0	0,0
1,5	0,0	1,6	94,9	28,1	0,0	10,2	0,0	8,6	8,6	0,0	0,0
2,0	0,0	0,0	78,2	17,2	0,0	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	19,2	7,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela H.4 – Produção volumétrica acumulada do biogás ao longo do ciclo na Condição 01

Tempo (h)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,7
P1 (mL-CNTP)	0	21	73	129	178	262	323	362	386	433
P2 (mL-CNTP)	0	24	87	142	192	254	283	302	312	323
P3 (mL-CNTP)	0	23	82	122	150	176	181	181	181	183
P4 (mL-CNTP)	0	38	97	144	174	213	228	238	241	246
P5 (mL-CNTP)	0	33	97	146	182	221	236	238	238	241
P6 (mL-CNTP)	0	23	78	117	143	171	182	187	195	195
P7 (mL-CNTP)	0	50	119	170	201	225	228	230	233	233
P8 (mL-CNTP)	0	34	103	158	200	248	266	272	277	277

Tabela H.5 – Concentração dos compostos do biogás ao longo do ciclo na Condição 01

Tempo (h)	C_{CH4} (mmol.L⁻¹)	C_{CO2} (mmol.L⁻¹)
0	0,00	0,00
0,5	0,37	0,89
1,0	1,11	1,22
1,5	1,81	1,92
2,0	2,64	2,19
3,0	3,83	2,84
4,0	4,61	3,04
5,0	5,31	3,05
6,0	5,89	3,08
7,7	6,09	3,11

APÊNDICE I

Tabela I.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) ao longo do ciclo na Condição 02

Tempo (h)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{SF} (%)	C _{SF} ^a (mgDQO.L ⁻¹)
0	810,1	65	796,6
0,5	706,6	69	694,8
1,0	633,3	73	622,7
1,5	546,5	76	537,4
2,0	474,8	79	466,9
3,0	384,7	83	378,3
4,0	291,4	87	286,5
5,0	256	89	251,7
6,0	207,2	91	203,7
7,7	197,5	91	167,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{S0} (perfil) e a C_{Safi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{SR} (perfil) fosse próximo de C_{SF}(monitoramento).

Tabela I.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos orgânicos voláteis totais ao longo do ciclo na Condição 02

Tempo (h)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	AVT ^a (mgHAc.L ⁻¹)
0	7,1	594,5	350,8	945,3	802,5	201,1	276,3
0,5	7,3	664,7	297,3	961,9	821,3	198,0	272,0
1,0	7,2	639,7	325,8	965,5	815,5	211,2	290,2
1,5	7,4	693,2	288,9	982,1	855,7	178,1	244,7
2,0	7,4	683,7	302,0	985,7	880,5	148,2	203,6
3,0	7,6	772,9	237,8	1010,7	938,4	101,8	139,8
4,0	7,7	761,0	249,7	1010,7	960,8	70,3	96,5
5,0	7,8	791,9	233,0	1024,9	989,3	50,1	68,9
6,0	7,9	794,3	208,1	1002,3	978,7	33,3	45,7
7,7	8,2	822,8	192,6	1015,4	995,0	28,7	32,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{AVT0} (perfil) e a C_{AVTafi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{AVTR} (perfil) fosse próximo de C_{AVTefi}(monitoramento).

Tabela I.3 – Concentração de compostos intermediários ao longo do ciclo na Condição 02

Tempo (h)	EtOH (mg.L ⁻¹)	ButOH (mg.L ⁻¹)	HAc (mg.L ⁻¹)	HPr (mg.L ⁻¹)	HlsoBut (mg.L ⁻¹)	HBut (mg.L ⁻¹)	HlsoVal (mg.L ⁻¹)	HVa (mg.L ⁻¹)	HCa (mg.L ⁻¹)	Acetona (mg.L ⁻¹)	Met-OH (mg.L ⁻¹)
0	0,0	0,0	52,9	29,7	0,0	11,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0	112,3	61,5	0,0	33,2	6,3	13,7	15,8	0,0	0,0
1,0	0,0	0,0	116,1	64,7	0,0	24,1	5,9	10,1	11,1	0,0	0,0
1,5	0,0	0,0	103,9	62,4	0,0	19,6	3,1	8,4	9,1	0,0	0,0
2,0	0,0	0,0	81,2	53,6	0,0	12,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	54,2	31,7	0,0	9,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	7,8	7,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela I.4 – Produção volumétrica acumulada do biogás ao longo do ciclo na Condição 02

Tempo (h)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,7
P1 (mL-CNTP)	0	52	139	215	283	391	464	512	535	554
P2 (mL-CNTP)	0	42	130	207	271	374	443	485	507	517
P3 (mL-CNTP)	0	43	128	202	264	357	423	461	482	490
P4 (mL-CNTP)	0	37	109	172	223	294	334	353	363	363
P5 (mL-CNTP)	0	45	135	212	276	374	443	483	507	520
P6 (mL-CNTP)	0	49	145	226	290	394	462	503	524	534
P7 (mL-CNTP)	0	47	140	215	278	373	436	469	482	485
P8 (mL-CNTP)	0	47	136	215	283	386	449	506	530	543
P9 (mL-CNTP)	0	69	162	247	311	412	479	519	537	537

Tabela I.5 – Concentração dos compostos do biogás ao longo do ciclo na Condição 02

Tempo (h)	C _{CH4} (mmol.L ⁻¹)	C _{CO2} (mmol.L ⁻¹)
0	0,00	0,00
0,5	1,07	0,98
1,0	2,57	1,68
1,5	3,53	2,04
2,0	4,98	2,32
3,0	6,78	2,65
4,0	8,32	2,73
5,0	9,58	2,91
6,0	10,15	3,12
7,7	10,59	3,30

APÊNDICE J

Tabela J.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) ao longo do ciclo na Condição 03

Tempo (h)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{SF} (%)	C _{SF} ^a (mgDQO.L ⁻¹)
0	1194,6	60	1204,6
0,5	1045,8	65	1054,5
1,0	816,6	73	823,4
1,5	727,2	76	733,3
2,0	592,2	80	597,1
3,0	420,5	86	424,0
4,0	325,6	89	328,3
5,0	299,6	90	302,1
6,0	261,8	91	264,0
7,7	240,5	92	270,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{S0} (perfil) e a C_{Safi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{SR} (perfil) fosse próximo de C_{SF}(monitoramento).

Tabela J.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos orgânicos voláteis totais ao longo do ciclo na Condição 03

Tempo (h)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	AVT ^a (mgHAc.L ⁻¹)
0	7,4	890,6	430,8	1321,4	1002,1	449,7	421,8
0,5	7,3	945,7	392,3	1338,0	1033,9	428,2	401,6
1,0	7,4	930,5	440,5	1371,0	1093,7	390,6	366,3
1,5	7,4	945,7	425,3	1371,0	1136,2	330,7	310,1
2,0	7,6	1025,5	406,1	1431,6	1296,6	190,1	178,3
3,0	7,7	1046,1	393,7	1439,8	1363,7	107,1	100,5
4,0	7,7	1068,2	357,9	1426,1	1375,6	71,0	66,6
5,0	7,8	1053,0	355,1	1408,2	1374,3	47,7	44,7
6,0	7,9	1115,0	316,6	1431,6	1401,2	42,8	40,1
7,7	8,0	1087,4	364,8	1452,2	1424,4	39,1	50,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{AVT0} (perfil) e a C_{AVTafi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{AVTR} (perfil) fosse próximo de C_{AVTefi}(monitoramento).

Tabela J.3 – Concentração de compostos intermediários ao longo do ciclo na Condição 03

Tempo (h)	EtOH (mg.L⁻¹)	ButOH (mg.L⁻¹)	HAc (mg.L⁻¹)	HPr (mg.L⁻¹)	HlsoBut (mg.L⁻¹)	HBut (mg.L⁻¹)	HlsoVal (mg.L⁻¹)	HVa (mg.L⁻¹)	HCa (mg.L⁻¹)	Acetona (mg.L⁻¹)	Met-OH (mg.L⁻¹)
0	0,0	0,0	143,1	93,3	0,0	45,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0	133,1	97,4	0,0	30,6	6,7	15,5	17,1	0,0	0,0
1,0	0,0	0,0	164,3	83,9	0,0	14,9	5,5	12,5	14,5	0,0	0,0
1,5	0,0	0,0	119,2	60,1	0,0	10,1	4,1	10,2	12,1	0,0	0,0
2,0	0,0	0,0	98,5	55,7	0,0	9,6	4,2	11,4	11,9	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	45,9	40,7	0,0	7,1	3,7	9,7	8,8	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	19,9	11,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela J.4 – Produção volumétrica acumulada do biogás ao longo do ciclo na Condição 03

Tempo (h)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,7
P1 (mL-CNTP)	0	69	182	293	388	538	660	736	778	792
P2 (mL-CNTP)	0	71	198	311	414	575	705	786	829	847
P3 (mL-CNTP)	0	69	201	322	441	586	710	776	813	823
P4 (mL-CNTP)	0	122	271	409	520	700	825	897	929	939
P5 (mL-CNTP)	0	116	285	428	549	738	856	923	948	953
P6 (mL-CNTP)	0	101	248	375	482	636	713	753	759	759
P7 (mL-CNTP)	0	128	293	435	552	725	835	895	922	937

Tabela J.5 – Concentração dos compostos do biogás ao longo do ciclo na Condição 03

Tempo (h)	C_{CH4} (mmol.L⁻¹)	C_{CO2} (mmol.L⁻¹)
0	0,00	0,00
0,5	2,88	1,18
1,0	5,40	2,71
1,5	7,68	3,35
2,0	9,87	3,98
3,0	11,46	4,18
4,0	12,69	4,25
5,0	13,48	4,32
6,0	13,85	4,34
7,7	14,12	4,36

APÊNDICE K

Tabela K.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) ao longo do ciclo na Condição 04

Tempo (h)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{SF} (%)	C _{SF} ^a (mgDQO.L ⁻¹)
0	1875,65	57	1633,4
0,5	1551,2	64	1350,9
1,0	1307,25	70	1138,4
1,5	1150,1	73	1001,6
2,0	962,15	78	837,9
3,0	643,2	85	560,1
4,0	500,4	88	435,8
5,0	414,8	90	361,2
6,0	403,1	91	351,0
7,7	357,7	92	370,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{S0} (perfil) e a C_{Safi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{SR} (perfil) fosse próximo de C_{SF}(monitoramento).

Tabela K.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos orgânicos voláteis totais ao longo do ciclo na Condição 04

Tempo (h)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	AVT ^a (mgHAc.L ⁻¹)
0	7,3	1076,7	523,8	1600,6	1143,9	643,2	524,7
0,5	7,3	1027,8	545,2	1573,1	1162,2	578,7	578,7
1,0	7,4	1107,3	531,5	1638,7	1242,0	558,8	558,8
1,5	7,5	1119,5	571,2	1690,7	1337,5	497,4	497,4
2,0	7,6	1226,4	496,4	1722,7	1425,5	418,7	418,7
3,0	7,6	1229,4	476,5	1705,9	1605,3	141,8	141,8
4,0	7,7	1345,5	427,6	1773,1	1703,2	98,5	98,5
5,0	7,8	1336,3	444,4	1780,8	1740,2	57,1	57,1
6,0	7,8	1365,4	420,0	1785,4	1752,0	47,0	47,0
7,7	7,9	1360,8	429,2	1789,9	1754,2	50,4	55,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{AVT0} (perfil) e a C_{AVTafi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{AVTR} (perfil) fosse próximo de C_{AVTefi}(monitoramento).

Tabela K.3 – Concentração de compostos intermediários ao longo do ciclo na Condição 04

Tempo (h)	EtOH (mg.L⁻¹)	ButOH (mg.L⁻¹)	HAc (mg.L⁻¹)	HPr (mg.L⁻¹)	HlsoBut (mg.L⁻¹)	HBut (mg.L⁻¹)	HlsoVal (mg.L⁻¹)	HVa (mg.L⁻¹)	HCa (mg.L⁻¹)	Acetona (mg.L⁻¹)	Met-OH (mg.L⁻¹)
0	0,0	0,0	151,9	88,2	0,0	35,1	0,0	0,0	0,0	0	0
0,5	0,0	0,0	185,5	103,8	0,0	44,2	6,1	31,7	21,2	0,0	0,0
1,0	0,0	0,0	176,2	98,1	0,0	28,3	4,4	23,2	18,2	0,0	0,0
1,5	0,0	0,0	167,1	92,7	0,0	14,2	1,2	19,6	15,1	0,0	0,0
2,0	0,0	0,0	149,1	88,7	0,0	12,1	0,0	17,7	9,2	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	68,9	42,1	0,0	7,9	0,0	13,7	0,0	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	30,1	21,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	0,0	0,0	10,2	12,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela K.4 – Produção volumétrica acumulada do biogás ao longo do ciclo na Condição 04

Tempo (h)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,7
P1 (mL-CNTP)	0	151	356	539	704	941	1097	1182	1209	1222
P2 (mL-CNTP)	0	154	367	563	725	986	1161	1254	1294	1310
P3 (mL-CNTP)	0	177	401	599	765	1026	1201	1290	1327	1338
P4 (mL-CNTP)	0	179	407	607	776	1038	1204	1287	1321	1329
P5 (mL-CNTP)	0	178	409	603	771	1015	1147	1207	1223	1225
P6 (mL-CNTP)	0	169	396	581	736	955	1074	1127	1140	1143
P7 (mL-CNTP)	0	180	401	592	758	1000	1132	1197	1218	1224

Tabela K.5 – Concentração dos compostos do biogás ao longo do ciclo na Condição 04

Tempo (h)	C_{CH4} (mmol.L⁻¹)	C_{CO2} (mmol.L⁻¹)
0	0,00	0,00
0,5	3,98	1,96
1,0	8,16	2,55
1,5	9,46	3,83
2,0	10,49	4,16
3,0	11,45	4,27
4,0	12,33	4,33
5,0	13,21	4,47
6,0	14,17	4,56
7,7	14,45	4,58

APÊNDICE L

Tabela L.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) ao longo do ciclo na Condição 05

Tempo (h)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{SF} (%)	C _{SF} ^a (mgDQO.L ⁻¹)
0	2116,2	58	1799,6
0,5	1357,2	73	1357,2
1,0	1071	79	1071,0
1,5	789,6	84	789,6
2,0	658,8	87	658,8
3,0	397	92	397,0
4,0	222,1	96	222,1
5,0	132,1	97	132,1
6,0	122,5	98	122,5
7,7	121	98	121,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{S0} (perfil) e a C_{Safi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{SR} (perfil) fosse próximo de C_{SF}(monitoramento).

Tabela L.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos orgânicos voláteis totais ao longo do ciclo na Condição 05

Tempo (h)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	AVT ^a (mgHAc.L ⁻¹)
0	7,5	1188,3	431,6	1619,9	1523,9	135,2	65,2
0,5	7,4	585,7	402,3	987,9	667,7	451,0	451,0
1,0	7,3	994,1	568,7	1562,8	1123,3	619,0	619,0
1,5	7,4	1085,0	431,6	1516,6	1128,0	547,3	547,3
2,0	7,4	943,2	647,3	1590,6	1229,7	508,3	508,3
3,0	7,7	1118,9	484,0	1602,9	1479,6	173,7	173,7
4,0	7,8	1196,0	477,8	1673,8	1611,3	88,0	88,0
5,0	7,9	1206,8	485,5	1692,3	1666,0	37,1	37,1
6,0	7,4	1032,6	647,3	1680,0	1650,8	41,0	41,0
7,7	8,0	1206,8	462,4	1669,2	1629,7	55,6	42,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{AVT0} (perfil) e a C_{AVTafi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{AVTR} (perfil) fosse próximo de C_{AVTefi}(monitoramento).

Tabela L.3 – Concentração de compostos intermediários ao longo do ciclo na Condição 05

Tempo (h)	EtOH (mg.L⁻¹)	ButOH (mg.L⁻¹)	HAc (mg.L⁻¹)	HPr (mg.L⁻¹)	HIsoBut (mg.L⁻¹)	HBut (mg.L⁻¹)	HIsoVal (mg.L⁻¹)	HVa (mg.L⁻¹)	HCa (mg.L⁻¹)	Acetona (mg.L⁻¹)	Met-OH (mg.L⁻¹)
0	0,0	0,0	54,1	16,8	0,0	5,1	0,0	0,0	0,0	0	0
0,5	339,8	0,0	275,1	49,2	0,0	8,8	8,1	12,3	27,1	0,0	0,0
1,0	128,7	0,0	334,9	78,1	0,0	8,5	10,1	22,7	16,8	0,0	0,0
1,5	24,4	0,0	476,7	102,2	0,0	12,1	12,2	12,6	8,1	0,0	0,0
2,0	0,0	0,0	324,9	76,9	0,0	7,8	9,4	0,0	0,0	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	214,6	59,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	57,9	19,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela L.4 – Produção volumétrica acumulada do biogás ao longo do ciclo na Condição 05

Tempo (h)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,7
P1 (mL-CNTP)	0	296	678	995	1230	1536	1768	1924	2011	2048
P2 (mL-CNTP)	0	299	677	975	1189	1472	1675	1823	1892	1913
P3 (mL-CNTP)	0	297	677	980	1195	1484	1690	1817	1889	1905
P4 (mL-CNTP)	0	307	693	992	1203	1485	1691	1820	1869	1883
P5 (mL-CNTP)	0	334	720	1014	1216	1497	1672	1790	1828	1839
P6 (mL-CNTP)	0	319	699	988	1188	1469	1653	1742	1777	1785
P7 (mL-CNTP)	0	328	723	1018	1228	1518	1717	1832	1881	1899
P8 (mL-CNTP)	0	325	707	998	1193	1484	1679	1774	1814	1821
P9 (mL-CNTP)	0	347	749	1049	1245	1501	1675	1741	1769	1777

Tabela L.5 – Concentração dos compostos do biogás ao longo do ciclo na Condição 05

Tempo (h)	C_{CH4} (mmol.L⁻¹)	C_{CO2} (mmol.L⁻¹)
0	0,00	0,00
0,5	5,68	2,15
1,0	10,88	3,82
1,5	13,56	4,52
2,0	15,39	4,59
3,0	16,53	4,62
4,0	17,47	4,63
5,0	18,01	4,64
6,0	18,22	4,65
7,7	18,30	4,66

APÊNDICE M

Tabela M.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) ao longo do ciclo na Condição 06

Tempo (h)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{SF} (%)	C _{SF} ^a (mgDQO.L ⁻¹)
0	2758,5	61	2473,3
0,5	2081,5	71	2081,5
1,0	1551,9	78	1551,9
1,5	1287,8	82	1287,8
2,0	1120,2	84	1120,2
3,0	776,4	89	776,4
4,0	481,6	93	481,6
5,0	297,9	96	297,9
6,0	185,8	97	185,8
7,7	155,1	98	155,1

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{S0} (perfil) e a C_{Safi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{SR} (perfil) fosse próximo de C_{SF}(monitoramento).

Tabela M.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos orgânicos voláteis totais ao longo do ciclo na Condição 06

Tempo (h)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	AVT ^a (mgHAc.L ⁻¹)
0	7,4	1468,8	550,6	2019,4	1893,9	176,7	99,5
0,5	7,2	1218,1	590,6	1808,7	1432,2	530,2	530,2
1,0	7,1	1152,0	727,5	1879,4	1237,7	903,8	903,8
1,5	7,1	1073,5	781,3	1854,8	1167,4	968,2	968,2
2,0	7,2	1115,1	741,3	1856,4	1236,9	872,5	872,5
3,0	7,5	1233,5	685,9	1919,4	1516,9	566,9	566,9
4,0	7,6	1395,0	609,0	2004,0	1767,9	332,6	332,6
5,0	7,7	1445,7	609,0	2054,8	1977,8	108,5	108,5
6,0	7,7	1371,9	753,6	2125,5	2075,3	70,7	70,7
7,7	7,9	1378,0	584,4	1962,5	1923,1	55,4	63,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{AVT0} (perfil) e a C_{AVTafi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{AVTR} (perfil) fosse próximo de C_{AVTefi}(monitoramento).

Tabela M.3 – Concentração de compostos intermediários ao longo do ciclo na Condição 06

Tempo (h)	EtOH (mg.L⁻¹)	ButOH (mg.L⁻¹)	HAc (mg.L⁻¹)	HPr (mg.L⁻¹)	HIsoBut (mg.L⁻¹)	HBut (mg.L⁻¹)	HIsoVal (mg.L⁻¹)	HVa (mg.L⁻¹)	HCa (mg.L⁻¹)	Acetona (mg.L⁻¹)	Met-OH (mg.L⁻¹)
0	0,0	0,0	88,9	13,9	0,0	9,4	4,1	0,0	0,0	0	0
0,5	465,9	0,0	422,8	38,8	0,0	8,1	7,3	11,7	16,1	0,0	0,0
1,0	187,7	0,0	586,4	45,2	0,0	6,9	8,4	19,1	10,4	0,0	0,0
1,5	41,6	0,0	710,7	85,9	0,0	8,5	10,2	8,7	3,9	0,0	0,0
2,0	5,6	0,0	384,2	122,6	0,0	14,5	14,7	0,0	0,0	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	168,3	89,6	0,0	8,1	15,1	0,0	0,0	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	56,0	66,7	0,0	7,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	0,0	0,0	0,0	27,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela M.4 – Produção volumétrica acumulada do biogás ao longo do ciclo na Condição 06

Tempo (h)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,7
P1 (mL-CNTP)	0	425	926	1327	1604	1971	2217	2375	2425	2438
P2 (mL-CNTP)	0	442	956	1354	1616	1987	2286	2461	2538	2556
P3 (mL-CNTP)	0	462	991	1399	1666	2044	2341	2555	2660	2695
P4 (mL-CNTP)	0	448	944	1311	1555	1908	2158	2291	2337	2350
P5 (mL-CNTP)	0	467	986	1365	1629	2006	2262	2357	2386	2407
P6 (mL-CNTP)	0	433	887	1456	1409	1746	1972	2058	2086	2094
P7 (mL-CNTP)	0	423	900	1258	1495	1879	2122	2239	2273	2281
P8 (mL-CNTP)	0	403	824	1120	1314	1615	1840	1934	1937	1937
P9 (mL-CNTP)	0	436	922	1281	1528	1881	2157	2346	2426	2460

Tabela M.5 – Concentração dos compostos do biogás ao longo do ciclo na Condição 06

Tempo (h)	C_{CH4} (mmol.L⁻¹)	C_{CO2} (mmol.L⁻¹)
0	0,00	0,00
0,5	6,74	2,12
1,0	11,72	3,56
1,5	14,77	4,77
2,0	16,47	5,16
3,0	17,32	5,37
4,0	18,27	5,41
5,0	19,07	5,50
6,0	19,42	5,59
7,7	19,65	5,64

APÊNDICE N

Tabela N.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) ao longo do ciclo na Condição 07

Tempo (h)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{SF} (%)	C _{SF} ^a (mgDQO.L ⁻¹)
0	3071,2	62	2839,3
0,5	2195,8	73	2195,8
1,0	1762,2	78	1762,2
1,5	1575,9	80	1575,9
2,0	1275,2	84	1275,2
3,0	983	88	983,0
4,0	653,7	92	653,7
5,0	390,7	95	390,7
6,0	242,9	97	242,9
7,7	215,7	97	215,7

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{S0} (perfil) e a C_{Safi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{SR} (perfil) fosse próximo de C_{SF}(monitoramento).

Tabela N.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos orgânicos voláteis totais ao longo do ciclo na Condição 07

Tempo (h)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	AVT ^a (mgHAc.L ⁻¹)
0	7,5	1943,1	572,7	2515,8	2410,6	148,1	146,6
0,5	7,3	1752,2	670,5	2422,8	2031,0	551,8	551,8
1,0	7,3	1585,8	819,8	2405,6	1800,1	852,9	852,9
1,5	7,3	1517,3	881,0	2398,3	1676,2	1017,1	1017,1
2,0	7,4	1607,8	783,1	2391,0	1727,5	934,4	934,4
3,0	7,6	1698,4	751,3	2449,7	2039,8	577,4	577,4
4,0	7,8	1781,6	717,0	2498,6	2210,1	406,4	406,4
5,0	7,8	1889,3	673,0	2562,3	2477,8	119,0	119,0
6,0	7,9	1935,8	685,2	2621,0	2577,1	61,9	61,9
7,7	8,0	1979,8	673,0	2652,8	2623,4	41,5	72,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{AVT0} (perfil) e a C_{AVTafi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{AVTR} (perfil) fosse próximo de C_{AVTefi}(monitoramento).

Tabela N.3 – Concentração de compostos intermediários ao longo do ciclo na Condição 07

Tempo (h)	EtOH (mg.L⁻¹)	ButOH (mg.L⁻¹)	HAc (mg.L⁻¹)	HPr (mg.L⁻¹)	HlsoBut (mg.L⁻¹)	HBut (mg.L⁻¹)	HlsoVal (mg.L⁻¹)	HVa (mg.L⁻¹)	HCa (mg.L⁻¹)	Acetona (mg.L⁻¹)	Met-OH (mg.L⁻¹)
0	0,0	0,0	79,8	14,4	0,0	10,4	6,7	0,0	0,0	0	0
0,5	529,4	0,0	490,4	54,8	0,0	18,6	7,4	14,2	16,4	0,0	0,0
1,0	246,7	0,0	563,1	86,1	0,0	10,1	11,8	20,1	17,2	0,0	0,0
1,5	50,4	0,0	865,2	112,5	0,0	9,4	14,1	10,2	10,2	0,0	0,0
2,0	8,2	0,0	735,3	167,6	0,0	7,1	10,2	5,1	4,9	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	517,6	136,1	0,0	0,0	5,9	0,0	0,0	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	302,9	75,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	0,0	0,0	106,2	50,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6,0	0,0	0,0	50,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela N.4 – Produção volumétrica acumulada do biogás ao longo do ciclo na Condição 07

Tempo (h)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,7
P1 (mL-CNTP)	0	450	997	1460	1789	2207	2573	2883	3139	3335
P2 (mL-CNTP)	0	483	1037	1494	1804	2236	2573	2918	3125	3295
P3 (mL-CNTP)	0	496	1040	1462	1752	2177	2554	2871	3085	3196
P4 (mL-CNTP)	0	478	1011	1428	1710	2129	2486	2781	2974	3069
P5 (mL-CNTP)	0	535	1117	1555	1848	2309	2698	2975	3121	3192
P6 (mL-CNTP)	0	538	1101	1514	1782	2236	2657	2923	3056	3090
P7 (mL-CNTP)	0	487	1021	1426	1668	2074	2439	2774	2945	3048
P8 (mL-CNTP)	0	451	966	1369	1650	2024	2382	2701	2932	3075

Tabela N.5 – Concentração dos compostos do biogás ao longo do ciclo na Condição 07

Tempo (h)	C_{CH₄} (mmol.L⁻¹)	C_{CO₂} (mmol.L⁻¹)
0	0,00	0,00
0,5	8,59	3,71
1,0	13,81	4,69
1,5	16,71	5,18
2,0	18,64	5,50
3,0	19,52	5,65
4,0	20,42	5,71
5,0	21,35	5,74
6,0	21,58	5,75
7,7	21,67	5,79

APÊNDICE O

Tabela O.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) ao longo do ciclo na Condição 08

Tempo (h)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{SF} (%)	C _{SF} ^a (mgDQO.L ⁻¹)
0	3256,1	68	3496,4
0,5	2182,5	78	2343,6
1,0	1501,5	85	1612,3
1,5	1103	89	1184,4
2,0	866,4	91	930,3
3,0	472,7	95	507,6
4,0	300	97	322,1
5,0	239	98	256,6
6,0	229,7	98	246,7
7,7	196,8	98	196,8

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{S0} (perfil) e a C_{Safi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{SR} (perfil) fosse próximo de C_{SF}(monitoramento).

Tabela O.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos orgânicos voláteis totais ao longo do ciclo na Condição 08

Tempo (h)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	AVT ^a (mgHAc.L ⁻¹)
0	7,7	2549,3	831,7	3381,0	3227,7	215,8	187,8
0,5	7,4	2366,4	957,9	3324,3	2709,3	866,2	866,2
1,0	7,4	1980,2	1189,7	3169,8	2259,7	1281,9	1281,9
1,5	7,5	2024,0	1192,2	3216,2	2342,4	1230,7	1230,7
2,0	7,7	2214,5	1009,4	3223,9	2615,3	857,1	857,1
3,0	7,8	2497,8	994,0	3491,7	3170,4	452,5	452,5
4,0	7,9	2474,6	968,2	3442,8	3338,4	147,0	147,0
5,0	8,0	2379,3	867,8	3247,1	3209,9	52,3	52,3
6,0	8,0	2783,6	741,6	3525,2	3490,9	48,2	48,2
7,7	8,2	2559,6	947,6	3507,2	3472,9	48,2	63,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{AVT0} (perfil) e a C_{AVTafi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{AVTR} (perfil) fosse próximo de C_{AVTefi}(monitoramento).

Tabela O.3 – Concentração de compostos intermediários ao longo do ciclo na Condição 08

Tempo (h)	EtOH (mg.L⁻¹)	ButOH (mg.L⁻¹)	HAc (mg.L⁻¹)	HPr (mg.L⁻¹)	HlsoBut (mg.L⁻¹)	HBut (mg.L⁻¹)	HlsoVal (mg.L⁻¹)	HVa (mg.L⁻¹)	HCa (mg.L⁻¹)	Acetona (mg.L⁻¹)	Met-OH (mg.L⁻¹)
0	0,0	0,0	90,2	22,9	0,0	7,4	7,7	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	490,6	0,0	879,1	88,1	0,0	6,4	8,2	11,7	14,6	0,0	0,0
1,0	201,5	0,0	1206,7	129,1	0,0	6,7	9,7	12,5	16,1	0,0	0,0
1,5	52,7	0,0	1109,3	169,5	0,0	7,1	10,6	11,9	10,2	0,0	0,0
2,0	8,1	0,0	754,5	175,8	0,0	8,1	13,7	8,1	7,9	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	328,2	139,1	0,0	9,2	14,5	0,0	0,0	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	104,7	107,1	0,0	5,4	8,2	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	0,0	0,0	47,9	62,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6,0	0,0	0,0	0,0	17,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela O.4 – Produção volumétrica acumulada do biogás ao longo do ciclo na Condição 08

Tempo (h)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,7
P1 (mL-CNTP)	0	615	1310	1900	2328	2884	3323	3743	4025	4202
P2 (mL-CNTP)	0	623	1312	1933	2383	3066	3555	3919	4101	4170
P3 (mL-CNTP)	0	749	1487	1996	2341	2920	3246	3573	3635	3661
P4 (mL-CNTP)	0	785	1556	2092	2454	3072	3556	3810	3892	3925
P5 (mL-CNTP)	0	758	1494	1975	2290	2823	3093	3362	3394	3397
P6 (mL-CNTP)	0	760	1514	2022	2340	2803	3116	3231	3237	3237
P7 (mL-CNTP)	0	821	1591	2098	2441	2990	3375	3515	3520	3520
P8 (mL-CNTP)	0	883	1719	2263	2603	3136	3489	3842	3889	3889
P9 (mL-CNTP)	0	893	1776	2390	2806	3518	3965	4313	4413	4461

Tabela O.5 – Concentração dos compostos do biogás ao longo do ciclo na Condição 08

Tempo (h)	C_{CH4} (mmol.L⁻¹)	C_{CO2} (mmol.L⁻¹)
0	0,00	0,00
0,5	10,78	4,23
1,0	17,53	5,40
1,5	20,25	5,51
2,0	21,72	5,88
3,0	22,44	5,92
4,0	22,60	6,08
5,0	22,78	6,20
6,0	22,80	6,27
7,7	22,81	6,30

APÊNDICE P

Tabela P.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) ao longo do ciclo na Condição 09

Tempo (h)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{SF} (%)	C _{SF} ^a (mgDQO.L ⁻¹)
0	1559,4	85	1559,4
0,5	1871,4	82	1871,4
1,0	1971,6	81	1971,6
1,5	2152,1	79	2152,1
2,0	2264	78	2264,0
3,0	2516,4	75	2516,4
4,0	2628,6	74	2628,6
5,0	1872,9	82	1872,9
6,0	1645,5	84	1645,5
7,7	1505,1	85	1400,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{S0} (perfil) e a C_{Safi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{SR} (perfil) fosse próximo de C_{SF}(monitoramento).

Tabela P.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos orgânicos voláteis totais ao longo do ciclo na Condição 09

Tempo (h)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	AVT ^a (mgHAc.L ⁻¹)
0	7,9	3763,8	1039,6	4803,4	4537,2	374,9	374,9
0,5	8,1	3837,5	1131,8	4969,2	4582,8	544,3	544,3
1,0	8,0	3787,4	1142,3	4929,7	4450,0	675,7	675,7
1,5	7,9	3858,5	1116,0	4974,5	4480,9	695,2	695,2
2,0	7,9	3840,1	1100,2	4940,3	4399,4	761,8	761,8
3,0	8,2	3721,6	1194,9	4916,6	4340,9	810,9	810,9
4,0	8,0	3669,0	1279,2	4948,2	4354,0	836,8	836,8
5,0	8,0	3792,7	1171,2	4964,0	4582,1	537,8	537,8
6,0	8,0	3903,3	1171,2	5074,5	4805,0	379,5	379,5
7,7	8,1	3782,2	1258,1	5040,3	4897,9	200,6	250,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{AVT0} (perfil) e a C_{AVTafi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{AVTR} (perfil) fosse próximo de C_{AVTefi}(monitoramento).

Tabela P.3 – Concentração de compostos intermediários ao longo do ciclo na Condição 09

Tempo (h)	EtOH (mg.L⁻¹)	ButOH (mg.L⁻¹)	HAc (mg.L⁻¹)	HPr (mg.L⁻¹)	HlsoBut (mg.L⁻¹)	HBut (mg.L⁻¹)	HlsoVal (mg.L⁻¹)	HVa (mg.L⁻¹)	HCa (mg.L⁻¹)	Acetona (mg.L⁻¹)	Met-OH (mg.L⁻¹)
0	0,0	0,0	10,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	50,2	0,0	120,1	14,2	0,0	6,4	6,2	11,8	0,0	0,0	0,0
1,0	62,1	0,0	207,9	22,4	0,0	7,1	6,5	12,1	0,0	0,0	0,0
1,5	72,7	0,0	284,4	30,9	0,0	7,5	6,9	13,7	0,0	0,0	0,0
2,0	80,5	0,0	325,1	43,1	0,0	8,4	7,2	15,2	0,0	0,0	0,0
3,0	85,1	0,0	346,4	64,2	0,0	9,1	8,5	17,9	0,0	0,0	0,0
4,0	88,7	0,0	366,9	80,1	0,0	9,8	9,2	19,1	0,0	0,0	0,0
5,0	40,1	0,0	149,2	47,1	0,0	5,2	6,1	11,1	0,0	0,0	0,0
6,0	11,2	0,0	50,1	20,7	0,0	2,9	2,7	4,2	0,0	0,0	0,0
7,7	0,0	0,0	8,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela P.4 – Produção volumétrica acumulada do biogás ao longo do ciclo na Condição 09

Tempo (h)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,7
P1 (mL-CNTP)	0	126	419	814	1219	2037	2806	3275	3513	3599
P2 (mL-CNTP)	0	102	328	639	987	1695	2406	2939	3205	3286
P3 (mL-CNTP)	0	115	280	539	855	1536	1465	2257	2791	3359
P4 (mL-CNTP)	0	45	178	405	658	1535	1463	2260	2526	2731
P5 (mL-CNTP)	0	72	228	481	763	1372	1989	2468	2716	2944
P6 (mL-CNTP)	0	82	268	545	849	1496	2158	2712	2952	3216
P7 (mL-CNTP)	0	75	280	589	935	1699	2444	3047	3330	3583
P8 (mL-CNTP)	0	59	215	449	747	1396	2058	2605	2860	3121
P9 (mL-CNTP)	0	76	251	506	810	1447	2217	2796	3072	3349

Tabela P.5 – Concentração dos compostos do biogás ao longo do ciclo na Condição 09

Tempo (h)	C_{CH4} (mmol.L⁻¹)	C_{CO2} (mmol.L⁻¹)
0	0,00	0,00
0,5	7,18	3,88
1,0	9,29	4,71
1,5	11,95	5,61
2,0	14,31	6,45
3,0	16,82	7,02
4,0	18,68	7,49
5,0	20,20	7,52
6,0	20,25	7,65
7,7	20,29	7,68

APÊNDICE Q

Tabela Q.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO) ao longo do ciclo na Condição 10

Tempo (h)	C _{SF} (mgDQO.L ⁻¹)	ε _{SF} (%)	C _{SF} ^a (mgDQO.L ⁻¹)
0	6657,4	24	6558,6
0,5	6200,9	29	6108,9
1,0	6144,3	30	6053,1
1,5	5842,9	34	5756,2
2,0	5720	35	5635,1
3,0	5835,6	34	5749,0
4,0	5350,4	39	5271,0
5,0	5753,8	35	5668,4
6,0	5470,5	38	5389,3
7,7	5701,9	35	4700,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{S0} (perfil) e a C_{Safi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{SR} (perfil) fosse próximo de C_{SF}(monitoramento).

Tabela Q.2 – Valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos orgânicos voláteis totais ao longo do ciclo na Condição 10

Tempo (h)	pH	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	AVT ^a (mgHAc.L ⁻¹)
0	7,2	2048,0	1690,2	3738,2	1848,2	2662,0	2500,0
0,5	7,4	2034,3	1841,6	3875,9	2029,4	2600,6	2442,4
1,0	7,3	2081,1	1852,6	3933,7	2000,6	2722,7	2557,0
1,5	7,5	2045,3	1742,5	3787,8	1846,0	2734,9	2568,5
2,0	7,6	1971,0	1844,3	3815,3	1708,8	2966,9	2786,3
3,0	7,8	1910,4	1819,6	3730,0	1766,5	2765,4	2597,2
4,0	7,7	1973,7	1844,3	3818,1	1720,2	2954,7	2774,9
5,0	7,6	1935,2	1772,8	3708,0	1805,2	2680,0	2516,9
6,0	7,8	1937,9	1734,2	3672,2	1851,7	2564,0	2408,0
7,7	7,9	1962,7	1800,3	3763,0	1708,5	2893,6	2300,0

^a Para comparação dos ajustes cinéticos, foram tratados os valores inicial e residual, de modo que a proporção entre C_{AVT0} (perfil) e a C_{AVTafi} (monitoramento) fosse constante em todas as condições e que C_{AVTR} (perfil) fosse próximo de C_{AVTefi}(monitoramento).

Tabela Q.3 – Concentração de compostos intermediários ao longo do ciclo na Condição 10

Tempo (h)	EtOH (mg.L⁻¹)	ButOH (mg.L⁻¹)	HAc (mg.L⁻¹)	HPr (mg.L⁻¹)	HlsoBut (mg.L⁻¹)	HBut (mg.L⁻¹)	HlsoVal (mg.L⁻¹)	HVa (mg.L⁻¹)	HCa (mg.L⁻¹)	Acetona (mg.L⁻¹)	Met-OH (mg.L⁻¹)
0	50,4	0,0	328,7	842,1	4,1	6,9	8,8	7,7	7,1	0,0	0,0
0,5	10,2	0,0	400,7	963,3	8,7	13,9	16,9	14,9	15,4	0,0	0,0
1,0	5,1	0,0	437,2	985,2	9,9	12,5	14,9	13,7	14,1	0,0	0,0
1,5	0,0	0,0	466,3	1002,7	10,7	11,1	13,1	12,2	10,1	0,0	0,0
2,0	0,0	0,0	472,9	1057,9	8,1	10,1	10,7	9,9	8,7	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	517,9	1119,1	6,5	10,4	8,3	7,1	4,3	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	483,1	1191,7	0,0	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	0,0	0,0	450,7	1245,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6,0	0,0	0,0	407,1	1305,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7,7	0,0	0,0	385,7	1351,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela Q.4 – Produção volumétrica acumulada do biogás ao longo do ciclo na Condição 10

Tempo (h)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,7
P1 (mL-CNTP)	0	723	1344	1855	2280	2899	3212	3528	3716	3875
P2 (mL-CNTP)	0	430	819	1145	1409	1779	1958	2075	2163	2329
P3 (mL-CNTP)	0	277	547	774	1010	1248	1396	1471	1528	1593
P4 (mL-CNTP)	0	197	399	567	716	939	1071	1186	1244	1317
P5 (mL-CNTP)	0	171	337	480	612	843	1025	1173	1300	1458
P6 (mL-CNTP)	0	237	386	517	638	730	833	931	954	1083
P7 (mL-CNTP)	0	191	306	426	528	712	858	980	1077	1223

Tabela Q.5 – Concentração dos compostos do biogás ao longo do ciclo na Condição 10

Tempo (h)	C_{CH4} (mmol.L⁻¹)	C_{CO2} (mmol.L⁻¹)
0	0,00	0,00
0,5	5,50	4,17
1,0	7,88	5,27
1,5	9,73	6,27
2,0	11,29	7,24
3,0	13,78	8,10
4,0	15,89	8,78
5,0	16,15	8,80
6,0	16,21	8,81
7,7	16,24	8,83