

SAMUEL DE AQUINO

**BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA EM
REATORES DE LEITO FIXO EMPACOTADO E
ESTRUTURADO**

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2017

SAMUEL DE AQUINO

**BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA EM
REATORES DE LEITO FIXO EMPACOTADO E
ESTRUTURADO**

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

Orientador: Prof. Tit. Eduardo Cleto Pires

São Carlos
2017

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

D657b de Aquino, Samuel
BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA EM REATORES DE LEITO FIXO EMPACOTADO E ESTRUTURADO / Samuel de Aquino; orientador Eduardo Cleto Pires. São Carlos, 2016.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. digestão anaeróbia de vinhaça . 2. reator de leito estruturado. 3. reator de leito empacotado vs. reator de leito estruturado. 4. obtenção de metano da vinhaça. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **SAMUEL DE AQUINO**.

Título da tese: "Biodigestão anaeróbia de vinhaça em reatores de leito fixo empacotado e estruturado".

Data da defesa: 24.01.2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

Aprovado

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

Aprovado

Prof. Dr. **Rogers Ribeiro**
(Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP-FZEA)

APROVADO

Prof. Dr. **Gustavo Mockailis**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Aprovado

Prof. Dr. **Arnaldo Sarti**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Araraquara)

APROVADO

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

Profa. Associada **María Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

DEDICATÓRIA

A Deus, pela benção da vida e pela oportunidade de construir novamente e com mais sabedoria. Aos meus pais, Ivete Miranda de Aquino e Olavo de Aquino Júnior, aos meus irmãos, Samanta e Alan, e ao meu avô Olavo de Aquino, por me darem todo o alicerce de amor, carinho, com todo meu amor e gratidão, por tudo que fizeram por mim ao longo da minha vida. Sobretudo ao meu pai Olavo (*in memoriam*), quem infelizmente perdi durante o doutorado e que, com certeza está em um lugar belo, justificando a vida dedicada ao trabalho e à família que teve na Terra.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo presente de poder ter condições físicas e mentais para desenvolver este projeto, e por colocar em meu caminho pessoas tão sérias e competentes que me auxiliaram no desenrolar de todo o trabalho

Aos meus pais e aos meus irmãos (Alan e Samanta) e aos meus avós que, mesmo não entendendo de nada desta pesquisa, estiveram sempre presentes durante todo esse tempo. Com certeza, apenas a sua presença ajudou, em muito, a tornar essa Tese possível. E principalmente ao auxílio total, de todos eles, com o apoio, a paciência, o amor simplesmente, que necessitei sobremaneira, e que tive, no momento mais difícil da minha vida pessoal, vivido nos instantes finais da elaboração deste trabalho.

Ao prof. Tit. Eduardo Cleto Pires, meu orientador, pela sua competência profissional, a sua paciência comigo em momentos de teimosia, sua disponibilidade, educação, incentivo e confiança depositada em mim. Com certeza essas foram determinantes para que eu pudesse concluir o Doutorado com sucesso.

Aos colegas que trabalham no Laboratório de Processos Biológicos (LPB). É difícil lembrar todos, mas aos que estiveram mais presentes durante o meu trabalho: Lucas Tadeu Fuess, Guilherme Araujo Vuitik, Guilherme de Oliveira, Rodrigo Longo (Bel), Matheus Arndt de Souza (Teta), Tiago Duarte, (Cebola), Valéria Del Nery e Vinícius Carvalho Rocha (BJ).

Na questão técnica do trabalho, agradeço sobremaneira ao Prof. Dr. Gustavo Mockaitis, da grande ajuda e paciência no auxílio e elaboração do primeiro projeto. Agradeço, sobretudo, ao Eng. Ambiental e grande amigo Lucas Tadeus Fuess, pela imensa ajuda em momentos de extrema dificuldade, de pensar e discutir em fazer isso ou aquilo durante os experimentos, analisar desta ou daquela e etc. E a todo o seu apoio, desde o início (inclusive me dando a ideia principal do trabalho) até o final, onde me

ajudou demais, mas demais mesmo, a fazer toda a análise da tese. Além de, é claro, toda a parceria no dia a dia do laboratório filtrando vinhaça, se sujando, brincando, mas nunca perdendo a seriedade para a realização dos trabalhos e cumprimento de todas as obrigações pertinentes. Obrigado Lucas! Sem você, eu teria terminado, mas teria sido muuuuito, mas muito mais difícil.

Agradeço aos grandes amigos que fiz durante essa caminhada: Aos integrantes da famigerada Banda “É Briga”: Leandro Guimarães Bais Martins, Vinícius Carvalho Rocha, Ivan Marin, Ricardo Bertholo Valim (Pimpão) e Thiago Galvão Tiradentes Decina (Mariscão)

Ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – SHS-EESC-USP por todo o apoio ao desenvolvimento do projeto.

À CAPES, ao CNPQ e à FAPESP pelo suporte financeiro, sem o qual não seria possível desenvolver e concluir o projeto de pesquisa.

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste projeto. Deixo aqui o meu Muito Obrigado!

RESUMO

AQUINO, S. **Biodigestão Anaeróbia de Vinhaça em Reatores de Leito Fixo Empacotado e Estruturado**. 96 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2016.

Esta pesquisa relatou a aplicação de uma nova configuração de reator, com o meio suporte verticalmente estruturado, chamado de FVR - como alternativa aos reatores convencionais de leito compactado (PBRs) para a digestão anaeróbia de vinhaça de cana-de-açúcar. A utilização do FVR impediu a acumulação de sólidos dentro do reator, mantendo as vantagens da imobilização da biomassa. Foi avaliada a operação (330 dias) de um FVR e um PBR na digestão de vinhaça sob cargas orgânicas crescentes (2,4-18,0 kgDQO m⁻³ dia⁻¹), com foco na eficiência, cinética aparente e nos impactos dos diferentes arranjos de meio suporte sobre a produção e retenção de biomassa. Ambos os sistemas apresentaram bons resultados até a COVa de 15 kgDQO m⁻³ d⁻¹, com médias de remoção de DQO solúvel iguais a 75% e 70%, e Y_{CH₄} iguais a 0,3 e 0,22 LCH₄ g⁻¹ DQO_{removida}, respectivamente. O valor máximo de r^{ap} foi aproximadamente cinco vezes maior no FVR (13,2 g de DQO L⁻¹ h⁻¹), mesmo em uma COVa aproximadamente duas vezes maior do que o valor ótimo observado para o PBR (15 vs 6,4 kg DQO m⁻³ d⁻¹). Um modelo cinético de primeira ordem com residual de matéria orgânica se ajustou bem aos dados experimentais, indicando sempre maiores valores de k₁^{aps} para o FVR, o que corroborou o melhor desempenho e estabilidade operacional deste sistema. Os valores de COVs variaram entre 0,15-0,49 gDQOg⁻¹SSVdia⁻¹ e 0,05-0,30 gDQO g⁻¹SSV dia⁻¹ no FVR e PBR, respectivamente. Estes valores comprovaram a maior robustez do FVR, dado sua capacidade de manter maior eficiência e velocidade aparente de degradação, com uma menor quantidade de biomassa. Isto foi consequência da maior capacidade de interação entre a biomassa e a vinhaça neste reator, fator este que esteve fortemente relacionado à maior porosidade do leito no FVR (92,6%) em relação ao PBR (72,3%). Apesar das condições operacionais equivalentes, o rendimento de crescimento da biomassa (Y_{x/s}) foi diferente em ambos os reatores, sendo 0,095 gSSV g⁻¹DQO (FVR) e 0,066 gVSS g⁻¹DQO (PBR), indicando um controle claro do arranjo do leito sobre a produção de biomassa em reatores.

Palavras-chave: Biorrefinaria de cana-de-açúcar, biodigestão de vinhaça, reator de leito estruturado, avaliação cinética, crescimento de biomassa.

ABSTRACT

AQUINO, S. **Anaerobic Digestion of Vinasse in an Anaerobic Bioreactor with Fixed - Structured Bed and in an Packed Bed Bioreactor.** 96 p. Thesis (PhD) - School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo. 2016.

This study reports on the application of an innovative structured-bed reactor (FVR) as an alternative to conventional packed-bed reactors (PBRs) for the anaerobic digestion of sugarcane vinasse. Using the FVR prevents solids from accumulating within the fixed-bed, while maintaining the advantages of the biomass immobilization. The long-term operation (330 days) of a FVR and a PBR applied to sugarcane vinasse under increasing organic loads (2.4–18.0 kg COD m⁻³ day⁻¹) was evaluated, focusing on the efficiency, apparent kinetics and impacts of the different media arrangements over the production and retention of biomass. Both systems showed good results up to OLR of 15 kg COD m⁻³ d⁻¹, with a mean removal of soluble COD equal to 75% and 70%, and Y_{CH₄} equal to 0,3 and 0,22 L_{CH₄} g⁻¹, respectively. The maximum r^{app} was approximately 5-fold higher in the FVR (13.2 g COD L⁻¹ h⁻¹), even at an OLR approximately 2-fold higher than the optimum value observed for the PBR (15.0 vs. 6.4 kg COD m⁻³ day⁻¹).

The first-order-kinetic model with residual organic matter concentration fitted well to the experimental data, indicating always higher values of k₁^{aps} for the FVR, which corroborated the better performance and operational stability of this system. SOLR values ranged between 0.15–0.49 g COD g⁻¹VSS day⁻¹ and 0.05–0.30 g COD g⁻¹VSS day⁻¹ in the FVR and PBR, respectively. These values proved the greater robustness of the FVR, given its ability to maintain greater efficiency and apparent kinetics of degradation, with a lower amount of biomass.

This was a consequence of the higher capacity of contact between the biomass and the vinasse in this reactor, which was strongly associated to the higher porosity of the bed in the FVR (92.6%) compared to the PBR (72.3%). Despite the equivalent operating conditions, the biomass growth yield (Y_{x/s}) was different in both reactors, i.e. 0.095 gSSV g⁻¹COD (FVR) and 0.066 gVSS g⁻¹COD (PBR), indicating a clear control over the biomass production in fixed-bed reactors.

Keywords: Anaerobic digestion, vinasse, structured bed reactor, packed bed reactor, methane.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. (a) Desenho esquemático do reator anaeróbio de leito fixo estruturado e (b) – do reator anaeróbio de leito fixo empacotado. 24
- Figura 2. (a) pedaços de espuma cortados livres em bandeja de armazenamento; (b) vista frontal do reator empacotado preenchido com os pedaços de espumas aleatoriamente dispostos; (c) aparas retangulares do reator estruturado, fixadas por meio de uma tela de metal. 25
- Figura 3. Reatores anaeróbios – FVR (à esquerda) e PBR (à direita). 29
- Figura 4. Perfis temporais dos ácidos acético (-Δ-) e propiônico (-▲-) em (a): FVR e (b): PBR. 54
- Figura 5. Comportamento dos reatores com relação à remoção de carga orgânica frente ao aumento de COVa aplicada. Legenda: FVR (-■-), PBR (-□-). 59
- Figura 6. Monitoramento da quantidade de sólidos no efluente dos reatores ao longo de toda a operação. Legenda: Afluente (-▲-); FVR (-■-) e PBR (-□-). 61
- Figura 7. Ensaio hidrodinâmicos com o reator estruturado (a): curva de concentração de traçador vs. tempo - ensaio inicial com água, com ajuste de boltzman, (b): curva E obtida do ensaio com água, (c): curva de concentração de traçador vs. tempo - ensaio final. 63
- Figura 8. Ensaio hidrodinâmicos com o PBR (a): curva de concentração de traçador vs. tempo - ensaio inicial com água, ajuste de Boltzman, (b): curva E obtida do ensaio com água, (c): curva de concentração de traçador vs. tempo - ensaio final com vinhaça, com ajuste de boltzman e (d): curva E obtida do ensaio final com vinhaça. 64
- Figura 9. Perfis de decaimento da DQO solúvel em cada COVa aplicada ao FVR. As linhas contínuas representam os ajustes dos modelos de decaimento de primeira ordem com residual apresentados na equação 1. 67
- Figura 10. Perfis de decaimento da DQO solúvel em cada COVa aplicada ao PBR. As linhas contínuas representam os ajustes dos modelos de decaimento de primeira ordem com residual apresentados na equação 1. 68
- Figura 11. Avaliação cinética da biodegradação anaeróbia da vinhaça nos reatores. Coeficiente cinético aparente de primeira ordem (k_1^{ap} , o) e velocidade superficial de fluxo (vs, ×) para (a) FVR e (b) PBR; e taxa aparente de degradação (r^{ap} , o) para (c) FVR e (d) PBR. Linhas sólidas representam modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais. 73
- Figura 12. Perfis temporais para retenção de biomassa nos reatores. Legenda: (●) FVR; (○)

PBR; (-). As setas indicam os descartes de biomassa feitos no PBR.....	79
Figura 13. Evolução da carga orgânica específica (COVe) dos reatores ao longo da operação.	
(•) FVR; (o) PBR. As linhas pontilhadas indicam as COVas.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais estudos envolvendo reatores de leito fixo na digestão anaeróbia de vinhaças e outros efluentes.	13
Tabela 2. Dimensões e volumes dos reatores.	24
Tabela 3. Características das espumas de poliuretano utilizadas como meio suporte dos reatores.....	26
Tabela 4. Composição de três amostras de vinhaça utilizada nos experimentos.....	27
Tabela 5. Cargas Orgânicas Volumétricas aplicadas em cada reator com o tempo de operação.	32
Tabela 6. Cargas Orgânicas Volumétricas a serem aplicadas em cada um dos reatores com o aumento da vazão de alimentação, e os respectivos períodos de operação estimados.....	33
Tabela 7. Análises e frequência de monitoramento durante a Etapa 1.	33
Tabela 8. Resumo dos dados de desempenho para os reatores.....	44
Tabela 9. Dados comparativos de desempenho de reatores anaeróbios de alta taxa aplicados à vinhaça de cana-de-açúcar de biorrefinarias brasileiras.	58
Tabela 10. Resultados dos ensaios hidrodinâmicos dos reatores no início ao e final da operação.....	62
Tabela 11. Produção de sólidos e sólidos retidos nos reatores.	77

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Desempenho Operacional dos Reatores

<i>Sigla</i>	<i>Parâmetro</i>	<i>Unidade</i>
AI	Alcalinidade intermediária	mg CaCO ₃ L ⁻¹
AP	Alcalinidade parcial	mg CaCO ₃ L ⁻¹
CH ₄	Gás Metano	mL
COVa	Carga orgânica volumétrica	KgDQO m ⁻³ d ⁻¹
COVe	Carga orgânica volumétrica específica	g DQO g ⁻¹ SSV d ⁻¹
Cs ₀	Concentração de matéria orgânica afluenta	mg L ⁻¹
C _s	Concentração de matéria orgânica efluente	mg L ⁻¹
DQO	Demanda química e oxigênio	mg L ⁻¹
DQO _T	Demanda química de oxigênio total	mg L ⁻¹
DQO _S	Demanda química de oxigênio solúvel	mg L ⁻¹
DQOrem.	DQO removida	mg L ⁻¹
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio	mg L ⁻¹
ER	Eficiência de remoção de DQO	%
TDH	Tempo de detenção hidráulica	h

Biomassa e Carga orgânica volumétrica específica (COVe)

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>	<i>Unidade</i>
<i>d</i>	Quantidade de SSV descartada do fundo do reator	g
<i>Sc</i>	Quantidade de substrato total consumido	g
<i>SSV_e</i>	Concentração de sólidos suspensos voláteis no efluente	g L ⁻¹
<i>Q_s</i>	Vazão do substrato	g h ⁻¹
<i>x_a</i>	Sólidos suspensos voláteis aderidos no material suporte	g
<i>x_d</i>	Total de SSV dos descartes realizados durante todo o tempo de operação	g
<i>x_e</i>	Total de SSV no efluente líquido durante todo o tempo de operação	g
<i>x_n</i>	Concentração de biomassa em um tempo determinado	g SSV L ⁻¹
<i>x_{n-1}</i>	Concentração de biomassa no tempo menos um	g SSV L ⁻¹

x_s	Sólidos suspensos voláteis do líquido drenado dos reatores no final da operação	g
x_t	Quantidade total de biomassa produzida ao final da operação	g SSV
V_u	Volume útil do reator	L
$Y_{x/s}$	Coefficiente de rendimento celular	g SSV g ⁻¹ sc

Ensaio Hidrodinâmicos

<i>Sigla/Símbolo</i>	<i>Significado</i>	<i>Unidade</i>
C	Concentração	mg L ⁻¹
C_{max}	Concentração máxima	mg L ⁻¹
E	Distribuição do tempo de residência	Adimensional
N	Número de reatores de mistura completa em serie	Reatores
θ_h	TDH médio	h
σ^2	Variância	
σ_{θ}^2	Variância Adimensional	

Cinética Aparente de Biodegradação

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>	<i>Unidade</i>
r^{ap}	Velocidade aparente de degradação	g DQO L ⁻¹ h ⁻¹
k_1^{ap}	Coefficiente Cinético Aparente de Primeira Ordem	h ⁻¹

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Vinhaça: Caracterização, Problemática da Disposição e Digestão Anaeróbia.	7
3.2 Reatores anaeróbios de leito fixo.....	9
3.3 Limitações da aplicação de reatores anaeróbios de leito fixo empacotado	10
3.4 Reatores anaeróbios de leito fixo empacotados aplicados à digestão anaeróbia de vinhaça e outros efluentes industriais	12
3.5 Estudos com o reator anaeróbio de leito estruturado (FVR)	19
3.6 Considerações Finais	20
4. MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1. Material.....	23
4.1.1. Reatores anaeróbios de leito fixo.....	23
4.1.2. Material suporte	25
4.1.3 Vinhaça	26
4.2 Procedimento Experimental	28
4.2.1 Inoculação do reator de leito empacotado (PBR).....	28
4.2.2 Inoculação do reator de leito estruturado (FVR).....	28
4.2.3 Desenvolvimento da pesquisa	30
4.2.4 Procedimento de alimentação dos reatores.....	31
4.3 Etapa 1 – Aumento da carga orgânica volumétrica pela concentração de vinhaça	31
4.4 Etapa 2 – Aumento de carga orgânica volumétrica pela diminuição do TDH	32
4.5 Avaliação Cinética: remoção de matéria orgânica.....	34
4.6 Ensaio hidrodinâmico Preliminares.....	35
4.7 Métodos analíticos.....	38
4.7.1 Considerações sobre a diluição da vinhaça para alimentação dos reatores	38
4.7.2 Variáveis Físico-Químicas	38
4.7.3 Determinação de ácidos orgânicos voláteis e solventes	39
4.7.4 Volume de gás produzido.....	39
4.7.5 Composição de biogás (quantidade de metano)	39
4.7.6 Carga orgânica volumétrica específica (COVe)	40

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Desempenho Operacional: estabilidade, remoção de matéria orgânica e produção de metano.....	43
5.2 Produção de metano.....	50
5.3 Ácidos Graxos Voláteis.....	51
5.4 Ensaios Hidrodinâmicos.....	62
5.5 Perfis Espaciais e temporais.....	67
5.6 Cinética de Biodegradação da Vinhaça.....	71
5.7 Produção de Biomassa.....	76
5.8 Carga Orgânica Volumétrica Específica (COVe).....	80
6. CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os reatores anaeróbios com biomassa imobilizada em material suporte, chamados de leito fixo empacotado (PBRs – sigla em inglês para packed bed reactors) oferecem importantes vantagens comparados com outros reatores de alta taxa. Como resultado, o interesse no seu estudo e aplicação tem crescido nos últimos anos (CUEL *et al.* 2011; MOCKAITIS *et al.* 2014).

Entre as principais características dos reatores de leito fixo estão a possibilidade de alcançar altas concentrações de biomassa no seu interior, assim como o alto tempo de retenção celular (usualmente superior a 20 dias). É possível manter uma quantidade muito maior de biomassa no reator de leito fixo do que nos processos de crescimento suspenso, tornando possível a aplicação de altas cargas orgânicas, curto tempo de detenção hidráulica, boa estabilidade e eficiência (THANIKAL *et al.*, 2007). Outras vantagens associadas como alta resistência à presença de compostos inibidores e maiores resiliências a cargas de choque, além da menor produção de lodo, justificam o interesse na utilização destes reatores no tratamento de efluentes industriais (CUEL *et al.*, 2011).

Em relação à tecnologia já amplamente empregada dos reatores UASB (sigla em inglês para - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), os reatores de leito fixo apresentam-se como uma opção que ainda requerer estudos em escala laboratorial e piloto antes da sua aplicação segura em escala industrial. Lettinga *et al.* (1984) postularam que, para efluentes solúveis, os reatores UASB são os que suportam maior carga orgânica entre os reatores de alta taxa. Por

outro lado, Jawed e Tare (2000) inferiram que não há bases racionais para esta afirmação, citando alguns exemplos em que reatores de leito fixo apresentaram melhor desempenho do que reatores UASB, para altas cargas orgânicas (JHUNG e CHOI, 1995; HAWKES *et al.*, 1995; JAWED e TARE, 1997).

Apesar das possíveis vantagens associadas aos reatores de leito fixo, observa-se nas pesquisas que a sua principal característica, a alta retenção de biomassa, está também associada à sua principal restrição de uso: a formação de caminhos preferenciais no seu interior e/ou o entupimento do reator. Estas anomalias no padrão de escoamento culminam em problemas operacionais e queda da eficiência do reator (RAJESHWARI *et al.* 2000). Estes problemas são mais evidentes na digestão de efluentes com alto teor de sólidos suspensos. Além destes problemas, Lettinga *et al.* (1983) também apontam desvantagens como a perda de volume útil do reator, por conta do espaço ocupado pelo meio suporte, e o aumento do custo devido ao material suporte.

Com relação ao entupimento e formação de caminhos preferenciais, este tipo de problema é comumente encontrado em reatores nos quais o meio suporte está disposto aleatoriamente, como nos filtros anaeróbios convencionais, dos quais os reatores anaeróbios de leito fixo utilizados atualmente evoluíram.

É possível que pelos problemas supracitados, os reatores anaeróbios de leito fixo tenham recebido pouca atenção para a digestão de vinhaça de cana de açúcar no Brasil, não sendo registradas pesquisas com a utilização destes reatores visando a produção direta de metano. Pesquisas recentes que utilizaram PBRs para a digestão de vinhaça visaram a produção de hidrogênio como primeira etapa de um sistema de dois reatores, sendo o segundo reator (UASB ou FVR) destinado à produção de metano (FERRAZ, 2013; ALBANEZ, 2015; FUESS *et al.*, 2015; FUESS *et al.*, 2017).

Na literatura encontram-se alguns exemplos bem sucedidos de sistemas em escala real

em outros países, com uso de PBRs para a digestão de vinhaças advindas de matéria primas diversas, como o melaço de cana-de-açúcar (SZENDREY, 1983; BORIES *et al.*, 1988) e da produção de vinho (BORIES *et al.*, 1982). Estes bons resultados indicam que estes reatores podem ser usados para a produção de metano a partir de vinhaça de cana de açúcar. Contudo, é recorrente o apontamento de que o principal motivo de eficiências insatisfatórias e falhas apresentadas por estes reatores estão relacionadas à alta retenção de sólidos no seu interior, o que culmina na formação de caminhos preferenciais e o seu entupimento, podendo resultar na inviabilidade do sistema.

Para superar os problemas em reatores anaeróbios com disposição aleatória do leito, foi desenvolvido recentemente no LPB (Laboratório de Processos Biológicos da Escola de Engenharia de São Carlos - EESC/USP) um reator anaeróbio com o leito estruturado verticalmente em hastes, chamado de FVR (sigla em inglês para - *Fixed-bed Vertical Reactor*). O FVR é uma nova configuração de bioreator, o qual evoluiu da proposta inicialmente apresentada por Picanço *et al.* (2001). Este reator também foi previamente estudado por Camiloti *et al.* (2013) e Mockaitis *et al.* (2014), os quais avaliaram o desempenho do sistema na digestão anaeróbia de um efluente sintético que simulou o esgoto sanitário.

Com esta configuração pretende-se prevenir os problemas hidrodinâmicos comuns em reatores de leito fixo empacotado, eliminando os caminhos preferenciais e a possibilidade de entupimento, ao mesmo tempo em que mantêm a biomassa retida no suporte inerte, para que se possa fazer o uso das supracitadas vantagens da imobilização.

Considerando o exposto, a presente pesquisa pretendeu testar a hipótese de que a nova configuração de reator anaeróbio (FVR) apresentaria melhor desempenho do que a configuração tradicional (PBR) na digestão anaeróbia de vinhaça de cana-de-açúcar.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi realizar um estudo comparativo entre o desempenho de dois reatores de leito fixo – um empacotado e outro com o leito verticalmente estruturado na digestão anaeróbia de vinhaça.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a eficiência operacional de cada reator em termos de: remoção de DQO total e solúvel; alcalinidade total e parcial; produção e caracterização de ácidos orgânicos voláteis e produção e porcentagem de metano no biogás mediante o aumento de carga orgânica volumétrica (COVa) de duas maneiras distintas; primeiramente pelo aumento da concentração da vinhaça e, posteriormente, pela diminuição do tempo de detenção hidráulica (TDH);
- Avaliar o efeito do aumento da COVa nos perfis espaciais de remoção de DQO solúvel de cada reator, buscando estimar as constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (k_1^{aps}), assim como as velocidades iniciais aparentes de degradação (r^{aps}) de cada reator;
- Avaliar o efeito do aumento de COVa na carga orgânica específica volumétrica (COVe) de cada reator.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos assim como uma revisão bibliográfica sobre o tema proposto, os quais serviram de base para a realização desta pesquisa.

Na organização do capítulo, primeiramente foram destacadas as características da vinhaça utilizada nesta pesquisa, as quais a tornam um subproduto de efeito altamente poluidor, assim como os atrativos de sua digestão anaeróbia. Em seguida, discutiu-se a aplicação dos reatores anaeróbios de leito fixo, com vistas das suas vantagens e desvantagens teoricamente aceitas. Foram então apresentados e analisados diversos trabalhos nos quais houve a digestão anaeróbia de vinhaça e outros efluentes industriais nestes reatores.

Expõe-se, então, a problemática do risco de entupimento dos reatores com meio suporte aleatoriamente disposto, o que justificou o desenvolvimento do reator de leito estruturado. Ressaltou-se a necessidade da comparação dos dois reatores para verificar se, com o FVR, de fato seriam alcançadas melhorias nos parâmetros de eficiência, produção de metano, cinética, e as razões para que isso ocorresse.

3.1 Vinhaça: Caracterização, Problemática da Disposição e Digestão Anaeróbia.

A produção industrial de etanol resulta na geração de grande quantidade de resíduos/subprodutos de caráter potencialmente poluidor, os quais demandam por soluções ambientalmente adequadas de tratamento e disposição final. A vinhaça, subproduto gerado na

fase de destilação é, sem dúvida, o mais problemático, e enquadra-se entre os despejos orgânicos industriais de maior potencial poluidor do mundo. Primeiro, por ser gerada em grande quantidade, atualmente em torno de 12 a 14 litros para cada litro de álcool produzido por uma destilaria; e segundo, devido às suas características químicas como acidez (pH: 4 a 5), elevada demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO podendo exceder valores superiores a 100 g L^{-1}), forte odor e cor (WILKIE *et al.*, 2000).

A destinação dada à vinhaça no Brasil é a irrigação das próprias lavouras de cana, prática conhecida como fertirrigação. Devido aos altos teores de nitrogênio, fósforo, potássio e matéria orgânica, admite-se que a vinhaça, quando aplicada de maneira adequada, enriquece o solo e a cana (Freire e Cortez, 2000). Neste caso, argumenta-se que há economia em gastos com fertilizantes comerciais, além do melhoramento da produtividade agrícola. Desta forma, por meio de uma perspectiva econômica, a disposição da vinhaça no solo representa a solução mais simples e barata, sendo esta prática até mesmo amparada por legislação ambiental.

Apesar das vantagens, a fertirrigação é acompanhada de problemas ambientais que acabam limitando-a. Sabe-se que altas concentrações de potássio, matéria orgânica, metais, e outras substâncias presentes na vinhaça, tornam a fertirrigação uma prática perigosa se realizada arbitrariamente. Vários autores apontam que a prática contínua da fertirrigação em uma mesma área pode levar a contaminação do solo e das águas subterrâneas e superficiais (HASSUDA, 1999; LYRA *et al.*, 2003); problemas de lixiviação e salinização do solo (SILVA *et al.*, 2007). Por outro lado, em virtude da proibição do lançamento de vinhaça, mesmo que tratada, em rios nacionais, assim como das vantagens ao solo e à cultura, essa prática é atualmente a mais utilizada. Recorre-se então à busca de processos que, de alguma forma, permitam o aproveitamento da vinhaça como matéria-prima, ao mesmo tempo em que melhorem, ou ao menos mantenham, suas características fertilizantes.

Uma alternativa é a digestão anaeróbia da vinhaça em reatores biológicos para a geração de biogás, rico em metano, que pode ser usado na geração de energia térmica.

Para que seja realmente factível o uso de reatores anaeróbios na digestão de vinhaça das usinas de açúcar e álcool, é necessário que estes sejam capazes de assimilar altas cargas de matéria orgânica mantendo o equilíbrio do processo, assim como os choques de carga, intermitência da produção e a sazonalidade da safra. Um tipo de reator biológico que atende esses requisitos são os reatores de biomassa imobilizada. Com a imobilização da biomassa (em grânulos ou material suporte) aumenta-se muito o tempo de residência dos microrganismos, podendo-se minimizar o tempo de detenção hidráulica. Desta forma, esses reatores podem vir a ser menores com a consequente redução nos custos de instalação.

3.2 Reatores anaeróbios de leito fixo

Os reatores anaeróbios de leito fixo evoluíram dos filtros anaeróbios comumente aplicados ao tratamento de efluentes há várias décadas. Um biodigestor anaeróbio de leito fixo consiste em um reator preenchido com um material inerte em seu interior, o qual prove uma grande área superficial para o crescimento microbiano. O efluente ou substrato passa através do meio e microrganismos aderem uns aos outros, desenvolvendo uma fina camada de microrganismos anaeróbios chamada de biofilme. Os microrganismos continuam a se desenvolver removendo a matéria orgânica do efluente conforme o fluxo passa pelo reator. O material suporte permite assim a retenção dos microrganismos dentro do reator por tempo muito maior que o de retenção do líquido (SINGH e PRERNA, 2009). Entre os materiais suporte comumente utilizados para a fixação dos microrganismos estão: areia, argila expandida, vidro, quartzo, vários tipos de plásticos e espumas.

Muito embora também existam microrganismos suspensos nos reatores de leito fixo e ainda que alguns autores, como Yang e Dahab (1983), tenham atribuído a estes maiores atividades catalítica do que aos próprios microrganismos aderidos, a imobilização da biomassa dentro do reator é o diferencial dos reatores de leito fixo.

Singh e Perna (2009) apresentaram trabalho onde a imobilização da biomassa em material suporte aumenta as velocidades de conversão do substrato pela redução da sensibilidade à variações de concentração (cargas de choque) e à presença substâncias inibidoras. Além disso, admite-se que a alta retenção de microrganismos torne desnecessário o uso de recirculação para aumentar o tempo de atividade catalítica. Diminui-se também a “lavagem” dos microrganismos por conta de altas velocidades ascensionais. Sendo assim, vários autores apontam que os reatores de leito fixo são apropriados para o processamento de efluentes industriais que frequentemente mudam suas características (MOCKAITIS *et al.*, 2014).

3.3 Limitações da aplicação de reatores anaeróbios de leito fixo empacotado

Apesar das vantagens associadas à grande retenção de biomassa ativa dentro dos reatores de leito fixo empacotado, na prática, é exatamente este o principal motivo dos problemas comumente relacionados à sua utilização. Baixas eficiências de reatores com leito aleatoriamente dispostos, são atribuídos ao seu entupimento.

Observa-se que, com o tempo de operação, a própria biomassa imobilizada se reproduzindo e/ou a alta produção de polímeros extracelulares pela mesma, acumula-se nos interstícios do leito. Além disso, a quantidade de sólidos presentes no efluente também pode ficar retida nos interstícios e diminuir o desempenho. Devido a este fato, muitos autores

afirmam que os PBRs são mais adequados para a digestão de efluentes com baixas concentrações de sólidos suspensos, ou em outro caso, que seja aplicada uma alta taxa de recirculação (SINGH e PRERNA, 2009). No entanto, esta é uma questão ainda a se analisar, haja vista que existem trabalhos nos quais reatores de leito fixo apresentaram desempenhos satisfatórios mesmo sendo alimentados com efluentes contendo altas concentrações de sólidos suspensos, como observados por Gangagni *et al.*, (2005).

O escoamento do líquido por caminhos preferenciais resulta também no aparecimento de regiões onde não há troca do substrato, as chamadas de zonas mortas. Como consequência, há diminuição do volume útil dos reatores, o TDH real é diminuído e a conversão do substrato pode não atingir o valor desejado, pois o tempo de contato dos microrganismos com a água residuária é diminuído. Com a conversão prejudicada, diminui-se a produção de biogás, culminando com queda na eficiência do sistema. Por estas razões Lettinga *et al.* (1983) apontam que as máximas cargas suportadas por reatores de leito fixo são sensivelmente maiores do que as cargas aplicadas a reatores UASB.

Na tentativa de solucionar, ou ao menos minimizar os problemas do entupimento, utilizam-se comumente estratégias de operação como alimentação em fluxo descendente (Jawed e Tare, 2000) e/ou a aplicação de elevadas taxas de recirculação (Sánchez Riera *et al.*, 1982; Jung e Choi, 1995) para garantir maior mistura da biomassa com o efluente. Com relação à esta última estratégia, uma desvantagem prática fica claramente exposta - o encarecimento do sistema e de sua operação, por conta dos custos das bombas de recirculação e da energia gasta por elas.

Saleh e Mahmood (2004) apontam ainda que o principal entrave para o projeto desses reatores é a perda de volume útil comparado com outros reatores de alta taxa, devido ao volume ocupado pelo leito.

É geralmente aceito que os problemas supracitados são os principais obstáculos da aplicação da tecnologia de leito fixo para a digestão anaeróbia de efluentes em escala real. E deve ser este mesmo o motivo para a busca de soluções que alcancem o melhor aproveitamento das vantagens comumente associadas a estes reatores.

3.4 Reatores anaeróbios de leito fixo empacotados aplicados à digestão anaeróbia de vinhaça e outros efluentes industriais

A Tabela 1 mostra diversos trabalhos que avaliaram o desempenho de reatores de leito fixo no tratamento de diversos efluentes industriais. Informações complementares, como técnicas de análise utilizadas, condições nas quais os experimentos foram desenvolvidos, carga orgânica e forma de avaliação também são mostradas e discutidas em seguida.

Tabela 1. Principais estudos envolvendo reatores de leito fixo na digestão anaeróbia de vinhaças e outros efluentes.

Efluente	COVa (kgDQO m ⁻³ d ⁻¹)	T (° C)	TDH (d)	SST (g L ⁻¹)	Volume (L)	Material Suporte	Duração (dias)	DQO _{remov.} (%)	CH ₄ (%)	Y (L CH ₄ .g ⁻¹ DQO _{remov.})	Referência
<i>Vinhaça de melação de cana de açúcar</i>	16,6	-	4	7,7	23,5	Cerâmica	-	67	63,4	-	(Sánchez e Travieso 1988)
<i>Vinhaça de melação de cana de açúcar</i>	14,2 a 20,4	37	3,3 a 2,5	-	10 ³	Anéis de papelão ondulado	220	62	50 a 55	0,22	Bories <i>et al.</i> (1988)
<i>Vinhaça de melação</i>	PBR – (9 a 7) UASB –(7,2 a 10)	35±2	4,3 a 1 7,3 a 0,7	2 a 0,4	PBR- 5,4 UASB- 4,4	Esferas de Plástico	-	PBR-(68 a 79) UASB-(71 a 74)	PBR-(51 a 70) UASB (57 a 66)	PBR (0,2 a 0,24) UASB (0,24 a 0,29)	Jhung e Choi <i>et al.</i> (1995)
<i>Vinhaça de melação</i>	6,2 a 31	37	30 a 6	-	1 L	Cravão vegetal Casca de coco	-	64	60	-	Acharya <i>et al.</i> (2008)
<i>Vinhaça de beterraba</i>	9,6	-	0,83	-	60	Anéis de polipropileno	80	93	-	-	Farhadian <i>et al.</i> (2007)
<i>Percolado de resíduo de batata</i>	PBR-4,7 UASB-6,1	-	13,2 a 2,8	-	PBR-0,7 UASB-0,84	Esferas de Plástico	100	PBR– 98 UASB–98	PBR-66 UASB 59	PBR-0.16 UASB-0.23	Parawira <i>et al.</i> (2006)

Tabela 1. Principais estudos envolvendo reatores de leito fixo na digestão anaeróbia de vinhaças e outros efluentes (cont.).

Efluente	COVa (kgDQO m ⁻³ d ⁻¹)	T (° C)	TDH (d)	SST (g L ⁻¹)	Volume (L)	Material Suporte	Duração (dias)	DQO _{remov.} (%)	CH ₄ (%)	Y (L CH ₄ .g ⁻¹ DQO _{remov.})	Referência
<i>Soro de queijo</i>	70	-	1	5	1.5	Carvão	30	76,6	-	0,12	Patel <i>et al.</i> (1995)
<i>Efl. Sintético (açúcar mascavo)</i>	2 a 12	-	0,8 a 1,1	-	UAF-48 DAF-48		600	UAF-78 a 40 DAF-85 a 45	-	1 a 0,8 1 a 0,9	Jawed e Tare (2000)
<i>Efl. de Indústria farmacêutica</i>	1,5 a 11	-	20 a 1,7	7,5	8.5	Anéis de PVC	120	70	68	0,25	Gangagni <i>et al.</i> (2005)
<i>Vinhaça de cana de açúcar</i>	11,13–4,53	-	4-8		UASB (15,5) HIB. (15,5)		50	UASB – 74 HIB. - 79	-	UASB - 0,341 HIB. - 0,344	Grandhi <i>et al.</i> (2011)
<i>Efl. Sintético (esgoto sanitário)</i>	0,7 a 11	-	0.5	-	4,77	Espuma de poliuretano	140	82	-	-	Camiloti <i>et al.</i> (2013)
<i>Sintético (esgoto sanitário)</i>	0,8	-	0.5	-	4,77	Espuma de poliuretano	36	78	-	-	Mockaitis <i>et al.</i> (2014)

(*) - Ajuste da C:N:P (350:7:1); UAF (upflow anaerobic filter); DAF (downflow anaerobic filter) ; HIB. = híbrido de UASB e Filtro Anaeróbio; “-“= não informado.

Bories *et al.* (1988) investigaram a digestão anaeróbia de vinhaça de melação em escala piloto. Os autores utilizaram um filtro anaeróbio de fluxo descendente de 10 m³ preenchido com anéis de papelão como meio suporte, o qual foi inoculado com 4 m³ de lodo advindo da própria lagoa de armazenamento de vinhaça da destilaria. A COVa foi aumentada de 9,2 a 20,4 kgDQO m⁻³ d⁻¹, pela diminuição do TDH, de 4,9 para 2,7 dias, respectivamente. Verificou-se maior produtividade de biogás na carga de 20,4 kgDQO m⁻³ d⁻¹, sendo a eficiência do reator de 62%. Os autores consideraram que o sistema se manteve estável, pois com o incremento de COVa, as concentrações de acetato e propionato foram estáveis e não superiores de 400 mg L⁻¹ e 1.200 mg L⁻¹, respectivamente. Além disso, houve efetiva remoção de DQO solúvel, assim como boa porcentagem de metano no biogás (50%) e rendimento de metano (0,22 L CH₄ g⁻¹ DQO_{removida}). Nesta pesquisa não houve problemas com o entupimento do filtro, muito provavelmente por conta do sistema operar com alta taxa de recirculação de líquido e de biogás, para garantir boa mistura. O sucesso do sistema de Bories *et al.* (1988) foi atribuído à efetiva colonização dos microrganismos ao meio suporte do reator (0,8 g ST/g meio suporte, equivalente a 47 gST L⁻¹_{reator}). Em comparação com os dados da literatura até aquele momento, os autores provaram que os resultados apresentados estiveram entre os melhores para produção de biogás sob alta carga orgânica.

No estudo comparativo desenvolvido por Parawira *et al.* (2006), os autores observaram que para a digestão do percolado do resíduo de batata, o reator de leito fixo empacotado com esferas de plástico apresentou eficiência inferior ao reator UASB. As máximas cargas aplicadas em que o reator apresentou estabilidade foram de 4,7 g DQO L⁻¹ d⁻¹ para o PBR e 6,1 g DQO L⁻¹ d⁻¹ para o reator UASB, e o rendimento de metano de 0,16 e 0,23 L CH₄ g⁻¹DQO_{remov.} a 37 °C, respectivamente. Para cargas maiores os reatores apresentaram sinais de instabilidade na digestão anaeróbia com diminuição dos valores de pH, de rendimento de metano e de alcalinidade parcial, assim como aumento na concentração de

ácidos orgânicos. Embora naquele trabalho tenha sido aplicada recirculação, os autores atribuíram este fato à possibilidade de entupimento e formação de caminhos preferenciais no PBR. Entretanto, não houve experimentos para esta confirmação.

Ainda em Parawira *et al.* (2006), apesar do desempenho inferior do PBR, observou-se que até o momento de colapso, a porcentagem média de metano no biogás foi superior neste reator (80% contra 70% para o UASB). Isso indica maior direcionamento da degradação para a produção de metano, o que pode ser uma vantagem para a recuperação deste gás naquele sistema. Isto obviamente se o problema de entupimento for resolvido, ou ao menos amenizado. Outra questão importante foi que naquele trabalho também houve remoção dos sólidos antes da alimentação do reator, sendo assim, o entupimento observado seria resultante da produção de polímeros extracelulares, ou mesmo do crescimento excessivo da biomassa.

Nos experimentos com vinhaça bruta (29 g L⁻¹), Jung e Choi (1995) registraram que o PBR alcançou COVa de 9g DQO L⁻¹ d⁻¹ com estabilidade e pouco arraste de sólidos. Embora a remoção de DQO e a porcentagem de metano no biogás tenham sido inferiores aos valores apresentados no estudo anterior, o rendimento de metano foi um pouco superior (Y_{CH_4} de 0,2 contra 0,16 L CH₄ g⁻¹ DQO_{remov.} a 35° C – Tabela 1). Além disso, neste caso, o reator não chegou ao colapso, como observado no experimento de Parawira *et al.* (2006). Este fato indica que diferenças operacionais e do tipo de efluente influem tanto na carga aplicada, quanto na quantidade de metano produzido pelo sistema de tratamento.

A operação em fluxo descendente e recirculação de 500% foram estratégias adotadas para evitar o entupimento do reator em Jung e Choi (1995). Com relação à direção do fluxo, os autores argumentaram que quando o escoamento descendente da fase líquida se encontra com o escoamento ascendente da fase gasosa, as forças cisalhantes promovem a auto limpeza do reator (sólidos retidos). Além disso, poderia ocorrer que a maior parte dos microrganismos e as bolhas de biogás se formem na parte superficial do reator, decantando e facilitando a

liberação destas bolhas, assim como a auto limpeza da fase sólida. Nos experimentos com vinhaça diluída ($SST=0,4 \text{ g L}^{-1}$), o aumento de COV a acima de $7 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ provocou grande redução na eficiência do filtro anaeróbio (79% para 56%), fato este atribuído ao entupimento e formação de caminhos preferenciais devido ao experimento anterior, quando os pesquisadores trabalharam com vinhaça concentrada ($SST=2 \text{ g L}^{-1}$). Um descarte de lodo resultou em melhor desempenho do PBR, sendo esta prática regular sugerida pelos autores para evitar os problemas hidrodinâmicos.

Grandhi *et al.* (2011) também realizaram um estudo comparativo entre um reator UASB e um reator híbrido (combinação de UASB e filtro anaeróbio) na digestão de vinhaça de cana de açúcar. Os autores relataram melhor desempenho do reator híbrido por conta da maior retenção de biomassa dentro do sistema. Como em Jhung e Choi (1995), neste estudo também foi buscada a granulação por meio de alimentação com vinhaça diluída (1%). O estudo hidrodinâmico mostrou que o padrão de escoamento do reator híbrido era do tipo pistonado, diferentemente do reator UASB que apresentou o padrão do tipo mistura completa.

Patel *et al.* (1995) alcançaram alta carga orgânica aplicada em reatores preenchidos com carvão ($70 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$). Comparando estes resultados com outros presentes na Tabela 1, observa-se que houve baixa produção de biogás e de metano ($0,12 \text{ LCH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{remov.}}$). No entanto, de acordo com os autores, as análises foram realizadas no estado de estabilidade dos reatores, sendo que a não variação dos parâmetros remoção de DQO (76%) e pH de saída (7) indicou que o sistema estava operando sob condições estáveis. Não houve entupimento, nem arraste de sólidos neste trabalho, mesmo considerando a alta concentração de sólidos no efluente (5 g SST L^{-1}). É possível que o pouco tempo de operação dos reatores (apenas 30 dias) não tenha resultado em entupimento, visto que isto ocorre após longos tempos de operação. Outra questão importante é que as altas velocidades ascensionais aplicadas ($TDH = 1 \text{ d}$, volume = $1,5 \text{ L}$) em relação às outras pesquisas analisadas podem ter prevenido o

entupimento. Contudo, o pequeno período de operação deve ter sido o fator preponderante, uma vez que um mês é um período muito curto para conclusões precisas.

O reator piloto de Farhadian *et al.* (2007) (60 L) suportou bem uma COVa de 9,6 kgDQO m⁻³ d⁻¹ com alta remoção de DQO (93%) e estabilidade do pH de saída (6,5). Igualmente ao trabalho anterior, nenhum problema operacional como mudanças no padrão de escoamento ou lavagem de sólidos foi relatado pelos autores. No entanto, no experimento relatado não houve tentativa de aumentar a COVa.

Farhadian *et al.* (2007) também avaliaram a remoção de DQO e a quantidade de sólidos suspensos ao longo da altura do reator, feito com a análise de vários pontos de coleta distribuídos ao longo do comprimento do reator. Foi observado que praticamente 50% da remoção da matéria orgânica se davam nos primeiros 50 cm do reator de 3 metros de altura, assim como que a aglomeração da biomassa (SSV) também se deu mais próxima à base do reator. De acordo com os autores, a principal razão para o bom desempenho do sistema foi a grande retenção de biomassa dentro do reator. Ainda discutiu-se que altura do reator pode não ser tão importante para a degradação do substrato quanto se considerava no projeto do experimento. Como conclusão os autores apenas enfatizaram a importância dos PBR na digestão de efluentes industriais concentrados.

Jawed e Tare (2000) apresentaram uma análise da biomassa retida em dois filtros anaeróbios (um em fluxo ascendente – UAF e outro em fluxo descendente – DAF) após 20 meses de operação com efluente sintético. De acordo com os autores, os parâmetros de desempenho como remoção de DQO, produção e rendimento de metano não diferiram significativamente um do outro. No entanto, uma análise “pós-morte” revelou que parte considerável do volume útil dos filtros (42% do DAF e 49% do UAF) foi ocupada pela biomassa retida no leito, levando a uma redução estimada de 50% do TDH esperado.

Ao drenarem o líquido, Jawed e Tare (2000) constataram que a parte inferior dos reatores era composta essencialmente por sólidos suspensos. Ainda, observou-se que a biomassa foi simplesmente retida nos interstícios dos reatores, não se desenvolvendo fixada na superfície do suporte como se esperava.

Gangagni *et al.* (2005) empregaram alta concentração de sólidos no efluente (SST = $5,1 \text{ g L}^{-1}$) e também não relataram problemas com arraste de sólidos ou entupimento do reator com suporte de anéis de PVC. As condições ótimas de operação foram COVa de $10 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ e TDH de 1,7 dia, com bons parâmetros de desempenho (remoção de DQO de 70% com 67% de CH_4 no biogás e rendimento de $0,25 \text{ LCH}_4 \text{ g}^{-1} \text{DQO}_{\text{remov.}}$). Foi sugerido que a alta porosidade do leito (90%) foi muito importante para que as reações bioquímicas ocorressem na biomassa suspensa e ao mesmo tempo não houvesse o entupimento do reator.

No trabalho de Gangagni *et al.* (2005) também foi feito um estudo de choques súbitos de COVas (de 1,5 para $5 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ e de 10 para $15 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$). Observou-se que, embora a remoção de DQO e o rendimento de metano tenham caído para menos do que 50%, o reator se recuperou rapidamente após o retorno à COVa anterior, demonstrando a resiliência do sistema com biomassa fixa.

3.5 Estudos com o reator anaeróbio de leito estruturado (FVR)

Na busca pela eliminação ou minimização dos efeitos comumente descritos na literatura quanto às anomalias de escoamento e entupimento de reatores de leito empacotado, Camiloti *et al.* (2013) apresentam o primeiro estudo com a utilização do reator de leito estruturado em hastes de espumas de poliuretano (FVR). Esta é uma nova configuração de biorreator anaeróbio, a qual foi desenvolvida para buscar melhor desempenho dos reatores

com biomassa imobilizada.

Neste estudo em particular, o objetivo mais importante foi desenvolver um reator para altas concentrações de sulfato. Verificou-se a degradação simultânea de matéria orgânica e sulfato no FVR usando efluente sintético, com baixa concentração de sólidos. Foram testadas várias razões DQO/SO_4^{2-} (6,1 a 1,7), sendo observado melhor desempenho do sistema (remoção de DQO = 82%) na razão igual a 1,7. Os autores utilizaram o modelo cinético de Monod simplificado para avaliarem a inibição do sistema na faixa de razões DQO/SO_4^{2-} supracitadas, constatando, segundo os mesmos, uma possível inibição na razão DQO/SO_4^{2-} igual a 0,72. Além disso, os autores também comprovaram a importância das bactérias redutoras de sulfato (BRS) na remoção de DQO dentro das razões estudadas. A importância deste trabalho não se dá apenas pelo uso do FVR, mas também buscar a melhor configuração de reator para o tratamento de efluentes com altas concentrações de SO_4^{2-} , substância esta também presente em altas concentrações na vinhaça (Tabela 4). Apesar da pequena concentração de sólidos no efluente utilizado, e das diferenças para efluentes reais, os autores concluíram a pesquisa apontando que o FVR deveria ser testado com efluentes reais e com alto teor de sólidos.

3.6 Considerações Finais

Diante do exposto, é evidente a necessidade de superação dos problemas de entupimentos dos reatores de leito aleatoriamente disposto para a plena utilização das vantagens da imobilização da biomassa. A alta porosidade do meio suporte, assim como a obtenção de mais espaços vazios no reator são aspectos de grande importância para permitir maiores taxas de reação e, simultaneamente, evitar o entupimento (YOUNG e MCCARTHY, 1967).

O desenvolvimento do reator de leito estruturado é precisamente uma tentativa de melhoramento da tecnologia de reatores anaeróbios de leito empacotado. Para que o FVR possa se tornar um dia uma tecnologia aplicável, como já é o PBR, primeiramente, serão necessários estudos que busquem a melhor compreensão do desempenho do sistema anaeróbio nesta configuração, ainda em escala de laboratório. Neste sentido, um estudo comparativo entre os dois reatores pode oferecer respostas confiáveis para a verificação das reais vantagens que o FVR pode trazer em relação àqueles dos quais ele evoluiu. Camiloti *et al.*(2013) e Mockaitis *et al.*(2014) obtiveram resultados promissores. Para dar continuidade a estes trabalhos, almeja-se também com esta pesquisa, a digestão anaeróbia de um efluente real, o que ainda não foi feito nos trabalhos citados.

Embora outros reatores anaeróbios possam ser utilizados na digestão anaeróbia de vinhaça de cana de açúcar, e disso há muitos relatos na literatura, principalmente com relação aos reatores UASB; nesta pesquisa buscam-se fundamentos para o melhoramento da tecnologia dos PBRs, dos quais também se tem notícia de operação em escala plena, porém em menor grau. Além disso, há pouquíssimos reatores projetados para a digestão anaeróbia de vinhaça em escala plena no Brasil. Este cenário reflete outros problemas como balanço de custo do reaproveitamento de metano, haja vista que nas instalações fabris, geralmente já existe todo um sistema instalado para a cogeração de energia mediante a queima de bagaço.

Contudo, para que um sistema seja realmente capaz de trazer uma nova fonte de renda, seja para as destilarias, ou para terceiros que queiram investir na digestão anaeróbia de vinhaça, é necessário que esta tecnologia produza o maior rendimento de metano, e com a maior segurança operacional possível. Portanto deseja-se também dar mais um passo na resolução de um grande problema ambiental que a disposição controlada de vinhaça representa para o país, reduzindo a carga orgânica da mesma, mantendo suas características nutrientes e, principalmente, oferecendo a possibilidade de lucro com o uso do metano.

CAPÍTULO 4

MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Reatores anaeróbios de leito fixo

Os reatores anaeróbios utilizados nesta pesquisa foram construídos em PMMA (polimetilmetaacrilato) transparente, com sete pontos de coleta de amostras líquidas ao longo de sua altura. O volume útil de cada reator é de 3,4 L (FVR) e 2,6 L (PBR). Ambos foram mantidos dentro de uma câmara termostaticada para operar à temperatura constante de 30 °C, caracterizando uma operação em condições mesofílicas.

Cada reator foi dividido em quatro zonas: zona de alimentação (1); zona de leito (2); zona de saída do efluente (3) e zona de saída de biogás (4), como apresentado na Tabela 2. A zona de leito de cada reator foi separada por telas de aço inoxidável com cinco milímetros de abertura, fixadas por hastes de cinco milímetros do mesmo material.

A Tabela 2 sumariza as características construtivas e dimensionais de cada biorreator.

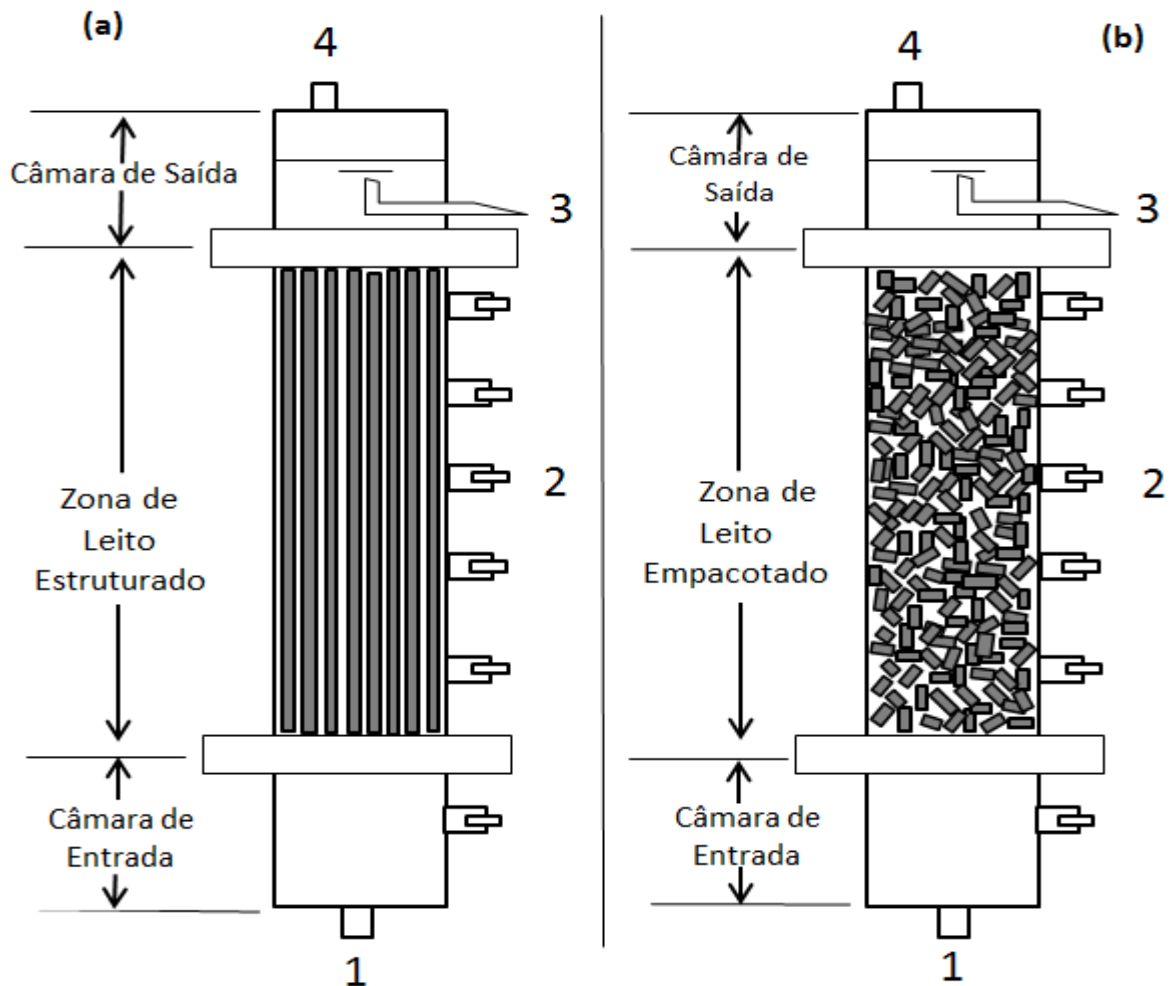


Figura 1. (a) Desenho esquemático do reator anaeróbio de leito fixo estruturado e (b) – do reator anaeróbio de leito fixo empacotado.

Tabela 2. Dimensões e volumes dos reatores.

Característica	FVR	PBR
<i>Diâmetro Interno</i>	8 cm	8 cm
<i>Altura Total</i>	78 cm	82 cm
<i>Altura Útil</i>	73 cm	75 cm
<i>Volume Útil</i>	3,4 L	2,7 L
<i>Zona de Entrada (L_1)</i>	10 cm	15 cm
<i>Zona de leito (L_2)</i>	62 cm	60 cm
<i>Zona de Saída (L_3)</i>	5 cm	5 cm
<i>Headspace (L_4)</i>	5 cm	7 cm
<i>Porosidade do leito</i>	92,64%	72,3%
<i>Distância entre Amostradores</i>	10 cm	10 cm

4.1.2. Material suporte

O material suporte que preencheu ambos os reatores foi espumas de poliuretano. A escolha do material foi baseada no estudo de Blundi *et al.* (2001) os quais observaram que este possui grande área superficial específica, o que contribuiu para a maior retenção de biomassa nos reatores em relação a outro materiais utilizados.

O reator de leito estruturado foi preenchido com aparas retangulares desta mesma espuma, longitudinalmente fixadas por meio de duas telas de metal em cada extremidade. O reator de leito empacotado foi preenchido com pedaços retangulares de espuma, enrolados em espirais de caderno e aleatoriamente dispostos. A Figura 2 apresenta fotos dos meios suportes de cada reator, assim como a sua disposição dentro e fora de cada um. As características específicas de cada meio suporte são apresentadas na Tabela 3.

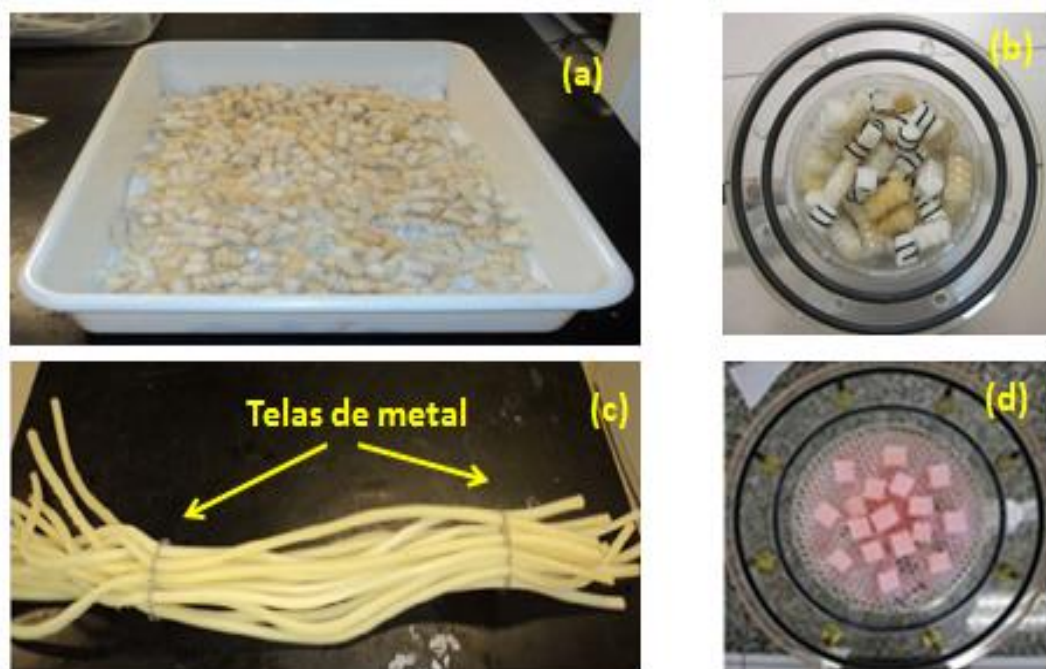


Figura 2. (a) pedaços de espuma cortados livres em bandeja de armazenamento; (b) vista frontal do reator empacotado preenchido com os pedaços de espumas aleatoriamente dispostos; (c) aparas retangulares do reator estruturado, fixadas por meio de uma tela de metal.

Tabela 3. Características das espumas de poliuretano utilizadas como meio suporte dos reatores.

Espuma de poliuretano	Disposição	Quantidade	Dimensões (uma haste/ um pedaço)	Peso seco total (g)	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Área Específica ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)
<i>FVR</i>	Aparas paralelepipedais fixadas longitudinalmente	16 hastes	74 cm x 1 cm x 1 cm	30	0,00158	400
<i>PBR</i>	Pedaços livres paralelepipedais dispostos aleatoriamente	534 pedaços livres	3.5 cm x 1 cm x 1 cm	180	0,0047	457

4.1.3 Vinhaça

A vinhaça utilizada nos experimentos foi coletada mensalmente no tanque de equalização de indústria sucroalcooleira (Usina São Martinho, localizada na cidade de Pradópolis – SP). Após a coleta e a chegada do material ao laboratório, o efluente foi armazenado em reservatórios plásticos de polipropileno de 20 litros, e mantidos em freezer (-20°C) antes do uso, a fim de preservar suas características físico-químicas. Como é sabido que a qualidade da vinhaça varia ao longo da safra, a Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros analisados em três diferentes coletas ao longo do ano de 2014.

Tabela 4. Composição de três amostras de vinhaça utilizada nos experimentos.

Parâmetros Físico-Químicos	Unidades	Amostras		
		1	2	3
<i>pH</i>		4,49	4,50	4,42
<i>DQO bruta</i>	(mg O ₂ L ⁻¹)	32.200	19.960	28.650
<i>DQO solúvel (0.45 µm)</i>	(mg O ₂ L ⁻¹)	18.000	16.000	23.000
<i>DBO₅ Bruta</i>	(mg O ₂ L ⁻¹)	15.140	8.238	17.502
<i>Ácidos Voláteis</i>	(mgHac L ⁻¹)	2.370	1.350	2.650
<i>Alcalinidade Total</i>	(mg CaCO ₃ L ⁻¹)	210	105	226
<i>N. Amoniacal</i>	(mg N L ⁻¹)	58	88	119
<i>N.T.K</i>	(mg N L ⁻¹)	836	392	873
<i>Nitrato</i>	(mg N-NO ⁻³ L ⁻¹)	462	87	382
<i>Nitrito</i>	(mg N-NO ⁻² L ⁻¹)	0,010	0,016	< 0,001
<i>Sulfato</i>	(mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹)	900	660	1425
<i>Sulfeto</i>	(mg S ²⁻ L ⁻¹)	6.980	1.980	3.110
<i>Fenol</i>	(mg C ₆ H ₅ OH L ⁻¹)	2,00	3,00	3,00
<i>Série de Sólidos</i>	Unidades			
<i>Sólidos Totais</i>	(mg L ⁻¹)	26.632	15.093	27.752
<i>Sólidos Totais Fixos</i>	(mg L ⁻¹)	7.686	3.985	10.028
<i>Sólidos Totais Voláteis</i>	(mg L ⁻¹)	18.946	11.108	17.724
<i>Sólidos Suspensos Totais</i>	(mg L ⁻¹)	5.700	2.610	5.440
<i>Sólidos Suspensos Fixos</i>	(mg L ⁻¹)	350	230	1.260
<i>Sólidos Suspensos Voláteis</i>	(mg L ⁻¹)	5.350	2.380	4.180
<i>Sólidos Dissolvidos Totais</i>	(mg L ⁻¹)	20.932	12.483	22.312
<i>Sólidos Dissolvidos Fixos</i>	(mg L ⁻¹)	7.336	3.755	8.768
<i>Sólidos Dissolvidos Voláteis</i>	(mg L ⁻¹)	13.596	8.728	13.544
<i>Metais</i>				
<i>Zinco</i>	(mg Zn L ⁻¹)	0,358	0,123	0,313
<i>Chumbo</i>	(mgPb L ⁻¹)	0,25	0,10	0,30
<i>Cádmio</i>	(mgCd L ⁻¹)	0,088	0,001	0,079
<i>Níquel</i>	(mgNi L ⁻¹)	0,151	0,052	0,185
<i>Ferro</i>	(mg Fe L ⁻¹)	9,57	6,66	10,53
<i>Manganês</i>	(mg Mn L ⁻¹)	2,36	1,78	2,73
<i>Cobre</i>	(mg Cu L ⁻¹)	0,327	0,117	0,278
<i>Cromo Total</i>	(mg Cr L ⁻¹)	0,041	0,031	0,087
<i>Cálcio</i>	(mg Ca L ⁻¹)	509	296,0	671
<i>Magnésio</i>	(mgMg L ⁻¹)	255,8	121,0	244,3
<i>Sódio</i>	(mg Na L ⁻¹)	4.750	1.350	2.600
<i>Potássio</i>	(mg K L ⁻¹)	26,5	23	37,4

4.2 Procedimento Experimental

Os reatores foram inoculados com lodo proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB), que trata água residuária de abatedouro de aves (Dacar Industrial S.A.), sediado em Tietê- SP.

4.2.1 Inoculação do reator de leito empacotado (PBR)

A inoculação do reator de leito empacotado seguiu os procedimentos descritos em Zaiat *et al.* (1994). Inicialmente, o lodo de inoculo foi triturado em liquidificador juntamente com água de torneira (proporção 1:1). A concentração de sólidos totais voláteis medida nesta solução foi igual a 25 g STV L⁻¹. Em seguida o meio suporte (534 pedaços livres de espumas de poliuretano envolvidos em espiral de caderno) foi submerso na solução de lodo e água em um recipiente fora do reator. Após 2 horas submerso (tempo necessário para a aderência da biomassa às espumas), o meio suporte foi então introduzido manualmente no reator. Em seguida o reator foi alimentado com vinhaça diluída na concentração de 2.500 mg L⁻¹, perfazendo uma COVa inicial de partida de 0,8 g DQO L⁻¹ d⁻¹. Esta concentração foi mantida por um mês até o início da Etapa I, com a aplicação da COVa de 2,4 kgDQO m⁻³d⁻¹.

4.2.2 Inoculação do reator de leito estruturado (FVR)

Para a inoculação do FVR, em virtude da dificuldade da montagem do reator, este já montado foi completamente cheio com a solução de lodo e água descrita anteriormente, e deixado em repouso, na posição vertical, por cerca de 2 horas, para a aderência da biomassa

ao meio suporte. Zaiat *et al.* (1994) preconizaram a inoculação mediante a imersão do material suporte na solução fora do reator. Desta forma, o excesso de lodo (parte da biomassa que não teria aderido às hastes) permaneceria no recipiente usado para a imersão do leito, sendo descartado em seguida. No procedimento de inoculação do reator FVR utilizado nesta pesquisa, o excesso de lodo não foi drenado do reator, o que culminou com grande perda de volume útil do mesmo. Este problema foi verificado apenas ao final da operação, com a drenagem total da biomassa.

Após este período, procedeu-se a alimentação do reator com vinhaça diluída na concentração de 2.500 mg L^{-1} , perfazendo uma COVa inicial de partida de $0,8 \text{ g DQO L d}^{-1}$.

A Figura 3 apresenta uma foto dos dois reatores inoculados dentro da câmara termostaticada.



Figura 3. Reatores anaeróbios – FVR (à esquerda) e PBR (à direita).

4.2.3 Desenvolvimento da pesquisa

A presente pesquisa foi desenvolvida em duas etapas distintas. Como estratégia para avaliar os limites operacionais do FVR, e a comparação destes com o PBR, optou-se inicialmente por alimentar ambos os reatores com vinhaça diluída, prosseguindo-se nas fases posteriores com o aumento gradativo da concentração de vinhaça.

Na primeira etapa o TDH foi mantido fixo em 2,5 dias e foram então realizados os estudos comparativos de desempenho operacional e estabilidade. Em seguida para cada incremento de carga orgânica (mediante concentração da vinhaça), foram determinados os coeficientes cinéticos aparentes (k_1^{aps}) as velocidades aparentes de degradação de DOQ solúvel (r^{aps}). Chamou-se velocidade aparentes, pois as velocidades intrínsecas não poderiam ser obtidas nos experimentos realizados nesta pesquisa, uma vez que não foram eliminados os efeitos resultantes dos fenômenos de transferência de massa. No caso de obtenção das velocidades aparentes, estas são válidas apenas para o caso específico das condições experimentais adotadas neste método de obtenção. Sendo assim, para outras escalas não é possível extrapolar os valores obtidos neste experimento. Contudo, esta é a forma mais simples de se obter um valor, ainda que aparente, para as velocidades. A importância disso reside na possibilidade da utilização dos valores obtidos para a comparação entre os dois reatores estudados.

Na etapa seguinte, a concentração de vinhaça foi mantida fixa em 18 g L^{-1} , sendo o TDH diminuído pelo aumento da vazão de alimentação.

4.2.4 Procedimento de alimentação dos reatores

Para a alimentação dos reatores, a amostra de vinhaça foi deixada decantando no reservatório de plástico enquanto descongelava de um dia para o outro. Após isso, inclinava-se então o galão em um reservatório, de maneira a retirar a parte sobrenadante, com menor quantidade de sólidos suspensos. Em seguida a vinhaça ainda era filtrada em papel qualitativo (Nalgon, 80 g m⁻², porosidade 3µm) como forma de diminuir a quantidade de sólidos em suspensão. Tendo em vista que a vinhaça apresenta baixa alcalinidade e baixo pH (200 mg L⁻¹ e 4.5, respectivamente – Tabela 4), após as diluições, a alcalinidade do efluente foi ajustada, inicialmente na proporção 0.35 g NaHCO₃ para cada grama de DQO total de vinhaça. Normalmente, após a adição desta quantidade, o pH da vinhaça subia para valores próximos a 6.5, dentro da faixa ótima para bactérias metanogênicas (CHERNICHARO, 1997). Portanto, ressalta-se que para todos os cálculos de COVa, foi utilizado o valor da concentração da DQO total, porém previamente filtrada (3 µm).

4.3 Etapa 1 – Aumento da carga orgânica volumétrica pela concentração de vinhaça

A carga orgânica aplicada no início dos experimentos (2,4 kgDQO m⁻³ d⁻¹) foi escolhida com base nos experimentos analisados na revisão bibliográfica, e de maneira a avaliar o comportamento dos sistemas em baixas e altas COVas. Após a inoculação (itens 4.2.1 e 4.2.2) procedeu-se a alimentação de ambos os reatores com vinhaça diluída (DQO = 2.500 mg L⁻¹) de maneira a obter a carga orgânica de 1 kgDQO m⁻³ d⁻¹, durante cerca de 20 dias. Após o monitoramento demonstrar estabilidade em remoção de DQO, ácidos voláteis, alcalinidade parcial e concentração de sólidos suspensos voláteis, a COVa foi elevada para 2,4 kgDQO m⁻³ d⁻¹ tomando-se este como ponto de partida para a análise dos resultados.

A Tabela 5 apresenta as concentrações de matéria orgânica (DQO total) com as respectivas cargas aplicadas aos reatores, assim como os intervalos de tempo para a sua mudança. É importante mencionar que tanto os valores das cargas como os intervalos de mudança de carga foram estabelecidos segundo o tempo necessário para o alcance da estabilidade de cada reator.

Tabela 5. Cargas Orgânicas Volumétricas aplicadas em cada reator com o tempo de operação.

Etapa 1	COVa (kgDQO m⁻³ d⁻¹)	Concentração (g DQO L⁻¹)	Tempo de Operação (d)
<i>Fase I</i>	2,4	6	0 – 38
<i>Fase II</i>	3,75	9,375	38 – 90
<i>Fase III</i>	5,5	12,5	90 – 130
<i>Fase IV</i>	7,2	18,75	130 – 160

TDH fixo em 2,5 dias.

4.4 Etapa 2 – Aumento de carga orgânica volumétrica pela diminuição do TDH

Após o estabelecimento da carga orgânica máxima suportada com estabilidade por cada reator com a concentração da vinhaça na Etapa 1 (DQO total de 18 g L⁻¹), a Etapa 2 foi destinada à diminuição do TDH pelo aumento da vazão de entrada em ambos os reatores. Buscou-se nesta etapa avaliar se maiores velocidades ascensionais aplicadas poderiam contribuir para o melhoramento dos sistemas. Benefícios como o aumento da turbulência para o desprendimento de bolhas de biogás dos interstícios do leito, diminuição da resistência à transferência de massa e menor risco de entupimento foram desejados com esta estratégia. Além disso, buscou-se avaliar a viabilidade da aplicação de elevadas cargas orgânicas em TDHs relativamente curtos (menores do que 24 h).

Da mesma forma que esperado na Etapa 1, ressalta-se que tanto os valores das cargas como os intervalos para mudança de carga foram estabelecidos segundo o tempo necessário para o alcance da estabilidade dos sistemas.

Tabela 6. Cargas Orgânicas Volumétricas a serem aplicadas em cada um dos reatores com o aumento da vazão de alimentação, e os respectivos períodos de operação estimados.

Etapa 2	COVa (kgDQO m⁻³ d⁻¹)	TDH (d)	Tempo de Operação (d)
<i>Fase I</i>	10	2	160 – 242
<i>Fase II</i>	15	1,7	242 – 283
<i>Fase III</i>	18	1,2	283 – 330

Concentração fixa em 18 g DQO.L⁻¹.

A Tabela 7 apresenta as variáveis físico-químicas monitoradas durante a operação dos reatores, assim como a sua frequência.

Tabela 7. Análises e frequência de monitoramento durante a Etapa 1.

Análises	Frequência ao longo da semana						
<i>DQO Filtrada (3 µm) e</i>							
<i>DQO Solúvel (0.45 µm)</i>							
<i>pH</i>							
<i>Produção de biogás</i>							
<i>Composição do biogás</i>							
<i>Alcalinidade (Total, Parcial e Intermediária)</i>							
<i>Ácidos Orgânicos Voláteis</i>							
<i>Sólidos Suspensos (Totais, Fixos e Voláteis)</i>							

4.5 Avaliação Cinética: remoção de matéria orgânica

Os ensaios cinéticos foram conduzidos após condições de funcionamento estáveis, ou seja, níveis de variabilidade inferiores a 10% tanto para a remoção de DQO solúvel como para a produção de metano foram estabelecidos em cada COVa aplicada aos reatores. As amostras líquidas foram obtidas em diferentes proporções comprimento/diâmetro (L/D) tomando amostras dos orifícios distribuídos ao longo da altura dos reatores (Figura 1-a (2) e b (2)). Para evitar quaisquer distúrbios no padrão de fluxo de cada sistema, a vazão de saída nos pontos de amostragem foi controlada de maneira a ser menor ou igual à vazão de saída do efluente final. Em seguida foram realizadas análises de DQO solúvel das amostras. Cada L/D representou um TDH relativo da vinhaça dentro do reator de modo que para cada COVa aplicada foi obtido um perfil relacionando a DQO solúvel medida e o TDH, ou seja, perfis relacionando a concentração de matéria orgânica em função do tempo (C vs. T).

Um modelo cinético de primeira ordem com concentração de matéria orgânica residual (Equação 1, Rodrigues *et al.*, 2003) foi ajustado aos perfis de decaimento de DQO solúvel para cada COVa para avaliar o comportamento do coeficiente cinético aparente (k_1^{ap}) mediante o aumento da carga orgânica. O ajuste matemático, bem como os parâmetros cinéticos foram obtidos usando o software OriginPro 8 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, EUA) de acordo com o algoritmo de Levenberg-Marquardt. Na Equação 1, DQO_0 e DQO_R correspondem ao afluente matematicamente ajustado (TRH relativo = 0) e concentrações residuais, respectivamente, de matéria orgânica (como DQO solúvel) em $g L^{-1}$, k_1^{ap} é o coeficiente cinético aparente de primeira ordem para DQO em $hora^{-1}$, e TDH é o tempo de detenção hidráulica relativo à cada relação L/D em horas.

$$DQO_{sol.}(t) = DQO_R + (DQO_0 - DQO_R) \cdot \exp(-k_1^{ap} \cdot TDH) \quad (Eq. 1)$$

Foi também realizada uma avaliação cinética complementar com base no cálculo da taxa de degradação aparente da DQO solúvel (r^{ap}) em cada COVa para ambos os sistemas utilizando o *Método das Velocidades Iniciais*, conforme descrito por Fogler (1999). A derivada (dC/dt) de cada modelo ajustado relacionando à DQO e o TDH (Equação 1) foi também obtida usando o software OriginPro 8 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, EUA) e então a velocidade inicial aparente de degradação (que representa r^{ap}) foi calculada quando dC/dt foi igual a zero ($dC/dt = 0$). Os valores obtidos para a r^{ap} foram ainda agrupados em função da COVa aplicada, a partir da qual foi avaliada a cinética para a biodegradação da vinhaça.

4.6 Ensaios hidrodinâmicos Preliminares

Os ensaios hidrodinâmicos preliminares foram realizados com ambos os reatores preenchidos apenas com água e meio suporte, tendo como premissa a sua comparação com o final da operação quando eles estivessem preenchidos com vinhaça e biomassa aderida. Com este ensaio inicial, foi possível determinar o Tempo de Detenção Hidráulica real (θ_h) dos reatores e avaliar a mudança no comportamento do escoamento, mediante o mesmo ensaio ao final dos experimentos. Nos ensaios iniciais (apenas com água), os reatores foram preenchidos com água de abastecimento e em seguida alimentados com solução-traçador (10 g L⁻¹ de cloreto de sódio) na forma de degrau. Após o término da operação, para os ensaios finais, os reatores foram mantidos em alimentação com vinhaça e em seguida alimentados com a mesma solução-traçador dos ensaios iniciais, na forma de degrau.

Uma sonda registrava a condutividade da água efluente dos reatores em intervalos de tempo predeterminados. Isso ocorreu por um período equivalente a três vezes o TDH teórico (72 h). A sonda foi acoplada a um sistema aquisição de dados (CBL 2 TM – TI 89 Texas

Instruments), de onde foi possível transmiti-los e tratá-los com o auxílio dos softwares Microsoft Excel e Origin®.

Desta maneira foi obtida a curva C (Concentração de traçador x Tempo). Em virtude do formato desta curva, a mesma foi ajustada pelo modelo sigmoidal de Boltzmann e a curva E (derivada obtida da curva C – obtida com o auxílio do software Origin®), representou a distribuição do TDH real.

O TDH médio real foi determinado de acordo com as seguintes equações (Levenspiel, 2000):

$$\theta_h = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot c(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} c(t) \cdot dt} = E(t) \quad \text{Equação 2}$$

Onde

θ_h = TDH médio real;

C = concentração do traçador e

t = o tempo.

$E(t)$ significa a distribuição dos tempos de residência.

A dispersão da distribuição é indicada pela variância das curvas e foi calculada pela equação 3 (Levenspiel, 2000):

$$\delta^2 = \int_0^{\infty} (t - \theta_h) \cdot E(t) \cdot dt \quad \text{Equação 3}$$

Com estes dados calculou-se então a variância adimensional (σ_θ^2) (Equação 4) e foi utilizado modelo uni-paramétrico de tanques de mistura completa em série (*Modelo de Reatores em Série*) para calcular o número de reatores de mistura de igual volume (N), com a equação 5 (Levenspiel, 2000):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\theta_h^2}$$

Equação 4

$$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2}$$

Equação 5

4.7 Métodos analíticos

4.7.1 Considerações sobre a diluição da vinhaça para alimentação dos reatores

A análise de DQO total já demonstra por si só um efluente com alto teor de matéria orgânica, razão pela qual se optou por não aplicar a vinhaça aos reatores na concentração natural, mas apenas após diluição. Isto foi decidido a fim de assegurar que os reatores não fossem submetidos a um grande choque de carga orgânica (DQO) e/ou de sólidos ou de substâncias inorgânicas como sulfatos, (SO_4^{-2}), o que poderia incapacitá-los de exercerem a digestão anaeróbia. Além disso, Jung e Choi (1995) observaram melhores desempenhos de reatores quando deram partida nos mesmos com vinhaça diluída ao invés de vinhaça concentrada.

A base para obter a vinhaça com concentração de matéria orgânica de 6.000 mg L^{-1} (necessária para esta fase inicial) foi a DQO total de cada amostra filtrada no papel $3 \mu\text{m}$, com a posterior diluição necessária. Desta forma, todas as outras análises dos parâmetros de entrada, foram realizadas com a vinhaça já diluída.

4.7.2 Variáveis Físico-Químicas

O desempenho operacional dos reatores foi avaliado a partir do monitoramento dos seguintes parâmetros: pH, DQO total, DQO solúvel, sólidos suspensos voláteis (SSV), ácidos orgânicos voláteis (AOVs) e solventes, alcalinidade parcial (AP) e alcalinidade intermediária (AI). As medições de pH, DQO e SSV foram realizadas de acordo com as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). As análises de alcalinidade parcial e intermediária foram realizadas a partir da metodologia descrita em Ripley *et al.* (1986).

A medição da quantidade de biogás gerada nos reatores foi feita com o auxílio de frascos de Mariotte. As determinações de ácidos voláteis intermediários e a composição do biogás foram realizadas por meio de cromatografia gasosa, de acordo com Adorno *et al.* (2014).

4.7.3 Determinação de ácidos orgânicos voláteis e solventes

As análises dos ácidos orgânicos intermediários: acético, propiônico, isobutírico, butírico, isovalérico, valérico e capróico, e dos solventes: metanol, etanol e n-butanol foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu GC 2010, equipado com detector de ionização de chama (DIC) e coluna HPINNOWAX, de 30 m x 0,25 mm (diâmetro interno) x 0,25 µm (espessura de filme), de acordo com o protocolo descrito em Adorno *et al.* (2014).

4.7.4 Volume de gás produzido

O volume de gás produzido foi medido empregando-se o método de deslocamento de líquido utilizando frascos de *Mariotte* de volume de 2L.

4.7.5 Composição de biogás (quantidade de metano)

As análises da composição do biogás gerado nos reatores – hidrogênio (H₂); dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) - foram realizadas em cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2010, equipado com uma coluna capilar Carboxen 1010 PLOT (30 m x 0,32 mm) e detector de condutividade térmica. A temperatura do injetor do detector foi mantida em 220°C e

230°C, respectivamente, e a rampa de aquecimento da coluna foi de 130°C a 135°C, a 46°C min⁻¹. A vazão do gás de arraste (argônio) utilizado foi de 5,66 mL min⁻¹ e o volume de amostra injetado foi de 500 µL.

4.7.6 Carga orgânica volumétrica específica (COVe)

A COVe é definida como a carga orgânica volumétrica aplicada (COVa) por unidade de biomassa em um determinado tempo (g DQO g⁻¹SSV d⁻¹). Neste trabalho, para o cálculo da COVe em um determinado tempo foi necessário estimar a quantidade de biomassa presente em cada reator. No intuito de aferir o coeficiente de rendimento celular ($Y_{x/s}$), ao final da operação, realizou-se a medida de biomassa total produzida e o total de substrato consumido. Assim, o cálculo do $Y_{x/s}$ se realizou mediante a Equação 6.

$$Y_{x/s} = \frac{x_t}{S_c} \quad \text{Equação 6}$$

Sendo

$$x_t = x_a + x_s + x_e + x_d \quad \text{Equação 7}$$

Na qual

$Y_{x/s}$ = coeficiente de rendimento celular (g SSV g⁻¹DQO_{remov.});

x_t = quantidade de SSV total produzido durante o tempo de operação em (g);

x_a = quantidade de SSV aderidos e intersticiais no material suporte ao final da operação em (g);

x_s = quantidade de SSV do líquido drenado do reator ao final da operação em (g);

x_e = total de SSV no efluente líquido durante o período experimental em (g);

x_d = quantidade de SSV dos descartes realizados do fundo do reator (g) - apenas utilizado para o reator empacotado;

S_c = total de substrato consumido durante o período experimental em (gDQO).

Para o cálculo da biomassa aderida (x_a), no caso do reator estruturado, ao final da operação realizou-se a análise dos sólidos suspensos voláteis de três diferentes hastes (triplicata), multiplicando-se este valor por 16 (nº total de hastes no reator). No caso do reator empacotado, foi feita a média dos sólidos suspensos voláteis presentes em seis pedaços de espumas, multiplicando o valor encontrado por 534 (nº de espumas dentro do reator).

x_e foi determinado por meio da integral da vazão mássica da biomassa de arraste em função do tempo, segundo a Equação 8.

$$x_e = \int_0^t w_x \cdot dt \quad \text{Equação 8}$$

Na qual

w_x = vazão mássica da biomassa de arraste em g SSV h⁻¹, que correspondente à concentração de SSV saindo no efluente líquido pela vazão, conforme a Equação 9.

$$w_x = SSV_e \cdot Q \quad \text{Equação 9}$$

Na qual

SSV_e = concentração de sólidos suspensos voláteis no efluente em g L⁻¹;

Q = vazão do líquido em L h⁻¹.

Do mesmo modo, estimou-se o valor de S_c por meio da integral do substrato consumido (DQO solúvel) em função do tempo segundo a Equação 10.

$$S_c = \int_0^t Q_s \cdot dt \quad \text{Equação 10}$$

Na qual

Q_s = concentração de substrato consumido pela vazão do líquido (g h⁻¹), calculada conforme a Equação 11.

$$Q_s = Q \cdot (C_{S0} - C_s) \quad \text{Equação 11}$$

Após o cálculo do $Y_{x/s}$, estimou-se a vazão mássica de biomassa produzida (Q_w) em g SSV h^{-1} por meio da Equação 12.

$$Q_w = Q_s \cdot Y_{x/s} \quad \text{Equação 12}$$

Desta forma, a estimativa da biomassa dentro do reator em um determinado tempo foi dada pela Equação 13, quando não houve descartes de biomassa.

$$x_n = \left[\frac{Q_w \cdot \Delta t}{V_u} \cdot \left(\frac{x_a + x_s}{x_t} \right) \right] + x_{n-1} \quad \text{Equação 13}$$

Na qual:

x_n = concentração de biomassa em um determinado tempo em g SSV L^{-1}

x_{n-1} = concentração de biomassa no tempo menos um.

Quando houve o descarte de biomassa do reator empacotado, x_n foi calculado pela Equação 14.

$$x_n = \left[\frac{Q_w \cdot \Delta t}{V_u} \cdot \left(\frac{x_a + x_s + x_d}{x_t} \right) \right] + x_{n-1} - \frac{d}{V_u} \quad \text{Equação 14}$$

Na qual,

d = g SSV corresponde à quantidade de sólidos suspensos voláteis descartada do fundo do reator (g).

Desta forma, a COVe em um determinado tempo em g DQO g^{-1} SSV d^{-1} se calculou como a carga orgânica volumétrica aplicada (COVa) em g DQO solúvel $L^{-1} h^{-1}$ dividido pelo x_n segundo Equação 15.

$$COV_e = \frac{COV_a}{x_n} \cdot 24 \quad \text{Equação 15}$$

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante os 330 dias de operação dos reatores.

5.1 Desempenho Operacional: estabilidade, remoção de matéria orgânica e produção de metano

Os dois reatores de leito fixo com diferentes arranjos de imobilização de biomassa, a saber, um reator de leito estruturado (FVR) e um reator de leito empacotado (PBR), aplicados no tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar em COVs crescentes (2,4-18 kgDQO m⁻³ dia⁻¹) foram comparados. A Tabela 8 resume os dados de desempenho para ambos os reatores, incluindo aspectos relativos à estabilidade operacional, remoção de matéria orgânica (DQO) e produção de metano. Utilizando a relação AI/AP como referência para avaliar a estabilidade dos sistemas, ambos os reatores apresentaram comportamento semelhante até a aplicação de uma COVa de 7,2 kgDQO m⁻³ dia⁻¹ (Tabela 8) com valores inferiores a 0,30; o qual é considerado aproximadamente ideal para sistemas metanogênicos de alta taxa (RIPLEY *et al.*, 1986). Estes padrões sugerem que ambos os sistemas operaram de forma bastante semelhante e num estado de equilíbrio dinâmico total em tais condições de alimentação.

Tabela 8. Resumo dos dados de desempenho para os reatores.

COVa ^a	Reator	Dados de Desempenho							
		pH	ER _{DQOT} ^b	ER _{DQOS} ^b	AI/AP ^c	AP ^d	p-CH ₄ ^b	Y _{CH₄} ^e	AGV ^f
2,4	FVR	8,5 ± 0,1	87,0 ± 2,7	89,0 ± 2,6	0,25 ± 0,09	2.046 ± 525	71,9 ± 0,5	0,30 ± 0,04	50,0 ± 18,0
	PBR	8,6 ± 0,1	89,0 ± 2,0	89,0 ± 3,0	0,29 ± 0,08	2.007 ± 674	74,5 ± 0,4	0,26 ± 0,04	55,0 ± 15,2
3,8	FVR	8,3 ± 0,2	87,0 ± 1,2	89,0 ± 1,9	0,31 ± 0,04	2.827 ± 187	67,0 ± 0,2	0,30 ± 0,05	130 ± 16
	PBR	8,3 ± 0,1	90,0 ± 2,0	90,0 ± 1,9	0,31 ± 0,03	2.848 ± 179	68,9 ± 0,1	0,30 ± 0,03	125 ± 12
5,5	FVR	8,3 ± 0,2	82,0 ± 5,3	86,0 ± 5,0	0,23 ± 0,05	3.872 ± 531	61,1 ± 0,0	0,29 ± 0,06	260 ± 56
	PBR	8,4 ± 0,2	86,0 ± 3,2	87,0 ± 3,0	0,20 ± 0,04	4.095 ± 331	62,4 ± 0,2	0,31 ± 0,04	250 ± 50
7,2	FVR	8,2 ± 0,1	86,0 ± 1,0	88,0 ± 1,5	0,20 ± 0,06	4.288 ± 464	62,2 ± 0,1	0,26 ± 0,08	360 ± 108
	PBR	8,3 ± 0,1	89,0 ± 1,6	89,0 ± 1,4	0,20 ± 0,10	4.244 ± 697	62,4 ± 0,1	0,18 ± 0,06	380 ± 190
10,2	FVR	8,1 ± 0,1	75,0 ± 2,0	84,0 ± 1,7	0,20 ± 0,03	3.750 ± 190	64,3 ± 0,6	0,31 ± 0,01	635 ± 95
	PBR	8,1 ± 0,1	84,0 ± 1,3	86,0 ± 2,0	0,31 ± 0,05	2.257 ± 498	59,5 ± 0,5	0,25 ± 0,07	722 ± 116
15,0	FVR	7,9 ± 0,1	73,0 ± 1,8	80,0 ± 1,1	0,35 ± 0,07	2.527 ± 528	64,3 ± 0,5	0,30 ± 0,02	1.076 ± 195
	PBR	8,1 ± 0,1	82,0 ± 1,9	73,0 ± 2,1	0,66 ± 0,17	2.031 ± 601	57,0 ± 0,5	0,22 ± 0,08	1.320 ± 114
18,0	FVR	7,9 ± 0,1	54,0 ± 4,1	67,0 ± 2,5	0,65 ± 0,06	1.626 ± 184	61,0 ± 0,6	0,30 ± 0,03	2.890 ± 111
	PBR	7,8 ± 0,4	58,0 ± 5,0	55,0 ± 2,7	0,84 ± 0,09	1.277 ± 238	55,0 ± 0,3	0,27 ± 0,04	3.260 ± 157

Abreviações: COVa = carga orgânica volumétrica aplicada; ER_{TDQO} = eficiência de remoção de DQO total; AI = alcalinidade intermediária; AP = alcalinidade parcial; p-CH₄ = teor de metano no biogás; Y_{CH₄} = rendimento de metano; AGVs = ácidos voláteis totais. Medições em: ^a(kgDQO m⁻³ dia⁻¹); ^b(%); ^csem dimensão; ^d(mg CaCO₃ L⁻¹); ^e(LCH₄ g⁻¹DQO_{removida}); ^f(mg L⁻¹). Números entre parênteses indicam o desvio padrão.

Aumentando a COVa para $10,2 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, os dois reatores comportaram diferentemente. A relação AI/AP para o FVR permaneceu em 0,20 (Tabela 8), apesar da ligeira diminuição na AP (4.288 a $3.750 \text{ mg de CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, Tabela 8). Por sua vez, observou-se uma queda significativa para a AP no PBR (4.244 para $2.257 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, Tabela 8), aumentando a razão AI/AP para 0,31 (Tabela 8). A ligeira perturbação observada no FVR resultou muito provavelmente da redução acentuada do TDH (60 para 48 h) associada a um aumento na vazão de alimentação. Por outro lado, o maior impacto experimentado pelo PBR pode estar associado a dois fatores: o declínio acentuado no TDH e os episódios recorrentes de entupimento neste reator a partir dessa fase em que o reator deixou de drenar fluido da saída em cada episódio. As perdas de desempenho associadas ao entupimento do leito também foram relatadas no tratamento anaeróbio de vários tipos de águas residuárias, desde esgoto doméstico com baixo teor de sólidos (Lima *et al.*, 2005) até águas residuárias de alta de elevadas concentrações, nomeadamente, lixiviados de resíduos de batata (PARAWIRA *et al.*, 2006) e águas residuais de laticínios (KARADAG *et al.*, 2015). Operações de longo prazo de sistemas de leito empacotado levarão inevitavelmente a uma acumulação de biomassa e de substâncias poliméricas extracelulares dentro dos interstícios dos meios, reduzindo, portanto, o volume útil dos sistemas e limitando o contato entre a biomassa ativa e os efluentes.

O procedimento de desobstrução de PBR consistiu em várias etapas neste estudo, tais como drenagem de parte dos sólidos retidos na parte inferior do reator, sacudindo para eliminar as bolhas de gás presas nos interstícios do leito e impondo a vazão máxima da bomba peristáltica, para remover quantidades excessivas de sólidos acumulados no leito. As descargas de biomassa de fundo também podem ter prejudicado o funcionamento normal do PBR devido à eliminação de células ativas já aclimatadas às condições de tratamento, dado que os ensaios cinéticos demonstraram ainda que a porção basal do reator era responsável pela maior parte da degradação de DQO solúvel, fato também observado por Farhadian *et al.*

(2007). Além disso, podem também ter sido perdidas quantidades elevadas de biomassa ativa aumentando a vazão do sistema no intuito de se desobstruir o reator. A lavagem do leito pode também ser utilizada como estratégia para recuperar o desempenho do PBR, conforme proposto por Lima *et al.* (2005). Contudo, neste caso também devem ser observadas severas perdas de biomassa ativa.

O aumento subsequente da COVa (de 15 para 18 kgDQO m⁻³ dia⁻¹) levou a reduções contínuas nos valores de AP para ambos os reatores, com valores de relação AI/AP de 0,65 (FVR) e 0,84 (PBR). As concentrações de AGVs também mostraram um aumento acentuado nessas condições, com valores superiores a 2.500 mg L⁻¹ em ambos os sistemas, para uma COVa de 18 kg COD m⁻³ dia⁻¹ (Tabela 8). Embora os padrões observados em COVs maiores indicassem o limite operacional para ambos os sistemas, o FVR sempre mostrou maior robustez, com base em menores valores de relação AI/AI e menores níveis de acumulação de AGVs em relação ao PBR (Tabela 8). Deste modo, estes resultados indicam que a FVR tende a superar o PBR mediante o aumento das COVs, de modo a caracterizar uma configuração de reator adequada para águas residuárias com alto teor de sólidos.

Foram observados níveis elevados de remoção de matéria orgânica (mais de 85% para DQO_T e DQO_S, Tabela 8) durante a aplicação de COVa de baixa a média (7,2-10,2 kgDQO m⁻³ dia⁻¹), corroborando o desempenho estável de ambos os sistemas em tais condições. Na COVa de 15 kgDQO m⁻³ dia⁻¹ altos níveis de remoção de DQO foram mantidos, atingindo mais de 70% para as frações total e solúvel (Tabela 8). Contudo, os valores diminuíram significativamente aplicando a COVa de 18 kgDQO m⁻³ dia⁻¹ (Tabela 8). A aplicação de maiores taxas de alimentação (a partir de uma COVa de 10,2 kgDQO m⁻³ dia⁻¹ em diante) associou-se a maiores níveis de remoção de DQO total com o PBR (> 80% antes de atingir o limite operacional), enquanto a conversão do DQO solúvel foi equivalente em ambos os sistemas, ou melhor no FVR. Esta tendência resulta da maior porosidade do FVR (> 90%), o

que leva a uma maior lavagem (perda) de sólidos em comparação com o sistema de leito empacotado. No entanto, os melhores níveis de remoção de DQO solúvel observados para o FVR, especialmente quando se aplicaram COVas mais elevadas (Tabela 8), indicam condições mais favoráveis para a atividade de metanogênica no reator estruturado e, portanto, corroboram os padrões discutidos anteriormente para a estabilidade operacional deste sistema.

Em relação às pesquisas que utilizaram especificamente reatores de leito fixo apresentados na Tabela 1, os resultados de eficiência de remoção de DQO total e solúvel obtidos na Etapa 1 da presente pesquisa (COVa de 2,4 a 7,2 kgDQO m⁻³d⁻¹) são melhores do que aqueles apresentados por Jhun e Choi (1995) quando estes trabalharam com vinhaça diluída (80% de remoção de DQO solúvel em uma COVa de 7,0 kgDQO m⁻³d⁻¹). Os valores de AP do FVR e do PBR utilizados aqui também foram melhores (4.000 mg Na₂SO₄⁻² L⁻¹ vs 1.500 mg L⁻¹ naquela pesquisa). Contudo, é importante ressaltar que o TDH naquele trabalho foi bem menor (1 dia) em comparação aos 2,5 dias utilizados na primeira etapa deste. Os autores atribuíram os bons resultados ao fato de ter-se alcançado a granulação do lodo no filtro anaeróbio. Segundo os mesmos, mesmo sendo os grânulos menores em relação aos grânulos do reator UASB (também utilizado na pesquisa), este foi o fator chave que propiciou o sucesso do reator.

A análise do trabalho de Jhung e Choi (1995) permite verificar e discutir a importância da granulação do lodo para o bom desempenho também de filtros anaeróbios. No presente trabalho não foi observada a existência de grânulos, ainda que pequenos, nos reatores, sendo o lodo caracterizado como essencialmente flocculento ou pastoso. Embora a granulação não tenha sido almejada, fatores que podem ter influenciado negativamente este fenômeno são: a presença de elevadas concentrações de sólidos suspensos totais (270 a 1.300 mg SST L⁻¹) e altas concentrações de sulfatos (270 a 1.400 mg L⁻¹), as quais podem afetar o crescimento de microrganismos anaeróbios de acordo com Choi e Rim (1991). Ainda segundo Jhung e Choi

(1995), a presença de sólidos e substâncias inorgânicas como os sulfatos podem interromper o desenvolvimento da granulação por impedirem o contato entre os microrganismos. Sendo assim o sistema demandará mais tempo para que a granulação ocorra, no caso de ocorrer. A vinhaça utilizada aqui teve característica bastante semelhante à utilizada por Jhung e Choi (1995). No caso dos fatores que podem ter influenciado a não granulação, tem-se que a DQO total da vinhaça foi maior nesta pesquisa (6.000 a 18.000 mg L⁻¹) em relação àquela (600 a 2.000 mg L⁻¹). Este provavelmente foi o fator que afetou a não granulação observada aqui. Isso pode ser corroborado pelo fato de naquela mesma pesquisa os autores realizarem experimentos com vinhaça concentrada (DQO = 29 g L⁻¹), não obtendo granulação, e registrando resultados muito inferiores àqueles com vinhaça diluída (TDH = 1,7 dias – COVa = 19 kgDQO m⁻³dia⁻¹) com remoção de DQO solúvel de apenas 49%.

Com relação ao alto TDH necessário para a degradação de vinhaça, Harada *et al.* (1996) inferiram que existem grandes diferenças na constituição de vinhaças advindas de diferentes matérias primas e processos de industriais produção. Deste modo, suas biodegradabilidades podem variar consideravelmente. Os autores ainda ressaltam que a presença de substâncias recalcitrantes como fenóis são não apenas refratárias ao processo, mas tóxicos às bactérias metanogênicas. Desta forma alguns compostos podem fazer com que TDHs maiores sejam necessariamente aplicados para a degradação deles. Entretanto, diferentemente da vinhaça utilizada por Harada *et al.* (1996) de relação DBO₅/DQO baixa (0,25), na vinhaça utilizada neste trabalho não foi observada a presença significativa de fenóis, além disso, a relação DBO₅/DQO foi maior do que 0,5 nas três amostras analisadas (Tabela 4). Portanto, entende-se que a necessidade de TDHs maiores neste trabalho em relação a outras pesquisas que alcançaram TDHs menores em condições semelhantes, como em Jhung e Choi (1995), provavelmente esteve mais relacionada a não granulação do lodo, ou mesmo às próprias limitações de transferência de massa dos sistemas utilizados.

Os resultados obtidos aqui também são semelhantes àqueles observados por Gangagni *et al.* (2005) (Tabela 1) que usaram um filtro anaeróbio para a digestão de efluente de indústria de medicamento com alta concentração de sólidos ($7.500 \text{ mg SST L}^{-1}$). Os autores observaram que a carga orgânica máxima suportada pelo filtro foi $10 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, com um TDH de 1,7 dias, e remoção de DQO solúvel igual a 72%. Segundo estes, cargas maiores não foram suportadas por conta da necessidade de maior tempo para a etapa de hidrólise devido à grande quantidade de orgânicos particulados presentes no afluente. Em comparação com este trabalho, o melhor desempenho apresentado pelos sistemas utilizados nesta pesquisa pode estar relacionado à menor quantidade de sólidos suspensos presentes na vinhaça, cerca de $1.300 \text{ mgSST L}^{-1}$ para a COVa de $10 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, sendo que em média 80% destes eram SSV.

A eficiência de conversão de matéria orgânica também são semelhantes aos observados por Bories *et al.* (1988) (Tabela 1). Naquela pesquisa, aplicando uma carga de $11,4 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ o filtro anaeróbio piloto de 10 m^3 alcançou 71,6% de eficiência de remoção de DQO_T , com um TDH muito maior (4 dias). Este alto valor de TDH, semelhante ao trabalho de Gangagni *et al.* (2005), provavelmente se mostrou necessário pela presença de alta concentração de sólidos na vinhaça ($2.840 \text{ mg SST L}^{-1}$).

Para a COVa para $18 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ a análise dos parâmetros referentes à estabilidade (AP e AI/AP) e remoção de DQO total e DQO solúvel mostram que os reatores estavam provavelmente muito próximos do colapso, pois houve queda acentuada em todos os parâmetros (Tabela 8). Além disso, as eficiências atingiram os menores valores registrados em toda a operação: 67% (FVR) e 55% (PBR). Contudo, os valores apresentados pelo reator estruturado são ainda superiores aos registrados por Bories *et al.* (1988) e Jung e Choi (1995), os quais obtiveram 62% e 49%, e trabalhando com TDHs bem maiores (2,8 e 1,7 dias), respectivamente para a mesma carga orgânica.

5.2 Produção de metano

A produção de metano também apresentou um padrão decrescente à medida que a COVa foi aumentada (Tabela 8), embora a proporção de metano variasse menos (15% e 26% para a FVR e PBR, respectivamente) comparada à produção de alcalinidade (62% e 70% para o FVR e PBR, respectivamente) e remoção de DQO_T (38% e 35% para o FVR e PBR, respectivamente) ao longo do experimento. De forma semelhante, as variações no pH do efluente foram também mínimas em ambos os reatores (7% e 9% para a FVR e PBR, respectivamente Tabela 8). A proporção de metano variou apenas em um intervalo estreito para o FVR (61,0-67,0%, COVa = 3,8-18,0 kgDQO m⁻³ dia⁻¹, Tabela 8), enquanto que no PBR a proporção diminuiu consistentemente para 55,0% (COVa = 18 kgDQO m⁻³ dia⁻¹, Tabela 8). Embora a principal evidência mostrando a desestabilização de sistemas metanogênicos incluía reduções acentuadas no pH e no teor de metano no biogás (RIPLEY *et al.*, 1986), essas respostas são geralmente lentas em sistemas bem tamponados, como os estudados aqui. Portanto, o monitoramento de respostas adicionais, como a relação AI/AP, leva a uma melhor compreensão do comportamento dos sistemas. Em relação ao Y_{CH₄}, os valores obtidos para o FVR (0,26-0,30 L CH₄ g⁻¹DQO_{removida}, Tabela 8) foram equivalentes a superiores aos estudos referentes à biodigestão da vinhaça de cana-de-açúcar, independentemente das condições operacionais (Tabela 3). Este padrão indica uma extração eficiente de energia a partir da matéria orgânica convertida, independentemente das condições instáveis. Podem também ser observados rendimentos relativamente elevados de metano para o PBR com valores normalmente superiores a 0,22 L CH₄ g⁻¹DQO removida (Tabela 8).

Em geral, as determinações Y_{CH₄} para ambos os reatores indicaram níveis abaixo do valor teórico (0,35 L CH₄ g⁻¹DQO removida), o que poderia ser explicado pelo desvio do fluxo de elétrons da metanogênese para vias metabólicas concorrentes, como a sulfetogênese. As medições de sulfato em vinhaça ao longo da colheita, embora esporádicas, indicaram uma

concentração média de $1,7 \text{ g L}^{-1}$, levando a razões DQO/sulfato na faixa de 11,8 a 18,9 na vinhaça de cana-de-açúcar. Kiyuna *et al.* (2017) apontaram um desvio mínimo do fluxo de elétrons ($<7,6\%$) da metanogênese para a sulfidogênese no tratamento anaeróbio da vinhaça de cana-de-açúcar com uma relação DQO/sulfato de 12. Entretanto, os efeitos concorrentes da sulfidogênese sobre a metanogênese foram considerados insignificantes apenas para as razões DQO/sulfato acima de 25-30. Portanto, os valores de Y_{CH_4} abaixo da referência teórica provavelmente resultaram da absorção simultânea de matéria orgânica pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) dentro dos reatores. O aprisionamento de bolhas de biogás dentro do leito empacotado, também como resultado direto do acúmulo de sólidos, também pode explicar os menores valores de Y_{CH_4} observados para o PBR ao longo do experimento (Tabela 8).

Os menores valores de Y_{CH_4} apresentados pelo PBR em relação ao FVR muito provavelmente estiveram associados aos entupimentos sofridos pelo primeiro. A saída de microrganismos há meses adaptados do meio reacional (devido à drenagem do excesso de sólidos) foi o motivo da diminuição acentuada das quantidades médias de metano produzidas pelo PBR na carga de $7,2 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ (Tabela 8).

5.3 Ácidos Graxos Voláteis

O conhecimento da bioquímica do processo anaeróbio de degradação de substratos orgânicos aponta que inicialmente ocorre a produção de ácidos orgânicos intermediários, pelas bactérias fermentativas acidogênicas. Estes devem posteriormente ser consumidos pelas bactérias metanogênicas, caso contrário, a sua acumulação em altas concentrações pode culminar no colapso do sistema (McCarthy e Smith, 1986; Chernicharo, 1997). Sendo assim,

para analisar os dois sistemas, a cada incremento de carga orgânica imposta aos reatores, foram determinadas as concentrações dos principais ácidos orgânicos encontrados no efluente de cada um (HAc + HPr + HBu).

A literatura carece de informações precisas a respeito de concentrações de AGVs que indicariam que sistemas anaeróbios mesofílicos estivessem em desequilíbrio, haja vista o grande número de fatores que direta ou indiretamente influenciam este parâmetro, tais como: carga hidráulica elevada, instabilidade de temperatura, variações da mistura do substrato, mistura insuficiente dentro do reator ou o uso de co-substratos que afetam o equilíbrio do pH (Angelidaki *et al.*, 2005). Angelidaki (2005) realizaram um extenso estudo com 18 sistemas anaeróbios tratando efluentes orgânicos industriais em escala real, podendo fazer uma relação na qual definiram que concentrações menores do que $1,5 \text{ g AGVs L}^{-1}$ seriam um indicativo de que um sistema opera em condições de equilíbrio. De forma geral, admite-se que baixos valores de ATVs indicam que a etapa metanogênica não está sendo a etapa limitante do processo. Neste caso, indicativos de que o sistema opera em equilíbrio a alta remoção de DQO, manutenção da razão AI/AP em valores próximos a 0,30 e rendimentos de metano próximos a $0,2\text{-}0,3 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{removida}}$. Neste sentido, em termos de concentrações médias AGVs, pode-se admitir que estas permaneceram baixas em ambos os sistemas, desde o início da operação até a COVa de $15 \text{ kgDQOm}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ (valores menores do que $1,5 \text{ g AGV L}^{-1}$ - Tabela 8), corroborando as altas eficiências em remoção de DQO total e solúvel, baixos valores da razão AI/AP e altos valores de rendimento de metano até essa carga, com o FVR apresentando sempre valores menores (Tabela 8).

O incremento de COVa para $18 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ certamente promoveu desequilíbrio nos dois sistemas, pois concentrações médias de AGVs atingiram $2,4 \text{ g AGVs L}^{-1}$ no efluente do FVR, chegando a $3,0 \text{ g AGVs L}^{-1}$ no PBR (Tabela 8). Este desequilíbrio em ambos os sistemas pode ser corroborado pelas quedas acentuadas na remoção de DQO total e solúvel

assim como no aumento também acentuado da razão AI/AP para ambos, sendo estes mais pronunciados no reator empacotado (Tabela 8). Concentrações de AGVs maiores do que estas foram registradas por Fuess *et al.* (2017) em sistemas anaeróbios termofílicos para digestão de vinhaça que operaram sob condições de equilíbrio (alta remoção de DQO total e solúvel, alto rendimento de metano e valores de AI/AP menores do que 0,3). As causas destas diferenças são explicadas pelo fato de o aumento da temperatura favorecer a termodinâmica da digestão anaeróbia sintrófica de AGVs, assim como solubilidades e coeficientes de difusão de metabólitos intermediários. Como uma consequência direta, as velocidades de reação são mais elevadas, o que também aumentam a hidrólise de compostos orgânicos complexos (AMANI *et al.*, 2015). Devido a este fato, Wilkie *et al.* (2000) apontam que sistemas termofílicos suportam maiores cargas em relação aos termofílicos.

Apesar de a análise de AGVs ser o parâmetro mais comumente utilizado para verificar a estabilidade operacional de sistemas anaeróbios de alta taxa, a análise da razão entre alguns ácidos específicos, como o propiônico e o acético (razão HPr/HAc), pode ser um bom indicativo de sinais de desequilíbrios (respostas rápidas sobre a estabilidade) em sistemas anaeróbios operando sobre condições ainda estáveis (MARCHAIM e KRAUSE, 1993). Segundo aqueles autores, alterações na referida razão precedem alterações em outros parâmetros de monitoramento, tais como as proporções de CH₄ e CO₂ no biogás. De acordo com Chernicharo (1997) o ácido acético é o ácido intermediário da formação de metano mais abundante em um sistema anaeróbio, sendo precursor de até 72% do metano formado a partir de substratos complexos. Mosey (1983) também aponta que a formação de ácido acético fornece às bactérias acidogênicas o maior rendimento energético dentre as outras reações com propionato e butirato, o que justifica seu predomínio em condições estáveis de operação. Chernicharo (1997) também aponta que o ácido propiônico (HPr) é formado como resultado da fermentação de carboidratos e proteínas e pode responder por cerca de 30% da conversão

do composto orgânico a metano. Seu acúmulo no meio reacional pode ser tóxico aos microrganismos metanogênicos (Li *et al.* 2012), sendo, portanto, um indicativo de desequilíbrio do sistema. A Figura 4 apresenta o perfil dos ácidos acético e propiônico no efluente dos reatores ao longo de toda a operação.

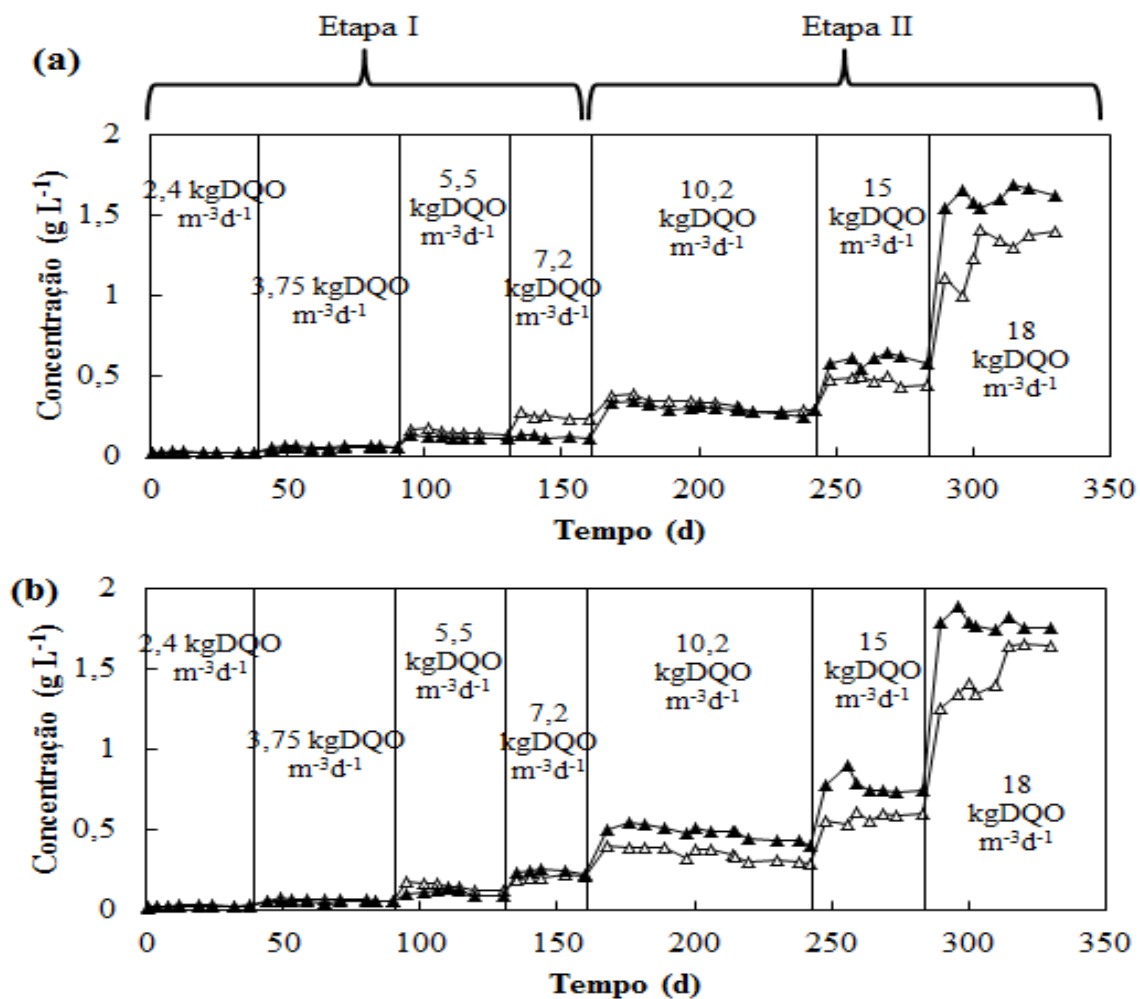


Figura 4. Perfis temporais dos ácidos acético ($-\Delta-$) e propiônico ($-\blacktriangle-$) em (a): FVR e (b): PBR.

Com relação à referida razão, nota-se que até a aplicação da carga de $5,5 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ a proporção entre os ácidos acético e propiônico são praticamente as mesmas em ambos os reatores, caracterizando uma condição de equilíbrio dinâmico (Figura 4). Com a passagem

para a carga de $7,2 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, a concentração de HAc no efluente dos reatores aumenta, como resultado natural do incremento de COVa (31% - de $5,5$ para $7,2 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$). Porém, observa-se também que as concentrações de ácido propiônico se mantem praticamente constantes no efluente do FVR (valores próximos a 130 mgHPr L^{-1}), sendo que no efluente do PBR, estas praticamente dobram de valores (próximos a 240 mgHPr L^{-1} – Figura 4), mantendo-se praticamente constantes durante todo o período da COVa de $7,2 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ (35 dias), indicando ser este o padrão de equilíbrio deste sistema na presente COVa. Portanto, pode-se inferir que o sistema empacotado começou a apresentar sinais de desequilíbrio na COVa de $7,2 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, ainda que efeitos mais conspícuos, como a queda do pH ou a redução da remoção de DQO solúvel do apresentada pelo sistema, ainda não tivessem sido observados.

O incremento da COVa para $10 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ promoveu maiores desequilíbrios no sistema PBR, sendo que as concentrações médias de ácido propiônico ultrapassaram as de ácido acético pela primeira vez durante a pesquisa neste reator (médias de 490 mgHPr L^{-1} e 350 mgHAc L^{-1} – Figura 4), respectivamente. Para a mesma COVa, observa-se que as concentrações de HPr no efluente do FVR também aumentaram bastante em relação à COVa anterior (valores médios de 300 mgHPr L^{-1}), porém, estes valores, além de serem menores do que os 490 mgHPr L^{-1} apresentados pelo PBR, são também bastante próximos das concentrações de ácido acético (média de 326 mgHAc L^{-1}) indicando o favorecimento da conversão de HPr em HAc pelas bactérias acetogênicas neste reator. Conforme previamente discutido, acredita-se que o acúmulo de HPr no reator empacotado tenha decorrido de sobrecargas localizadas no leito de lodo em virtude do aprisionamento de sólidos, tendo em vista a atuação destes como barreira ao escoamento.

Em comparação com a literatura, verifica-se que os valores médios de AGVs para a COVa de $15 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (1.076 mg L^{-1} e 1.360 mg L^{-1} para o FVR e PBR, respectivamente

– Tabela 8) foram bastante próximos daqueles apresentados por Bories *et al.* (1988) (1.000 mg AGVs L⁻¹), para a mesma carga. Contudo, naquela pesquisa foi utilizada alta taxa de recirculação, além de um TDH muito maior (3,4 dias). Estas diferenças podem ser explicadas pelas diferenças entre as características das vinhaças, as quais, de acordo com os pesquisadores, podem ser recalcitrantes, exigindo melhor mistura no sistema e um tempo de contato muito grande para a etapa de hidrólise.

Na COVa de 15 kgDQO m⁻³ dia⁻¹ nota-se que as concentrações de HPr são maiores do que as de HAc pela primeira vez no FVR, indicando o início do desequilíbrio neste reator. Este fato é corroborado por uma sutil queda da remoção de DQO solúvel neste reator (Tabela 8), porém esta ainda era bastante satisfatória nesta COVa (80%).

Para a COVa de 18 kgDQO m⁻³ dia⁻¹ nota-se também que as concentrações de AGVs no efluente de ambos os sistemas ultrapassam aquela proposta por Angelidaki *et al.* (2005) (1,5 g AGVs L⁻¹) (2,89 g AGVs L⁻¹ para o FVR e 3,26 g AGVs L⁻¹ para o PBR), o que corrobora os piores desempenhos de ambos nessa COVa, como discutido anteriormente.

De forma geral, observa-se que os resultados obtidos nesta pesquisa são equivalentes ou melhores em relação aos níveis de desempenho relatados em estudos sobre a aplicação de sistemas anaeróbios para a digestão da vinhaça de cana-de-açúcar da indústria brasileira de etanol em condições de temperatura mesofílica (Tabela 3). Portanto, o FVR também pode competir favoravelmente com sistemas de manta de lodo (UASB), que compreendem a configuração de reator mais frequentemente aplicada à vinhaça (COSTA *et al.*, 1986, CRAVEIRO *et al.*, 1986 - Tabela 9), apesar da menor capacidade de retenção celular. O volume disponível para a aderência celular no FVR foi inferior a 10% do volume útil do reator, enquanto que aproximadamente 30-40% do volume útil dos reatores UASB são ocupados pela manta de lodo (FERRAZ JR. *et al.*, 2016; FUESS *et al.*, 2017). Melhorias no desempenho do FVR podem ser feitas através da aplicação de condições de temperatura

termofílicas e/ou separação de fases, levando a sistemas de tratamento ainda mais compactos ($COVa > 25 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, $TDH < 24 \text{ h}$, Tabela 3). Em particular, a pré-aclimatização do lodo antes da alimentação do reator também poderia melhorar a capacidade de tratamento dos reatores, como destacado por Rintala (1991). Finalmente, o potencial do FVR poderia melhorar a aceitação do uso de sistemas de leito fixo para a biodigestão da vinhaça de cana-de-açúcar, já que a quantidade de resultados publicados de trabalhos com células imobilizadas é bastante baixa em comparação com os sistemas UASB (Tabela 9). Embora a literatura apresente estudos adicionais sobre o tratamento de vinhaça em reatores de leito fixo (ATHANASOPOULOS, 1987, BARYS *et al.*, 1988, ACHARYA *et al.*, 2008), nestes casos as águas residuárias resultaram do processamento direto de melaço na fermentação do etanol. Assim, à medida que a vinhaça varia em relação à DQO e SSV, uma comparação direta com esses autores deve ser evitada.

Tabela 9. Dados comparativos de desempenho de reatores anaeróbios de alta taxa aplicados à vinhaça de cana-de-açúcar de biorrefinarias brasileiras.

Referência	Reator	Condições de Operação			Eficiência do Tratamento		
		COVa ^a	TDH ^b	Temperatura ^c	ER _{DQOT} ^d	ER _{DQOS} ^d	Y _{CH₄} ^e
Este estudo	FVR	15,0	30	30	73,0	80,0	0,30
Russo <i>et al.</i> (1985)	APBR	1,2-3,4	15-6 (dias)	35	89,0-93,0	nd	nd
Costa <i>et al.</i> (1986)	UASB	18,3	20	nd (mesofílica)	76,0	nd	0,28
Craveiro <i>et al.</i> (1986)	UASB	6,4	4,9 (dias)	28-35	86,5	nd	0,22
Souza <i>et al.</i> (1992)	UASB	26,5	10	55-57	71,7	nd	0,31
Siqueira <i>et al.</i> (2013)	AFBR	19,9	24	30	70,0	nd	0,28
Barros <i>et al.</i> (2016)	UASB	2,5-5,0	2,8 (dias)	nd (mesofílica)	81,0	81,0	0,17
	UASB	7,5-11,5	2,8-1,8 (dias)	nd (mesofílica')	82,0	82,0	0,14
Ferraz Jr <i>et al.</i> (2016)	UASB (fase única)	25	34	55	60,7	74,2	0,23
	UASB (duas fases)	25	23	55	65,7	72,6	0,31
Fuess <i>et al.</i> (2017)	ASTBR (duas fases)	30	18-20	55	73,2	73,0	0,29

Abreviações: APBR = anaerobic packed-bed reactor (equivalente ao PBR); UASB = upflow anaerobic sludge blanket reactor; AFBR = reator anaeróbio de leito fluidizado; ASTBR = anaerobic structured-bed reactor (equivalente ao FVR); COVa = carga orgânica volumétrica; TDH = tempo de detenção hidráulica; ER_{TCOD} = eficiência de remoção de DQO total; ER_{SCOD} = eficiência de remoção de DQO solúvel; Y_{CH₄} = rendimento de metano; nd = não disponível (dados). Medições em: ^a(kgDQO m⁻³ dia⁻¹); ^b(horas); ^c(°C); ^d(%); ^e(LCH₄ g⁻¹COD_{removida}).

A limitação dos sistemas frente ao aumento da carga orgânica pela diminuição do TDH, provavelmente ocorreu devido à grande quantidade de sólidos suspensos presentes na vinhaça afluenta. De acordo com Gangagni *et al.* (2005) isto pode acontecer quando a hidrólise torna-se a etapa limitante do processo, sendo necessário maior tempo para a degradação do compostos orgânicos particulados presentes na água residuária. Pela análise do gráfico de Carga Orgânica Aplicada vs. Carga Orgânica Removida (Figura 5), pode-se ver que o reator de leito empacotado chegou ao seu limite operacional em uma COVa próxima de 15 kgDQO m⁻³ dia⁻¹, considerando que a remoção na COVa de 18 kgDQO m⁻³ dia⁻¹ foi menor do que a anterior. Contudo, o FVR apresentava quantidades de carga orgânica removidas ainda crescentes. É possível que o sistema FVR suportasse cargas orgânicas ainda maiores. No entanto, analisando a inclinação da curva que representa o comportamento neste reator (Figura 5), e considerando toda a análise dos parâmetros de desempenho, pode-se estimar que as cargas atingidas não seriam muito mais altas do que 18 kgDQO m⁻³ dia⁻¹.

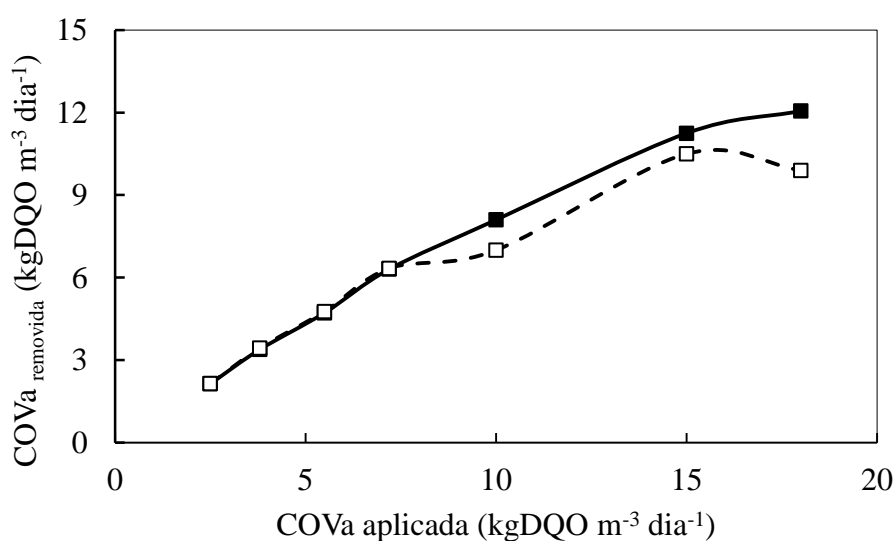


Figura 5. Comportamento dos reatores com relação à remoção de carga orgânica frente ao aumento de COVa aplicada. Legenda: FVR (-■-), PBR (-□-).

Em termos de eficiência de conversão, e admitindo que a COVa de $18 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ tenha sido uma carga de risco (uma vez que os sistemas vinham apresentando queda contínua dos parâmetros de desempenho), tem-se que a carga de $15 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ seria a carga máxima admissível com segurança para os dois reatores, sendo o FVR o sistema que apresentou melhores resultados. Estes resultados mostram, de maneira geral, que os sistemas apresentaram comportamento semelhante ao longo de toda a operação. Contudo, o FVR apresentou-se mais estável, eficiente e versátil nos quesitos: manutenção de altos valores de AP, baixos valores da razão AI/AP e alta remoção de matéria orgânica solúvel, e pelo fato do mesmo não apresentar problemas de entupimento em nenhum momento.

As limitações do PBR frente ao aumento de carga, e principalmente para as maiores cargas aplicadas, provavelmente decorreram da própria conformação do leito deste reator (empacotado), o qual favorece o aparecimento de caminhos preferenciais ou o entupimento. Além disso, este processo pode ter sido agravado pelas baixas velocidades ascensionais aplicadas nesta pesquisa (Figura 11-b). A hipótese do aprisionamento de sólidos prejudicarem o processo pode ser corroborada pela maior remoção de DQO total (Tabela 8) e menor redução de sólidos suspensos voláteis (Figura 6) pelo reator PBR durante toda a operação. Desta forma, o acúmulo de sólidos suspensos na porção de entrada do PBR pode ter atuado como uma barreira ao escoamento, levando a sobrecargas localizadas e ao consequente aumento na concentração de ácidos medidos na saída do efluente.

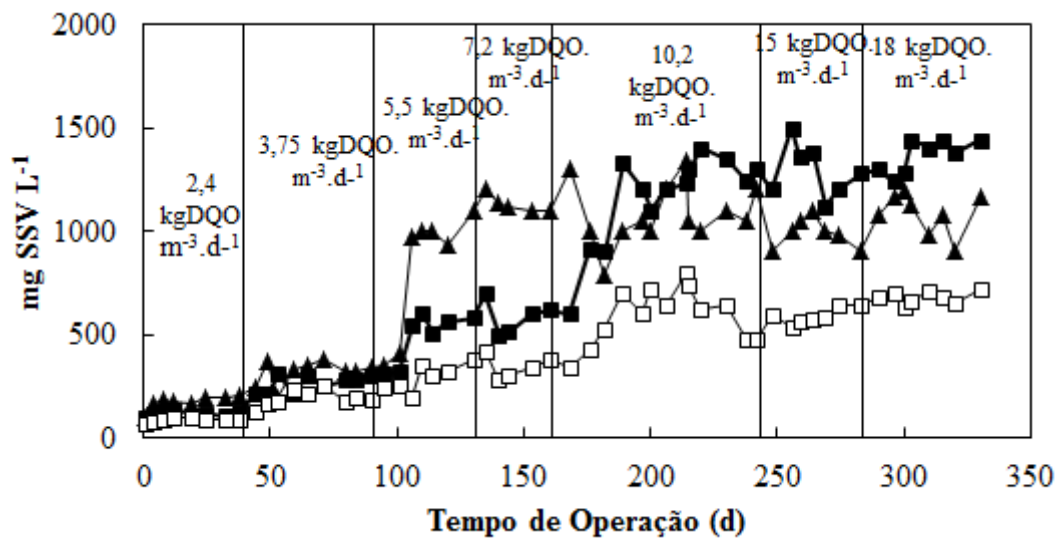


Figura 6. Monitoramento da quantidade de sólidos no efluente dos reatores ao longo de toda a operação. Legenda: Afluente (-▲-); FVR (-■-) e PBR (-□-).

5.4 Ensaio Hidrodinâmicos

O comportamento hidrodinâmico dos reatores foi avaliado antes do início da operação, e ao final dela, para um tempo de detenção hidráulica teórico de 24 h (Figuras 7 e 8). Para o tratamento adequado dos dados obtidos a partir da curva C (medida da concentração do traçador NaCl na corrente efluente ao longo do tempo) foram utilizadas as equações apresentadas no capítulo 4 (equações 2, 3 e 4) e com o uso dos programas Microsoft Excel e Origin 8.0[®] foram traçadas as curva F. Estas foram então ajustadas à Sigmoide de Boltzmann e transformadas em curva E (Figuras 7 e 8). Desta maneira, pôde-se calcular os θh médios e o números de reatores de mistura em série (N) de cada reator, apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados dos ensaios hidrodinâmicos dos reatores no início ao e final da operação.

Reator	Início da Operação		Final da Operação	
	θh médio (h)	N-CSTR em série	θh médio (h)	N-CSTR em série
PBR	26,7	1.030	11	1,93
FVR	25,3	1.042	4,7	1,01

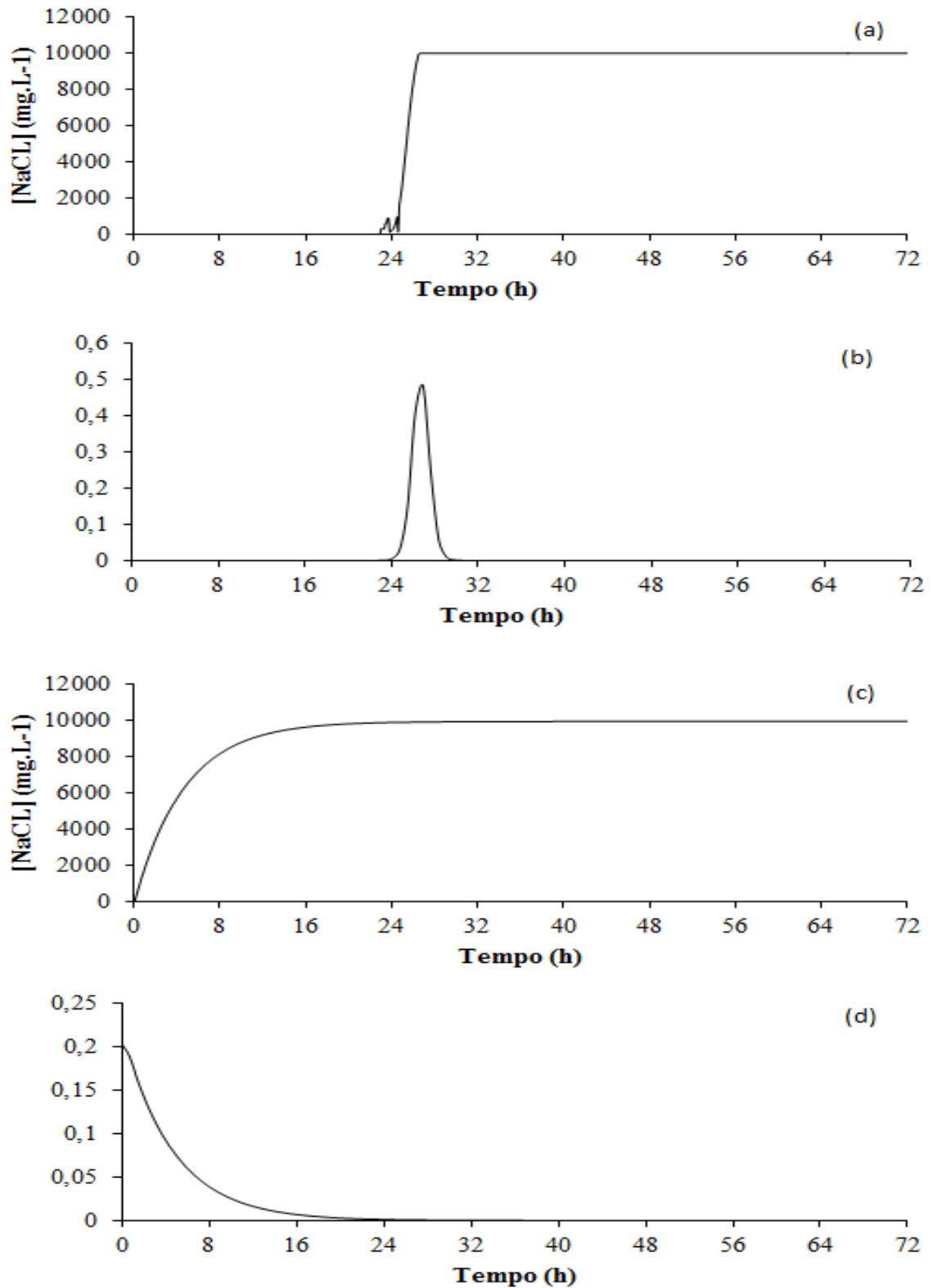


Figura 7. Ensaios hidrodinâmicos com o reator estruturado (a): curva de concentração de traçador vs. tempo - ensaio inicial com água, com ajuste de boltzman, (b): curva E obtida do ensaio com água, (c): curva de concentração de traçador vs. tempo - ensaio final

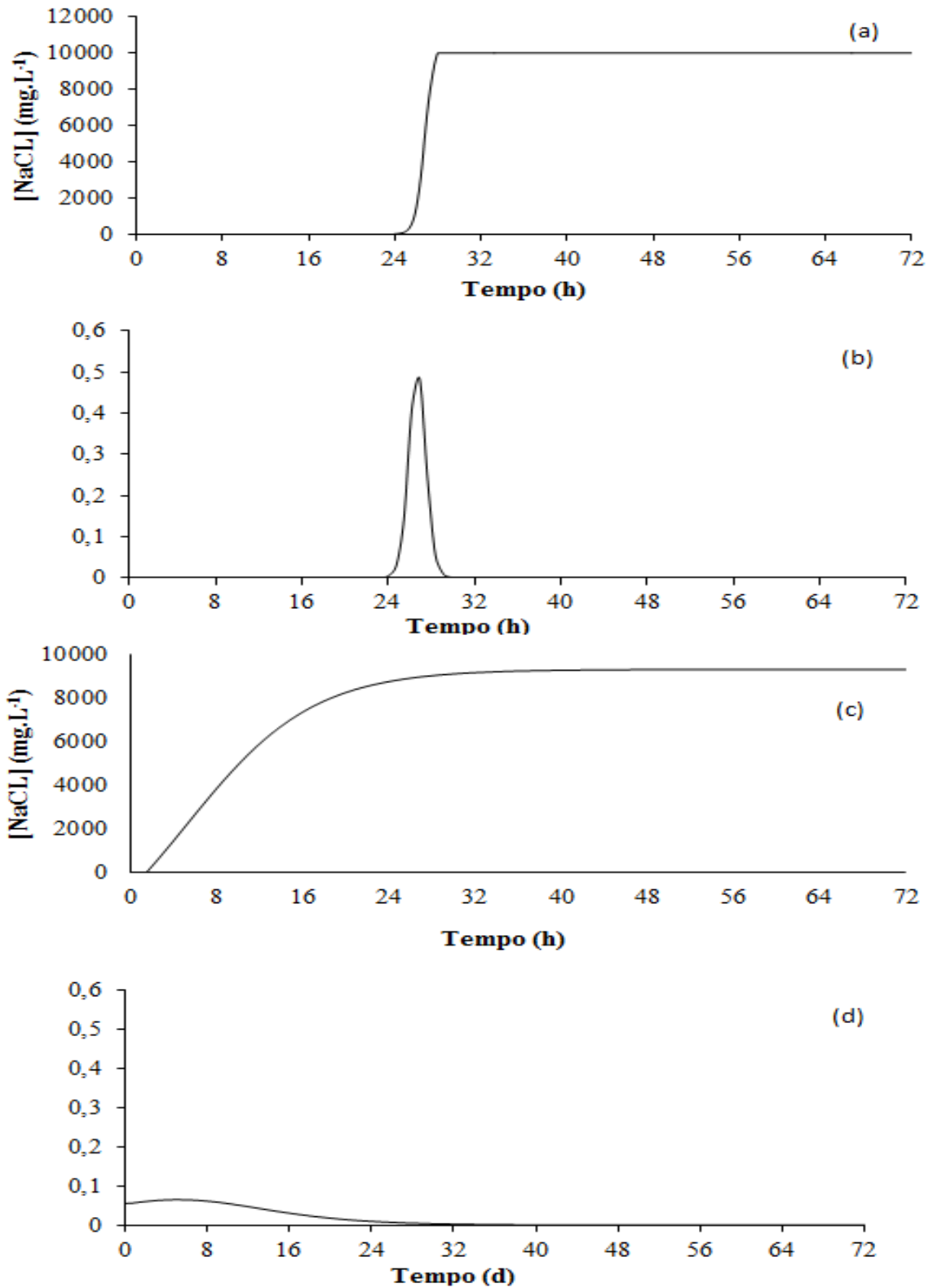


Figura 8. Ensaios hidrodinâmicos com o PBR (a): curva de concentração de traçador vs. tempo - ensaio inicial com água, ajuste de Boltzman, (b): curva E obtida do ensaio com água, (c): curva de concentração de traçador vs. tempo - ensaio final com vinhaça, com ajuste de boltzman e (d): curva E obtida do ensaio final com vinhaça.

Observa-se que antes do início da operação, com os reatores preenchidos apenas com água de abastecimento e seus respectivos meios suporte, ambos apresentaram comportamento de fluxo na forma de pistão, visto tanto pelas linhas contínuas (Figuras 7-a-b), quanto pelos altos valores de N obtidos com o equacionamento do modelo de reatores em série (Tabela 10). Além disso, o TDH médio estava bem próximo do teórico (24 h).

Contudo, ao final da operação, ambos os reatores apresentaram comportamentos bastante distinto do inicial, com ausência de picos e diminuição acentuada do TDH teórico (Figuras 7-d e 8-d). De acordo com Levenspiel (2000) o aparecimento prematuro do traçador na saída de efluente indica a presença de canalização ou regiões de estagnação. As causas destas chamadas “zonas mortas” estão relacionadas à falta de mistura no sistema, resultante da compactação do lodo. Como já discutido, isto se deu provavelmente pela acumulação de sólidos não biodegradáveis trazidos na vinhaça afluente ou mesmo a formação de sólidos inorgânicos produzidos internamente. A presença destas regiões reduz a área transversal efetiva dos reatores e resultam no aumento da velocidade ascensional do líquido. Isto induz à canalização, que afeta a transferência de massa do substrato (IZA *et al.*, 1991).

Monteggia e Silveira (2005) inferiram que a principal causa da formação de caminhos preferenciais é a produção de grandes bolhas de gás no reator. Sendo mais leves, estas bolhas percorrem o banco de lodos do leito fazendo com que grande quantidade de líquido passe pelo reator sem que haja contato com a biomassa e, dessa forma, sem ser tratado. Por isso mesmo que pode haver queda no desempenho almejado.

Com o ajuste das curvas experimentais ao Modelo de Reatores em Série (N-CSTR em série), e a mensuração do volume útil dos reatores ao final da operação, pode-se confirmar que o excesso de biomassa implicou na mudança do regime de escoamento.

De fato este tipo de anomalia já era esperado para o PBR, em virtude da própria configuração do leito e das baixas velocidades ascensionais aplicadas. Além disso,

experimentalmente, ocorreu que o reator entupiu em quase todas as fases da pesquisa. Porém, este comportamento não era esperado para o FVR, uma vez que as diferenças na configuração do leito poderiam auxiliar na manutenção do regime de escoamento pistonado, mesmo com a aderência de microrganismo às hastes e aos interstícios. Muito provavelmente o acúmulo de biomassa ocorreu já no procedimento de inoculação deste reator, onde o excesso de lodo de inoculo não foi drenado da parte do fundo do mesmo antes de se dar início à operação.

A aplicação de baixas velocidades ascensionais foi certamente outro fator que contribuiu bastante para a manutenção de sólidos nos sistemas. Desta forma, grande quantidade de biomassa suspensa (que deixaria os sistemas por arrastamento com aplicação de velocidades ascensionais maiores) permaneceu dentro do reator ao longo de todo o tempo de operação. A confirmação desta hipótese foi feita ao drenar o líquido da parte do fundo dos reatores, após o término dos experimentos. Verificou-se que, dos iniciais 3,4 litros do FVR, apenas 0,7 litros foram recuperados. Quanto ao PBR, dos iniciais 2,8 litros, foram recuperados apenas 1,23 litros.

Contudo, é importante discorrer sobre a dificuldade de extrapolação dos resultados obtidos com reatores de escala de bancada para a escala piloto ou real. Nos reatores de escala de bancada dessa classe, as velocidades ascensionais são muito baixas para manter o TDH necessário para a operação dos sistemas, já nos reatores em escala real, as velocidades ascensionais seriam bem maiores. Sendo assim, há nos reatores em escala de laboratório, o efeito parede, pois em relação aos reatores em escala piloto ou real, o diâmetro destes é muito menor, e não há como diminuir o tamanho das bolhas de biogás formadas, proporcionalmente à diminuição do diâmetro. Daí o efeito das bolhas ser mais pronunciado nos reatores de bancada. A ascensão das bolhas pode provocar maior mistura entre a biomassa e o líquido, causando mudanças no comportamento hidrodinâmico que não seriam tão prováveis em reatores maiores.

5.5 Perfis Espaciais e temporais

Os perfis de decaimento da DQO solúvel, assim como os modelos de primeira ordem com residual ajustados para o FRV e para o PBR, em cada COVa, são apresentados nas Figuras 9 e 10.

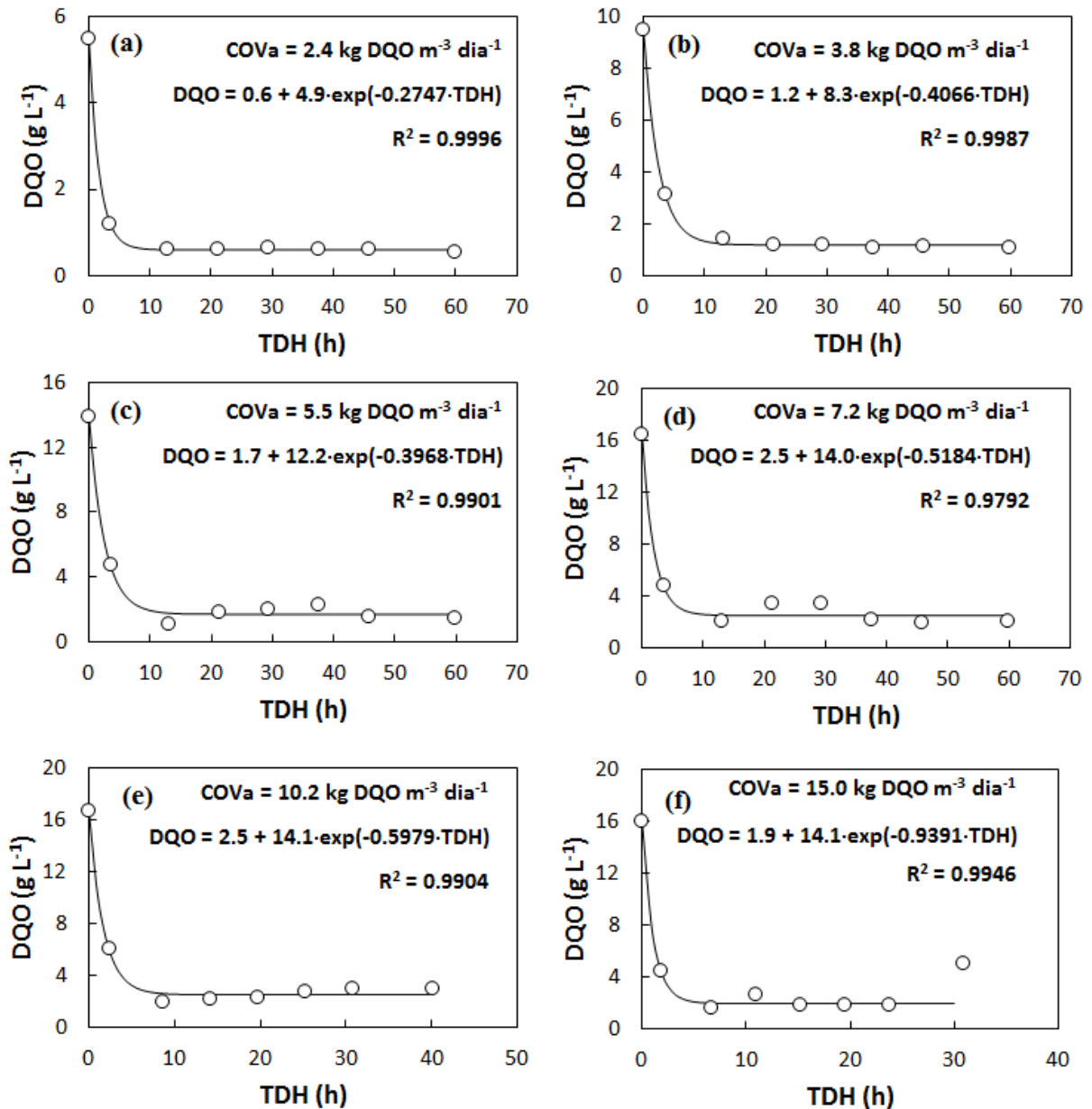


Figura 9. Perfis de decaimento da DQO solúvel em cada COVa aplicada ao FVR. As linhas contínuas representam os ajustes dos modelos de decaimento de primeira ordem com residual apresentados na equação 1.

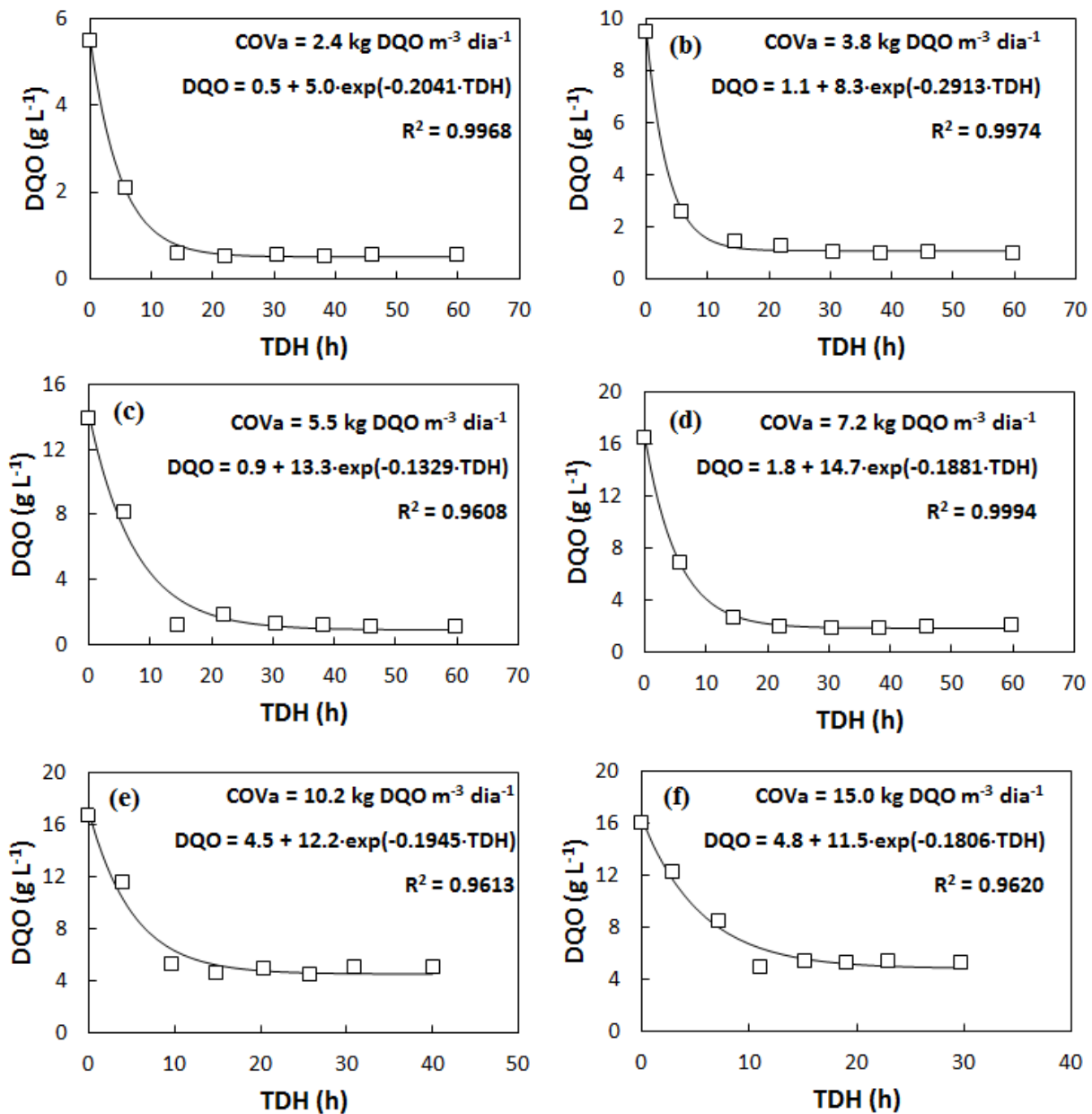


Figura 10. Perfis de decaimento da DQO solúvel em cada COVa aplicada ao PBR. As linhas contínuas representam os ajustes dos modelos de decaimento de primeira ordem com residual apresentados na equação 1.

Em geral, o modelo de decaimento de primeira ordem com concentração de substrato residual ajustou-se bem aos dados experimentais em ambos os sistemas, com valores de R² acima de 0,96 (Figuras 9 e 10-a,b,c,d e f). Observar que, com exceção dos perfis (f) de cada figura, todos os outros perfis apresentados (Figuras 9 e 10-a,b,c,d e e) demonstram um

comportamento típico de reator com escoamento próximo ao pistonado, ou seja, com a matéria orgânica sendo continuamente consumida à medida que se avança ao longo do comprimento dos reatores. Além disso, nota-se também que a DQO terminal (menor valor de DQO mensurado no perfil) é geralmente atingida próximo ao terceiro ponto amostral de cada reator, se mantendo aproximadamente constante para os outros pontos localizados nas regiões superiores. Isto já havia sido observado Mockaitis *et al.*(2012) e Mockaitis *et al.* (2013). De acordo com aqueles autores, a biomassa presente após este ponto não teve efeito na degradação da matéria orgânica, e provavelmente, seria eliminado do reator por lavagem, com o tempo de operação. É importante ressaltar que, de fato, naturalmente deveria haver maior concentração de biomassa na parte inferior dos reatores, pois os sólidos tendem a sedimentarem, principalmente se baixas velocidades ascensionais forem aplicadas, como foi o caso aqui. Sendo assim, justifica-se esperar que houvesse maior degradação de substrato nesta região. Farhadian *et al.* (2007) também constataram que a parte inferior do reator de leito fixo (50 centímetros dos 3 metros de altura do reator) foi mais efetiva na degradação da DQO, atribuindo este fato à maior concentração de biomassa presente nesta região. Das e Chaudhari (2015) chegaram à mesma conclusão ao observarem que o potencial de oxidação da região do fundo dos reatores era menor, indicando maior atividade microbiana neste local. A biomassa presente nas regiões superiores ao ponto três de coleta dos reatores pode ter exercido obstrução mecânica no líquido ascendente, atuando como uma barreira ao escoamento. Além disso, as bolhas de biogás produzidas pela biomassa presente nesta região pode ter contribuído para a mistura nos sistemas. De fato, os ensaios hidrodinâmicos realizados ao final dos experimentos (apenas na COVa de $18 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) indicaram que havia muita mistura nos sistemas. Parte da biomassa oriunda das regiões superiores ao terceiro ponto de coleta pode ter migrado por diferentes alturas dos reatores, podendo participar, assim, do

processo de degradação. Portanto, não é possível afirmar que os microrganismos presentes nas regiões mais superiores não exerceram função de degradação nos sistemas aqui estudados.

Nota-se que com a aplicação da COVa de $18 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (perfis f das Figuras 9 e 10), os perfis de ambos os reatores mostram um comportamento anômalo, com os valores de DQO maiores nos pontos 4 e 5 (mais próximos da saída) do que no ponto 3 (mais próximo da entrada). Assim, observa-se nestes perfis, que a DQO terminal foi menor do que a DQO de saída de efluente final. Isto apenas seria explicado devido à presença de canalização ou regiões de estagnação no interior dos reatores. É provável que o incremento de COVa (de 15 para $18 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) a canalização tenha criado microrregiões dentro dos dois reatores, de maneira que uma porção de líquido coletada no ponto três, já apresentasse a DQO terminal, enquanto que outra porção que não passou por essa microrregião (devido à obstrução por sólidos) apresentasse DQO maior. Não sendo degradada, esta porção de líquido seguiria subindo nos reatores por canais, até atingir os pontos de coleta 5, 6 ou 7, resultando neste comportamento. Será visto mais adiante que, devido a este comportamento anômalo, os perfis de degradação da DQO obtidos na COVa de $18 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ foram desconsiderados para a análise cinética, justamente por não apresentarem o comportamento de um sistema pistonado.

Após o término das fases de aumento da COVa pela concentração de vinhaça (Etapa I), esperava-se com as fases seguintes que o aumento da vazão seria benéfico para a melhor distribuição da biomassa dentro dos reatores. No caso do PBR, que já havia entupido completamente três vezes ao longo da operação, é provável que os procedimentos de desentupimento, que consistiram na drenagem da biomassa pelo fundo do reator e aumento da vazão até o máximo alcançado pela bomba peristáltica (por aproximadamente 30 segundos) - tenham provocado maior perturbação na distribuição da biomassa neste reator, contribuindo para o aparecimento das anomalias supracitadas. Já para o reator estruturado, embora este não tivesse apresentado problemas de entupimentos ao longo da operação, a constatação de grande

quantidade de sólidos (verificada ao final da operação com a sua drenagem) foi provavelmente a principal causadora da má distribuição da biomassa dentro do mesmo.

5.6 Cinética de Biodegradação da Vinhaça

A avaliação cinética para ambos os reatores foi inicialmente baseada na estimativa de uma constante cinética aparente de primeira ordem para remoção de DQO solúvel (k_1^{ap}) em cada condição operacional. Os modelos ajustados para o FVR e o PBR são apresentados na Figura 9 e 10, discutidos anteriormente. Como mencionado anteriormente, o ajuste matemático não considerou os perfis de decaimento de DQO solúvel obtidos para a COVa de $18 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, uma vez que as anomalias hidrodinâmicas já discutidas impactaram negativamente o padrão de escoamento em ambos os sistemas.

Os comportamentos de k_1^{aps} em função da COVa aplicada no FVR e no PBR são apresentados na Figura 11 –a e b, respectivamente. Observa-se que os valores do parâmetro k_1^{ap} obtidos para o FVR foram muito maiores, o que corrobora o melhor desempenho e estabilidade operacional deste sistema em relação ao PBR, conforme discutido na Seção 3.1. Neste caso, k_1^{ap} cresceu linearmente à medida que a COVa foi aumentado (Figura 11-a, linha contínua é uma linha de tendência), independentemente da estratégia de operação, ou seja, tanto aumentando a concentração da vinhaça para um TDH fixo ($COVa = 2,4 - 7,2 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$) quanto aumentando a vazão de alimentação para uma DQO fixa ($COVa = 7,2 - 15,0 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$). Por conseguinte, este padrão pode ser atribuído às melhorias tanto na cinética de conversão como na transferência de massa da fase líquida dentro do material suporte, uma vez que ambos os fenômenos estão incluídos em parâmetros cinéticos aparentes (ZAIAT e FORESTI, 1997). A cinética da conversão de matéria orgânica foi provavelmente o

fator determinante associado ao aumento dos valores de k_1^{ap} até um valor de COVa de 7,2 kgDQO $m^{-3} dia^{-1}$ porque a velocidade superficial foi mantida constante (1,22 $cm h^{-1}$; Figura 11-a, linhas pontilhadas) nessas condições. Por sua vez, a velocidade superficial aumentou de 1,22 para 2,53 $cm h^{-1}$ quando foram aplicadas COVas maiores (até 15 kgDQO $m^{-3} dia^{-1}$, Figura 11-a, linhas pontilhadas), o que mais provavelmente reduziu a resistência à transferência de massa no biofilme e aumentou a captação do substrato pelos microrganismos, como evidenciado pelos valores de k_1^{ap} crescentes.

Por outro lado, não foi possível associar um padrão claro entre os valores de k_1^{ap} e a COVa no PBR, embora se tenha observado um pico (0,29 h^{-1}) na COVa 3,8 kg DQO $m^{-3} dia^{-1}$ (Figura 11-b, círculo atrás do X). Estes resultados indicam que não foi observada uma relação direta entre a cinética de conversão e a transferência de massa em fase líquida para este reator. De fato, o aumento da velocidade superficial (1,24-2,58 $cm h^{-1}$, Figura 11-b, linhas pontilhadas) observado quando se aplicaram COVas maiores (7,2-15 kgDQO $m^{-3} dia^{-1}$) não afetou os valores de k_1^{ap} , que permaneceram aproximadamente constantes (0,18-0,19 h^{-1} , Figura 11-b). Este padrão provavelmente resultou da acumulação de sólidos dentro do leito empacotado, o que afetou negativamente a transferência de massa através da formação de zonas estagnadas (mortas). A formação de zonas mortas provavelmente levou a acumulações locais de AGVS ao longo do PBR, o que também afetou negativamente as taxas de conversão, conforme discutido anteriormente.

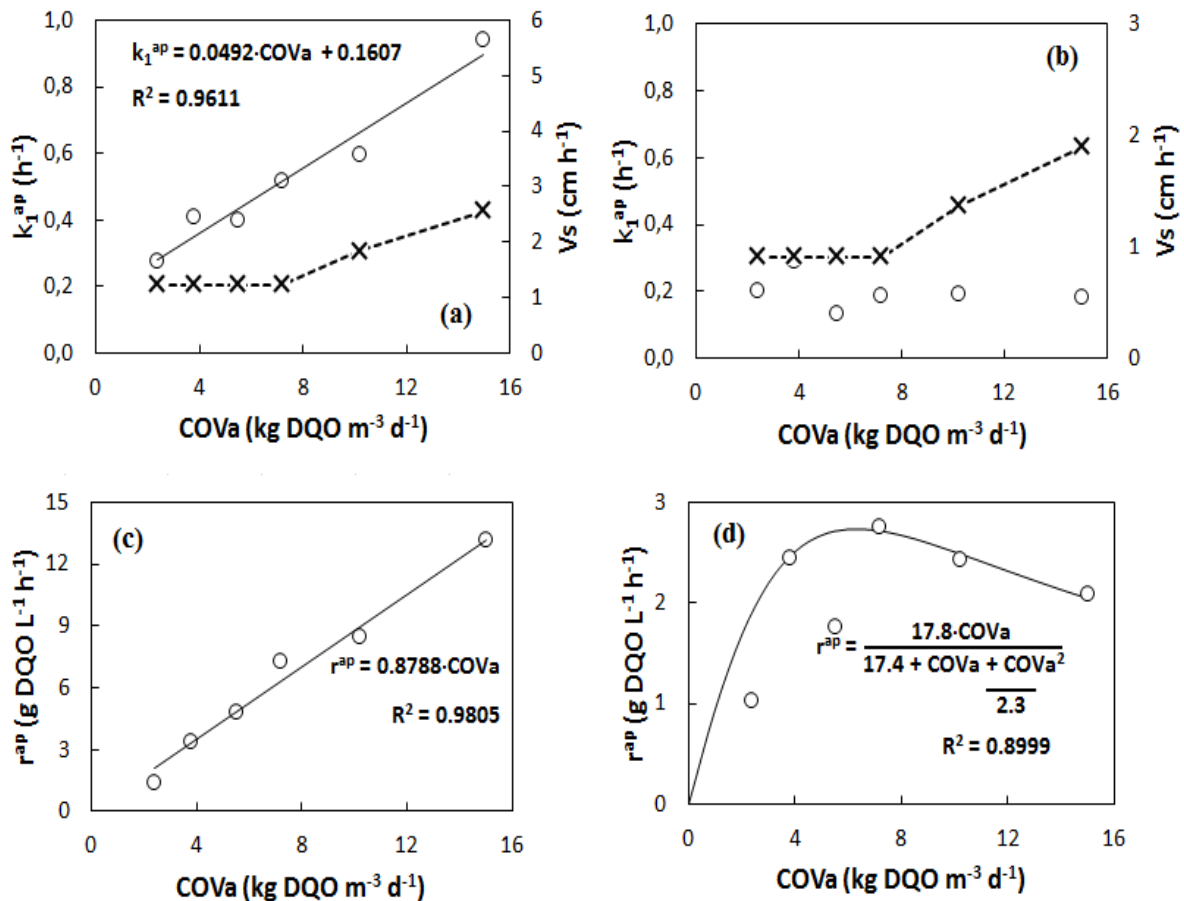


Figura 11. Avaliação cinética da biodegradação anaeróbia da vinhaça nos reatores. Coeficiente cinético aparente de primeira ordem (k_1^{ap} , O) e velocidade superficial de fluxo (v_s , X) para (a) FVR e (b) PBR; e taxa aparente de degradação (r^{ap} , O) para (c) FVR e (d) PBR. Linhas sólidas representam modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais.

Distintos padrões também foram observados ao comparar a taxa aparente de degradação da DQO solúvel (r^{ap}) para ambos os sistemas (Figura 11-c e d). Observou-se também uma correlação linear entre os valores de r^{ap} e a COVa para o FVR (Figura 11-c), o que indica que o sistema foi capaz de converter eficientemente as concentrações de matéria orgânica aplicadas sem atingir um limite operacional nas condições experimentais testadas. Por outro lado, um modelo de inibição foi ajustado aos valores de r^{ap} em função da COVa para o PBR (Figura 11-d, linha contínua), a partir do qual um limite operacional correspondente a uma COVa de 6,4 kg DQO m⁻³ dia⁻¹ (r^{ap} máximo de 2,7 gDQO L⁻¹ h⁻¹). O valor máximo de r^{ap} foi aproximadamente 5 vezes maior na FVR (13,2 gDQO L⁻¹ h⁻¹, Figura 1c), mesmo com uma

COVa aproximadamente 2 vezes maior do que o valor ótimo observado para a PBR (15,0 vs. 6,4 Kg DQO m⁻³ dia⁻¹). Portanto, o FVR combina a capacidade com uma rápida e eficiente conversão de matéria orgânica, o que é essencial para garantir o êxito de aplicações em grande escala.

Os casos de inibição em reatores anaeróbios que tratam vinhaça de cana-de-açúcar podem resultar de vários aspectos, com base nas condições operacionais aplicadas aos sistemas e características intrínsecas de composição da vinhaça. Já foi sugerido que os efeitos inibitórios dos compostos fenólicos ocorrem em reatores aplicados à vinhaça da cana-de-açúcar (HARADA *et al.*, 1996; SYAICHURROZI *et al.*, 2013). As melanoidinas provenientes da reação de Maillard podem também exercer efeitos inibitórios sobre microrganismos devido à sua recalcitrância (WILKIE *et al.*, 2000). Em particular, as concentrações de fenol medidas na vinhaça utilizadas neste estudo foram muito baixas (0,5-3,5 mg L⁻¹) durante toda a colheita da cana-de-açúcar. Além disso, a razão DBO/DQO obtida para a vinhaça foi sempre acima de 0,4 (Tabela 4), indicando altos níveis de matéria orgânica biodegradável. Estes resultados sugerem que a inibição por características de composição específicas da vinhaça de cana-de-açúcar bruta em era muito improvável de ocorrer neste estudo.

As perdas de desempenho observadas mais provavelmente resultaram das condições operacionais impostas aos sistemas. A acumulação de AGVs com aumento de COVas (Tabela 8) sugere que ambos os reatores foram submetidos a sobrecargas orgânicas (FVR: de 15 kg DQO m⁻³ dia⁻¹ em diante e PBR: 7,2 kg DQO m⁻³ dia⁻¹ em diante), embora os efeitos negativos fossem evidentes apenas no PBR. O acúmulo de sólidos dentro do leito empacotado, com a subsequente formação de zonas mortas, provavelmente intensificou os efeitos negativos da acumulação de AGVs no PBR, que inibiu os microrganismos metanogênicos, como evidenciado pela avaliação cinética. Os níveis de AGVs medidos no efluente do PBR (1,2-1,5 g L⁻¹ nas COVas de 15 - 18 kgDQO m⁻³ dia⁻¹, Tabela 8) atingiram

valores próximos da concentração inibitória de AGVs para reatores anaeróbios, ou seja, 1,5 g L⁻¹ (Angelidaki *et al.*, 2005), o que corrobora a hipótese de inibição por AGVs. Os efeitos negativos da acumulação de AGVs foram muito provavelmente minimizados no FVR, uma vez que o elevado índice de vazios facilitou a lavagem contínua destes ácidos do sistema.

O acúmulo de sulfeto a partir do metabolismo das BRS também poderia explicar o padrão inibitório observado para o PBR. A concentração teórica de sulfeto de 585 mg L⁻¹ foi estimada a partir da concentração média de sulfato na vinhaça de cana-de-açúcar bruta, com base na Reação (1) (Zhou e Xing, 2015), com predominância (> 80-90%) da forma dissociada (HS⁻) devido aos altos valores de pH do efluente (> 7,8 - Tabela 4), conforme indicado por Lens *et al.* (1998). Os efeitos inibidores de sulfeto em relação a microrganismos anaeróbios têm sido associados a uma ampla gama de concentrações de sulfeto dissociadas, entre 100 e 800 mg L⁻¹ (CHEN *et al.*, 2008). Em particular, Kiyuna *et al.* (2017) relataram a inibição parcial de bactérias metanogênicas de acetoclásticas em reatores em batelada alimentados com vinhaça a uma concentração de HS⁻ de aproximadamente 200 mg de L⁻¹, o que também corrobora a inibição de sulfeto como uma hipótese plausível para explicar tanto a perdas de desempenho quanto as limitações cinéticas do PBR. Entretanto, estudos específicos devem ser conduzidos para elucidar os eventos de inibição na digestão anaeróbia da vinhaça da cana-de-açúcar.



5.7 Produção de Biomassa

Após o término da fase experimental, os reatores foram desmontados e amostras representativas, tanto do material suporte (biomassa aderida) quanto da biomassa livre (suspensa) de cada um foram retiradas para a quantificação e análises posteriores. Os detalhes da produção de biomassa e retenção dentro dos reatores ao longo do período de operação estão resumidos na Tabela 11. Para a análise da produção de sólidos, foi considerada que a quantidade inicial de biomassa aderida presente nos reatores (X_a) foi a mesma obtida após a drenagem dos mesmos, já que antes da operação não foi possível mensurar este parâmetro.

Apesar das condições operacionais equivalentes, que incluem o mesmo tipo de substrato e material de suporte, os COVs e condições de temperatura, foram obtidos coeficientes de rendimento de crescimento de biomassa ($Y_{X/S}$) diferentes para os reatores, ou seja, 0,095 g de SSV g^{-1} DQO (FVR) e 0,067 g de SSV g^{-1} DQO (PBR) (Tabela 11). Este padrão provavelmente resultou das condições discrepantes fornecidas para reter a biomassa em ambos os sistemas. A menor porosidade observada no PBR (72,3 vs. 92,6%) favoreceu a retenção de biomassa dentro dos interstícios do material de suporte (retenção de 36,4 vs. 13,2%, Tabela 11) para manter maior densidade celular no interior do reator. Consequentemente, menos energia foi direcionada ao crescimento celular, o que explica o menor valor observado para o $Y_{X/S}$ neste caso. Por outro lado, a maior porosidade observada na FVR foi desfavorável para retenção de altas quantidades de biomassa (maior absorção de biomassa - Tabela 11), levando a uma produção celular aumentada (maiores valores de $Y_{X/S}$) para manter altas taxas de conversão, ou seja, maiores valores de $Y_{X/S}$ corresponderam a uma resposta direta dos microrganismos para compensar a perda contínua de atividade biológica através da remoção de células pelo arraste. Tendências semelhantes foram observadas na aplicação de sistemas de leito fixo para a produção biológica de hidrogênio (sistemas acidogênicos). Blanco *et al.* (2017) associaram maiores valores de $Y_{X/S}$ com condições menos

favoráveis à retenção de biomassa em reatores de leito estruturado alimentados com sacarose e submetidos a dosagem de cálcio. Em outros estudos, os valores de $Y_{X/S}$ associados aos reatores de leito empacotado (0,03-0,04 g de SSV g^{-1} sacarose, Anzola Rojas *et al.*, 2015) foram menores em comparação aos reatores sem estruturas de imobilização (0,06-0,08 g de SSV g^{-1} sacarose, Gomes *et al.*, 2015), o que reforça o papel da capacidade de retenção celular dos reatores como fator preponderante para o crescimento da biomassa.

Tabela 11. Produção de sólidos e sólidos retidos nos reatores.

Reator	FVR	PBR
Biomassa Aderida ^a – X_a (g)	49,6	121,5
Biomassa Suspensa – X_s (g)	92,4	68,5
Biomassa Arrast. Efl. - X_e (g)	605,4	254,7
Biomassa Descart. – X_d (g)	-	78,2
DQO consumida (g)	7.344,7	5.992,4
Rendimento de Biomassa $Y_{X/S}$ (g SSV g^{-1} DQO)	0,095	0,067
Biomassa dentro do reator ^b (%)	13,2	36,4
Biomassa dentro do reator ^c (%)	19,0	51,2

^a Assumida como aproximadamente constante durante toda a operação (não considerada ao calcular $Y_{X/S}$).

^b Considerando apenas a biomassa crescida devido ao consumo de vinhaça, ou seja, excluindo a biomassa inserida durante a inoculação.

^c Considerando a quantidade total de biomassa no interior do reator, ou seja, suspensa e frações aderidas.

Os valores obtidos para o $Y_{X/S}$ neste estudo foram ligeiramente superiores aos tipicamente encontrados em sistemas anaeróbios que tratam águas residuais domésticas (0,03-0,06 g SSV⁻¹ DQO, Tchobanoglous *et al.*, 2003). De fato, valores mais elevados de $Y_{X/S}$ devem ser esperados para sistemas usados para tratar águas residuais complexas, como a vinhaça, considerando o aumento de crescimento de todas as populações microbianas envolvidas na conversão completa da matéria orgânica, em particular, de bactérias acidogênicas. O $Y_{X/S}$ para as bactérias acidogênicas pode atingir 0,15 g de VSS g^{-1} DQO

(Henze e Harremoës, 1983) de modo que a produção aumentada de AGVs nas COVas mais elevadas aqui observados sugere que o crescimento destas populações microbianas foi favorecido durante a aplicação de COVas superiores em ambos os sistemas. As altas concentrações de SSV na vinhaça bruta (Tabela 4) também podem ter afetado o cálculo do $Y_{X/S}$, levando a valores maiores do que os observados para substratos mais simples, como os esgotos sanitários. Contudo, estes sólidos foram muito provavelmente hidrolisados nos TDHs elevados aplicados aos reatores nesta pesquisa, afetando desprezadamente os cálculos $Y_{X/S}$.

A evolução da retenção de biomassa dentro dos reatores ao longo do período de operação é apresentada na Figura 12. A quantidade de biomassa retida (suspensa e aderida) no PBR foi muito maior do que no FVR, como resultado direto das diferenças quanto à quantidade de lodo (biomassa aderida) resultante do processo de inoculação em ambos os sistemas, ou seja, 121,5 g de SSV (PBR) versus 49,6 g SSV (FVR) (Tabela 11). Isso ocorreu devido à maior área superficial no sistema de leito empacotado. Comparativamente, a concentração total de biomassa retida no FVR (42,0 g de SSV L^{-1} , Figura 12) após 330 dias de operação era ainda inferior à concentração inicial de sólidos medidos no PBR (44,8 g de SSV L^{-1} , Figura 12). Além disso, os níveis de SSV calculados para o PBR no final da operação foram mais de 60% da concentração de biomassa no FVR (70,0 vs. 42,0 g VSS L^{-1} , Fig.12), que destaca a capacidade do FVR para operar de forma eficiente em concentrações de biomassa muito menores em comparação com sistemas típicos de leito empacotado. Apesar da discrepância em termos absolutos, a taxa de retenção de biomassa (TRB) em ambos os sistemas (Eq. (7)) foi bastante semelhante, (0,083 g de SSV $L^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (FVR) e 0,076 g de SSV $L^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (PBR), como um resultado direto das descargas de fundo no PBR).

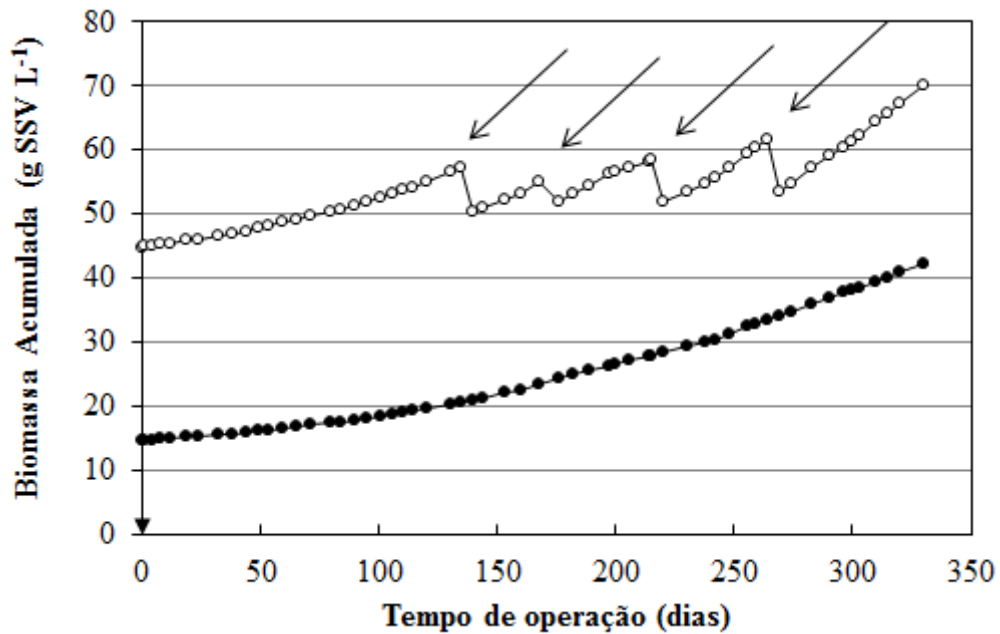


Figura 12. Perfis temporais para retenção de biomassa nos reatores. Legenda: (●) FVR; (○) PBR; (-). As setas indicam os descartes de biomassa feitos no PBR.

Estes resultados indicam que as descargas de fundo podem ser uma estratégia eficaz para evitar grandes quantidades de sólidos acumulados em sistemas de leito empacotado. No entanto, implementar descargas de fundo pode ser trabalhoso em sistemas de grande escala e quanto menor for a porosidade, menor será a descarga. Por outro lado, a lavagem da biomassa pode ser naturalmente controlada no FVR, o que caracteriza esta configuração como mais adequada ao controle da biomassa. Na Eq. (7) os termos SSV_f , SSV_0 e Δt são a concentração de biomassa no interior do reator no final e no início da operação ($g L^{-1}$) e a duração do percurso experimental (dias).

$$TRB = \frac{SSV_f - SSV_0}{\Delta t} \quad \text{Equação 16}$$

5.8 Carga Orgânica Volumétrica Específica (COVe)

O uso da COVe para comparar reatores em condições operacionais equivalentes fornece uma compreensão mais precisa da capacidade de tratamento dos sistemas, pois reflete sobre a capacidade real da biomassa para lidar com os insumos de matéria orgânica aplicada ao reator. Ressalta-se que os parâmetros operacionais como eficiência de remoção de DQO, rendimento de metano e alcalinidade, assim como os parâmetros cinéticos aparentes são apenas reflexos da capacidade de interação entre a biomassa e o efluente no reator. Sendo assim, para dois sistemas operando sob as mesmas condições, quanto maior for a COVa aplicada por unidade de biomassa, ou seja, quanto maior a COVe, mais robusto este será em relação ao outro que operou com COVe menor, pois isto demonstra que o primeiro alcançou a mesma eficiência que o segundo com uma quantidade de microrganismos menor.

Com os dados de biomassa aderida, suspensa e aquela que saiu no efluente de cada reator, os cálculos das COVs foram realizados com o auxílio dos softwares Microsoft Excel e Origin®, os resultados são apresentadas na Figura 13.

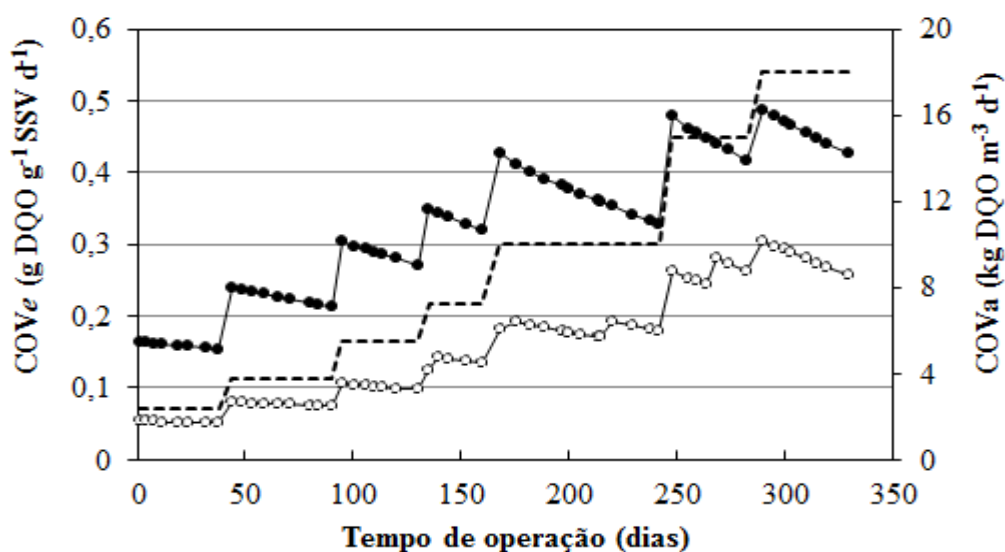


Figura 13. Evolução da carga orgânica específica (COVe) dos reatores ao longo da operação. (●) FVR; (○) PBR. As linhas pontilhadas indicam as COVs.

A discrepância quanto à retenção de biomassa em ambos os sistemas (Figura 12) afetou diretamente os valores de COVe, conforme ilustrado na Figura 13. Os perfis temporais obtidos para as COVs indicaram valores muito mais elevados para o FVR (mais de 1,5 vezes maior durante todo o período de funcionamento, Figura 13), corroborando a melhor capacidade de tratamento do arranjo estruturado em comparação com o tipo empacotado. Por conseguinte, a manutenção de uma densidade celular mais elevada dentro do reator (PBR) não implica necessariamente na obtenção de melhores desempenhos do tratamento, com base nas limitações intrínsecas da disposição dos meios suportes. As causas destes efeitos provavelmente estão relacionadas à configuração do leito no FVR, à qual, por apresentar mais espaços vazios, favorece o escoamento do líquido e assim o contato entre biomassa e a substrato presente na vinhaça. No reator empacotado, a grande obstrução causada pelo acúmulo de sólidos, provavelmente resultou em maior número de zonas mortas, onde muitas células acumuladas não teriam contato com a vinhaça. Isso explica os melhores resultados (operacionais e cinéticos) apresentado pelo FVR em todas as COVs testadas.

Os valores de COVe variaram entre 0,15-0,49 g DQO g⁻¹ SSV d⁻¹ e 0,05-0,30 g DQO g⁻¹ SSV dia⁻¹ no FVR e PBR, respectivamente (Figura 13). Até o término desta pesquisa, verificou-se que a literatura carece de dados comparativos para COVe em sistemas metanogênicos de leito fixo. São citados apenas alguns valores para reatores UASB que trataram águas residuais domésticas (Chernicharo, 2007) e vinhaça de cana-de-açúcar (Barros *et al.*, 2016). Os valores de COVe em ambos os sistemas no início do período de operação estavam dentro da faixa recomendada para partida de sistemas anaeróbios com de alta taxa (0,05-0,15 g DQO g⁻¹SVT dia⁻¹, Chernicharo, 2007); enquanto que os valores de pico foram equivalentes-a-superiores comparados com o máximo de COVe recomendado para o funcionamento de reatores UASB aplicados a águas residuais domésticas (0,3-0,4 g DQO g⁻¹ SVT dia⁻¹, Chernicharo, 2007). Ainda de acordo com Chernicharo (2007), dependendo do tipo

de água residuária, valores de COVe de até $2,0 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SVT dia}^{-1}$ podem estar associados a condições estáveis de operação (durante o regime permanente) em reatores metanogênicos. Valores entre $10\text{-}100 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SSV dia}^{-1}$ foram relatados em sistemas acidogênicos aplicados a vários tipos de águas residuárias (Anzola Rojas *et al.*, 2015, Fuess *et al.*, 2016, Blanco *et al.*, 2017). Com foco nos sistemas metanogênicos, Barros *et al.* (2016) observaram queda significativa na remoção de DQO (de 80% para 50-60%) quando a COVe em reatores UASB aplicados à vinhaça de cana aumentou de 0,27 para 0,42-0,68 $\text{g DQO g}^{-1} \text{ SSV dia}^{-1}$, levando a uma tendência semelhante à observada para o FVR (ou seja, quedas acentuadas na eficiência de conversão a valores de COVe superiores a $0,4 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SSV dia}^{-1}$, Figura 13). A correspondência entre esses resultados, independentemente das diferentes configurações do reator, pode indicar o limite operacional da biodigestão da vinhaça de cana-de-açúcar, de modo que estudos adicionais sobre este parâmetro devem ser encorajados para fornecer uma compreensão mais precisa do potencial considerável dos sistemas anaeróbios na digestão deste efluente.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos ao longo dos 330 dias de operação dos reatores utilizados nesta pesquisa, as seguintes conclusões podem ser enunciadas:

- Ambos os reatores operaram com estabilidade e apresentando bom desempenho em termos de: conversão de matéria orgânica (DQO bruta e solúvel), porcentagem, rendimento e quantidade absoluta de metano, até a COVa de $15 \text{ kg DOOm}^{-3} \text{ d}^{-1}$, sendo estes inclusive melhores do que muitos trabalhos semelhantes encontrados na literatura. Para todos os parâmetros analisados até a referida COVa o FVR se mostrou superior ao PBR;
- O alto rendimento de metano apresentado pelo FVR, superior ao PBR e a outros reatores de biomassa suspensa e aderida relatados na literatura foi um resultado muito importante do ponto de vista da recuperação energética, uma vez que o principal objetivo da digestão anaeróbia de vinhaça é a obtenção de energia advinda da queima de metano;
- O reator PBR apresentou problemas de entupimento em quase todas as fases da operação. Nesses instantes, foram necessários procedimentos operacionais manuais para o desentupimento do mesmo; resultando na perda de estabilidade, assim como queda em todos os parâmetros operacionais;
- Os entupimentos ocorridos no reator empacotado muito provavelmente foram favorecidos tanto pela alta concentração de sólidos na vinhaça quanto pelas baixas

velocidades ascensionais aplicadas nesta pesquisa. No entanto a própria configuração deste reator favoreceu a acúmulo de sólidos e/ou microrganismos em relação ao FVR.

- A configuração do reator estruturado em hastes permitiu muito mais espaços para que os sólidos e microrganismos pudessem ser expulsos com o efluente. Esta hipótese foi confirmada tanto pela menor quantidade de biomassa aderida nas espumas quanto pela maior quantidade de sólidos eliminados com o efluente deste reator.
- As velocidades de degradação aparentes de DQO solúvel (r^{aps}) foram bastante superiores para o reator estruturado. As causas destes efeitos provavelmente estão relacionadas à maior capacidade de interação da biomassa com o efluente neste sistema.
- O estudo de carga orgânica específica volumétrica (COVe) provou que o FVR apresentou melhor desempenho com menor quantidade biomassa em relação ao PBR durante a maior parte da operação;
- A aplicação de COVs maiores do que $15 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ provavelmente causaram inibição por excesso de substrato no reator estruturado.

Portanto, o reator de leito estruturado caracteriza uma configuração adequada para substituir eficientemente os sistemas convencionais de leito empacotado para tratar águas residuárias ricas em sólidos, sem limitações operacionais observadas (por exemplo, entupimento de leito). O estudo da COVe mostrou a capacidade do reator de leito estruturado para lidar com altas cargas de matéria orgânica, mesmo com menores concentrações de biomassa no seu interior, confirmando a robustez do sistema. O arranjo do leito mostrou ser um fator determinante para reger a produção de biomassa em sistemas de leito fixo, como diferentes rendimentos de crescimento, sendo $0,095 \text{ g de SSV g}^{-1}\text{DQO}$ (reator estruturado) e $0,066 \text{ g de SSV g}^{-1}\text{DQO}$ (leito empacotado), apesar das condições operacionais equivalentes.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acharya, B.K., Mohana, S., Madamwar, D. (2008) Anaerobic treatment of distillery spent wash – a study on upflow anaerobic fixed film bioreactor. *Bioresour. Technol.* 99, 4621–4626.
- Adorno, M.A.T., Hirasawa, J.S., Varesche, M.B.A. (2014) Development and validation of two methods to quantify volatile acids (C2–C6) by GC/FID: headspace (automatic and manual) and liquid-liquid extraction (LLE). *AJAC* 5, 406–414.
- Angelidaki, I., Boe, K., Ellegaard, L. (2005). Effect of operating conditions and reactor configuration on efficiency of full-scale biogas plants. *Water Sci. Technol.* 52 (1–2), 189–194.
- Álvarez, P.M.A.; Beltrán, F.J.; Rodríguez, E.M. . (2005) Integration of Ozonation and an Anaerobic Sequencing Batch Reactor (AnSBR) for the Treatment of Cherry Stillage *Biotechnology Progress.*, 21: 1543-1551.
- Amani T, Nosrati M, Mousavi SM, Elyasi Sh. (2015) Study of microbiological and operational parameters in thermophilic syntrophic degradation of volatile fatty acids in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *JECE*, 3:507–14.
- Anzola Rojas, M.P., Fonseca, S.G., Silva, C.C., Oliveira, V.M., Zaiat, M. (2015) The use of the carbon/nitrogen ratio and specific organic loading rate as tools for improving biohydrogen production in fixed-bed reactors. *Biotechnol. Rep.* 5, 46–54.

- Anzola-Rojas, M.P., Zaiat, M., De Wever, H. (2016) Improvement of hydrogen production via ethanol-type fermentation in an anaerobic down-flow structured bed reactor. *Bioresour. Technol.* 202, 42–49.
- APHA, Awwa, WEF (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA, Washington DC.
- Athanasopoulos, N. (1987) Anaerobic treatment of beet molasses alcoholic fermentation wastewater in a downflow filter. *Resour. Conserv.* 17, 147–150.
- Barros, V.G., Duda, R.M., Oliveira, R.A. (2016) Biomethane production from vinasse in upflow anaerobic sludge blanket reactors inoculated with granular sludge. *Braz. J. Microbiol.* 47 (3), 628–639.
- Blanco, V.M.C., Fuess, L.T., Zaiat, M. (2017) Calcium dosing for the simultaneous control of biomass retention and the enhancement of fermentative biohydrogen production in an innovative fixed-film bioreactor. *Int. J. Hydrogen Energy*.
- Bories, A., Raynal, J. & Jover, J. P. (1982) Fixed film reactor with plastic media for the treatment of distilleries wastewater (in French). In: *Energy from biomass*. (Strub, A., Chartier, P. & Schleser, G. (Eds)), *Appl. Sci. Publ.*, London, 567-571.
- Bories, A., Raynal, J., Bazile, F. (1988) Anaerobic digestion of high-strength distillery wastewater (cane molasses vinasse) in a fixed-film reactor. *Biol. Wastes* 23, 251–267.
- Borja, R., Martín, A., Maestro, R., Luque, M., Durán, M. M. (1993-b) Enhancement of the anaerobic digestion of wine distillery wastewater by the removal of phenolic inhibitors. *Bioresource Technology* 45:99-104.
- Borja, R., Martín, A., Maestro, R., Luque, M., Durán, M. (1993-a) Improvement of the kinetics of anaerobic digestion of molasses by the removal of phenolic compounds. *Biotechnology Letters*. 15: 311–316.

- Camiloti, P.R., Mockaitis, G., Rodrigues, J.A.D., Damianovic, M.H.R.Z., Foresti, E., Zaiat, M. (2014) Innovative anaerobic bioreactor with fixed-structured bed (ABFSB) for simultaneous sulfate reduction and organic matter removal. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89, 1044–1050.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour. Technol.* 99, 4044–4064.
- Chernicharo, C.A.L. (2007) *Anaerobic Reactors*. IWA Publishing, London.
- Costa, F.J.C.B., Rocha, B.B.M., Viana, C.E., Toledo, A.C. (1986) Utilization of vinasse effluents from an anaerobic reactor. *Water Sci. Technol.* 18 (12), 135–141.
- Craveiro, A.M., Soares, H.M., Schmidell, W. (1986) Technical aspects and cost estimations for anaerobic systems treating vinasse and brewery/soft drink wastewaters. *Water Sci. Technol.* 18 (12), 123–134.
- Cuel, M.F., Kwong, W.H., Zaiat, M., Foresti, E. (2011) Solution of a heterogeneous modeling of horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (HAIB) reactor by the sequencing method. *Can. J. Civ. Eng.* 38 (4), 415–421.
- Durán, R. M.; Borja, R.; Camacho, M. L.; Gonzáles, M. L.; Martín, A M. (1994) Compuestos fenólicos em melazas de caña de azúcar. *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos* (34) 3: 333-338.
- Farhadian, M.; Borgheib, M.; Umraniac, V. V. (2007) Treatment of beet sugar wastewater by UAFB bioprocess. *Bioresour. Technol.* (98), pp. 3080-3083.
- Ferraz Jr., A.D.N., Koyama, M.H., Araújo Jr., M.M., Zaiat, M. (2016) Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. *Renewable Energy* 89, 245–252.

- Fogler, H.S. (1999) *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall PTR, New Jersey.
- Fuess, L.T., Garcia, M.L. (2014) Implications of stillage land disposal: a critical review on the impacts of fertigation. *J. Environ. Manage.* 145, 210–229.
- Fuess, L.T., Kiyuna, L.S.M., Garcia, M.L., Zaiat, M. (2016) Operational strategies for the long-term biohydrogen production from sugarcane vinasse in continuous acidogenic packed-bed reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 8132–8145.
- Fuess, L.T., Kiyuna, L.S.M., Ferraz Jr, A.D.N., Persinoti, G.F., Squina, F.M., Garcia, M.L., Zaiat, M. (2017) Thermophilic two-phase anaerobic digestion using an innovative fixed-bed reactor for enhanced organic matter removal and bioenergy recovery from sugarcane vinasse. *Appl. Energy* 189, 480–491.
- Foresti, E. (1994) Fundamentos do processo de digestão anaerobia. In *Anais III Taller y Seminario Latinoamericano: tratamento anaeróbico de aguas residuales*. Montevideo, Uruguay, pp. 97-110.
- Gomes, S.D., Fuess, L.T., Penteado, E.D., Lucas, S.D.M., Gotardo, J.T., Zaiat, M. (2015) The application of an innovative continuous multiple tube reactor as a strategy to control the specific organic loading rate for biohydrogen production by dark fermentation. *Bioresour. Technol.* 197, 201–207.
- Harada, H., Uemura, S., Chen, A.C., Jayadevan, J. (1996) Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. *Bioresour. Technol.* 55, 215–221.
- Hassuda, S. Impactos da infiltração da vinhaça de cana no aquífero de Bauru. (1989) *Dissertação de Mestrado IG/USP*.

- Henze, M., Harremoës, P. (1983) Anaerobic treatment of wastewaters in fixed film reactors – a literature review. *Water Sci. Technol.* 15 (8–9), 1–101.
- Karadag, D., Körogçlu, O.E., Ozkaya, B., Cakmakci, M. (2015) A review on anaerobic biofilm reactors for the treatment of dairy industry wastewater. *Proc. Biochem.* 50, 262–271.
- Kiyuna, L.S.M., Fuess, L.T., Zaiat, M. (2017) Unraveling the influence of the COD/sulfate ratio on organic matter removal and methane production from the biodigestion of sugarcane vinasse. *Bioresour. Technol.* 232, 103–112.
- Lens, P.N.L., Visser, A., Janssen, A.J.H., Hulshoff Pol, L.W., Lettinga, G. (1998) Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 28 (1), 41–88.
- Lettinga, G., Hulshoff Pol, L.W., Koster, I.W., Wiegant, W.M., De Zeeuw, W.J., Rinzema, A., Grin, P.C., Roersma, R.E., Hobma, S.W. (1984) High-rate anaerobic waste-water treatment using the UASB reactor under a wide range of temperature conditions. *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* 2, 253–284.
- Lima, C.A.A., Ribeiro, R., Foresti, E., Zaiat, M. (2005) Morphological study of biomass during the start-up period of a fixed-bed anaerobic reactor treating domestic sewage. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 48 (5), 841–849.
- Mockaitis, G., Rodrigues, J.A.D., Foresti, E., Zaiat, M. (2012) Toxic effects of cádmium (Cd^{2+}) on anaerobic biomass: kinetic and metabolic implications. *J. Environ. Manage.* 106, 75–84.
- Mockaitis, G., Pantoja, J.L.R., Rodrigues, J.A.R., Foresti, E., Zaiat, M. (2014) Continuous anaerobic bioreactor with a fixed-structure bed (ABFSB) for wastewater treatment

with low solids and low applied organic loading content. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 37, 1361–1368.

Moraes, B.S., Zaiat, M., Bonomi, A. (2015) Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: challenges and perspectives. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 44, 888–903.

Iza, J.; Colleran, E.; Paris, J.M.; Wu, W.-M. (1991) International Workshop on Anaerobic Treatment Technology for Municipal and Industrial Wastewaters: Summary Paper. *Water Science & Technology* Vol 24 No 8 pp 1–16.

Jawed, M.; Tare, V. (2000) Post-mortem examination and analysis of anaerobic filters. *Bioresour Technol* 72:75–84.

Jenkins SR, Morgan JM, Zhang X. (1991) Measuring the usable carbonate alkalinity of operating anaerobic digesters. *Res J Water Pollut. Control Fed*; 63:28–34.

Jiménez A. M., Borja, R., Martín, A. (2004) A comparative kinetic evaluation of the anaerobic digestion of untreated molasses and molasses previously fermented with *Penicillium decumbens* in batch reactors. *Biochemical Engineering Journal* 18: 121–132.

Jhung, J. K.; Choi, E. (1995) A comparative study of UASB and anaerobic Fixed Film reactors with development of sludge granulation. *War. Res.* (29), pp. 271-277.

Lettinga, G.; Hulshof Pol, L. W. & Zeeman, G. (1996) *Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment. Lecture Notes.* Wageningen Agricultural University. Ed. January.

Li, Y.C., Liu, Y.F., Chu, C.Y., Chang, P.L., Hsu, C.W., Lin, P.J., Wu, S.Y. (2012) Techno-economic evaluation of biohydrogen production from wastewater and agricultural waste. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 15704-15710.

- Lyra, M. R. C. C.; Rolim, M. M.; Silva, J. A. A. D. (2003) Topossequência de solos fertirrigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, PB, v. 7, n. 3, p. 525-532.
- Martín, M. A.; Raposo, F.; Borja, R.; Martín, A. (2002) Kinetic study of anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide. *Process Biochemistry* 37: 699-706.
- Mockaitis, G.; Pantoja-Filho, J.L.R.; Rodrigues, J.A.D.; Foresti, E.; Zaiat, M. (2014) Continuous Anaerobic Bioreactor With Fixed-Structured Bed (AFSBR) for wastewater treatment with low solids and low applied organic loading content. *Bioprocess Biosyst Eng.* Ouro Preto, Minas Gerais.
- Parawira, W.; Murto, M.; Zvauya, R.; Mattiasson, B. (2006) Comparative performance of a UASB reactor and an anaerobic packed-bed reactor when treating potato waste leachate. *Renewable Energy* (31), pp. 893–903.
- Patel, P.; Desai, M.; Madamwar, D. (1995) Biomethanation of cheese whey using anaerobic upflow fixed film reactor. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, (79): 398–399.
- Perna, V., Castelló, E., Wenzel, J., Zampol, C., Fontes Lima, D.M., Borzacconi, L., Varesche, M.B., Zaiat, M., Etchebehere, C. (2013) Hydrogen production in an upflow anaerobic packed bed reactor used to treat cheese whey. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 54–62.
- Perry L. McCarty and Ross E. McKinney. (1961) *Journal (Water Pollution Control Federation)*, Vol. 33, N^o 3, pp. 223-232.

- Rajeshwari, K.V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K., Kishore, V.V.N. (2000) State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 4, 135–156.
- Rao, A. G.; Naidu, G. V.; Prasad, K. K.; Rao, N. C.; Mohan, S. V.; Jetty, A.; Sarma, P. N. (2005) Anaerobic treatment of wastewater with high suspended solids from a bulk drug industry using fixed film reactor (AFFR). *Bioresource Technology*, 96, pp. 87–93
- Rintala, J. (1991) High-rate anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Water Sci. Technol.* 24 (1), 69–74.
- Ripley, L.E., Boyle, W.C., Converse, J.C. (1986) Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *J. Water Pollut. Control Fed.* 58, 406–411.
- Rodrigues, J.A.D., Ratusznei, S.M., Camargo, E.F.M., Zaiat, M. (2003) Influence of agitation rate on the performance of an anaerobic sequencing batch reactor containing granulated biomass treating low-strength wastewater. *Adv. Environ. Res.* 7, 405–410.
- Russo, C., Sant'Anna Jr., G.L., Pereira, S.E.C. (1985) An anaerobic filter applied to the treatment of distillery wastewaters. *Agr. Wastes* 14, 301–313.
- Santos, C.E.D., Moura, R.B., Damianovic, M.H.R.Z., Foresti, E. (2016) Influence of COD/N ratio and carbon source on nitrogen removal in a structured-bed reactor subjected to recirculation and intermittent aeration (SBRRIA). *J. Environ. Manage.* 166, 519–524.
- Santos, M.M.A., Bocanegra, J.F.L., Martín, A.M., Garcia, I.G. (2003) Ozonation of vinasse in acid and alkaline media. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 78 (11), p.1121–1127.
- Santos, M.M.A, Venceslada, J.L.B., Martín, A.M., Garcia, I.G. (2005) Estimating the selectivity of ozone in the removal of polyphenols from vinasse. *Chemical Technology and Biotechnology*. 80: p.433–438.

- Siles, J.A., Garcia-Garcia, I., Martín, A., Martín, M.A. (2011) Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. *Journal of Hazardous Materials*.188 (1–3), p.247–253.
- Silva, A.J., Hirasawa, J.S., Varesche, M.B., Foresti, E., Zaiat, M. (2006) Evaluation of support materials for the immobilization of sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea. *Anaerobe* 12, 93–98.
- Silva, M. A. S.; Griebeler, N. P.; Borges, L. C. (2007) Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* v.11, n.1, p.108–114.
- Singh, S.P., Prerna, Pandey. (2009) Review of recent advances in anaerobic packed-bed biogas reactors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 1569–1575
- Siqueira, L.M., Damiano, E.S.G., Silva, E.L. (2013) Influence of organic loading rate on the anaerobic treatment of sugarcane vinasse and biogas production in fluidized bed reactor. *J. Environ. Sci. Heal. A* 48 (13), 1707–1716.
- Souza, M.E., Fuzaro, G., Polegato, A.R. (1992) Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. *Water Sci. Technol.* 25, 213–222.
- Speece, R. E. *et al.* (1986) Proc. EWPCA Conf. Anerobic treatment, a grow-up technolog, September, Amsterdam, 205 pp.
- Syaichurrozi, I., Budiyo, Sumardiono, S. (2013) Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio. *Bioresour. Technol.* 149, 390–397.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., Metcalf & Eddy Inc. (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill Inc., New York.

- Wilkie, A.C., Riedesel, K.J., Owens, J.M. (2000) Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass Bioenergy* 19, 63–102.
- Zaiat, M., Foresti, E. (1997) Method for estimating the kinetics of substrate degradation in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge reactors. *Biotechnol. Tech.* 11 (5), 315–318.
- Zaiat, M., Cabral, A.K.A., Foresti, E. (1994) Reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento de águas residuárias: concepção e avaliação preliminar de desempenho. *REBEQ* 11 (2), 33-42.
- Zhou, J., Xing, J. (2015) Effect of electron donors on the performance of haloalkaliphilic sulfate-reducing bioreactors for flue gas treatment and microbial degradation patterns related to sulfate reduction of different electron donors. *Biochem. Eng. J.* 96, 14–22.