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

SANDRO PAIVA SOUSA

PRODUÇÃO DE METANO EM ANSBBR PELA CODIGESTÃO DE VINHAÇA E SORO

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos
2019

SANDRO PAIVA SOUSA

PRODUÇÃO DE METANO EM ANSBBR PELA CODIGESTÃO DE VINHAÇA E SORO

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

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2019

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues
Fontes da EESC/USP

S725p

Sousa, Sandro Paiva
Produção de metano em AnSBBR pela codigestão de vinhaça e soro / Sandro Paiva Sousa; orientador José Alberto Domingues Rodrigues. -- São Carlos, 2019.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. AnSBBR. 2. Codigestão. 3. Vinhaça. 4. Soro. 5. Metano. I. Titulo.

Elaborado por Elena Luzia Palloni Gonçalves – CRB 8/4464

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **SANDRO PAIVA SOUSA.**

Título da dissertação: "Produção de metano em AnSBBR pela codigestão de vinhaça e soro".

Data da defesa: 12/04/2019.

Comissão Julgadora:	**Resultado:**
Prof. Dr. **José Alberto Domingues Rodrigues (Orientador)** (Escola de Engenharia de Mauá/EEM)	APROVADO
Prof. Dr. **Ronan Cleber Contrera** (Escola Politécnica/EP-USP)	APROVADO
Profa. Dra. **Suzana Maria Ratusznei** (Escola de Engenharia de Mauá/EEM)	APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:
Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendiondo**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, aos meu pais, Marileda e Silvério, e à minha avó, Lêda, os quais sempre fizeram de tudo para me proporcionar condições de estudo, me apoiaram e buscaram me dar todo tipo de apoio que precisasse, me deram parte da minha educação, e sempre me amaram.

À minha namorada, Carol, que sempre me motiva, me distrai, me traz doces, me ajuda a crescer como pessoa e profissional, e acredita mais em mim do que eu em mim mesmo.

Ao professor Dr. José Alberto pela orientação, ajustes no trabalho, dicas, dúvidas tiradas ao longo do mestrado e pelas conversas do dia-a-dia sobre futebol, política e coisas aleatórias.

À professora Dra. Suzana por toda orientação, auxílio e conversas distraídas ao longo do mestrado.

À Juliane por toda a ajuda com os experimentos e com o trabalho de forma geral, e pela companhia e conversas durante esse tempo.

À Giovanna, pelo auxílio com experimentos microbiológicos e dúvidas tiradas.

À galerinha da monitoria/iniciação da Mauá, Lucas, Ana Paula, Emy, Juliane e Marina, por toda a companhia.

Aos professores do SHS, com os quais tive ótimas aulas.

À CAPES, pela bolsa concedida.

E a todos os outros que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

SOUSA, S. P. **Produção de metano em AnSBBR pela codigestão de vinhaça e soro**. 2019. 165 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Este trabalho apresenta uma avaliação da produção de metano em um reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada em suporte inerte (AnSBBR) pela codigestão de vinhaça de cana-de-açúcar e soro de queijo em condições mesofílicas. A avaliação é realizada com base na influência da variação dos aspectos operacionais de estratégia de alimentação (batelada ou batelada alimentada), interação entre tempo de ciclo (8, 6 ou 4 h) e concentração afluente (5000, 3750 ou 2500 $mgDQO.L^{-1}$), carga orgânica volumétrica aplicada (5, 7,5, 10 ou 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$) e temperatura (25, 30 e 35 ºC) sobre a estabilidade e desempenho do sistema. O AnSBBR com recirculação da fase líquida e volume reacional de 3,0 L foi operado por 186 dias, sendo o afluente para todos os ensaios composto por 75 % vinhaça e 25 % soro (massa/volume) e suplementado com bicarbonato de sódio. Nas condições operadas, o sistema demonstrou flexibilidade quanto à estratégia de alimentação, porém a redução do tempo de ciclo e da concentração afluente, para a mesma carga, resultou em menores produções de metano. Por outro lado, o aumento da carga orgânica, até o valor de 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, favoreceu o processo, aumentando o rendimento de metano por DQO removida e a produtividade. A redução da temperatura de 30 para 25 ºC resultou na queda do desempenho, porém às temperaturas de 30 e 35 ºC foram obtidos resultados similares. O melhor desempenho foi alcançado a uma carga aplicada de 15,27 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, tempo de ciclo de 8 horas, operação em batelada alimentada e temperatura de 30 ºC. Nessas condições, o sistema atingiu remoção de DQO solúvel de 88,8 %, produtividade de metano de 208,5 $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$ (equivalente a 4672 CNTP-$mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$), rendimento de metano por DQO removida de 15,76 $mmolCH_4.gDQO^{-1}$ e composição de metano de 72% no biogás. O ajuste do modelo cinético demonstrou preferência pela rota hidrogenotrófica na metanogênese em todos os ensaios. Na aproximação em escala plena para o cenário de usina de etanol de cana-de-açúcar com produção de etanol de 150.896 $m^3.ano^{-1}$ foi estimada uma geração de energia de 25.544 $MWh.mês^{-1}$.

Palavras-chave: AnSBBR; codigestão; vinhaça; soro; metano.

ABSTRACT

SOUSA, S. P. **Methane production in AnSBBR from co-digestion of vinasse and whey**. 2019. 165 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

This paper presents an assessment of the methane production in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) by co-digestion of sugarcane vinasse and cheese whey at mesophilic conditions. The assessment is based on the influence of modifying the operational aspects of feed strategy (batch or fed-batch), interaction between cycle time (8, 6 or 4 h) and influent concentration (5000, 3750 or 2500 $mgCOD.L^{-1}$), applied volumetric organic load (5, 7.5, 10 or 15 $gCOD.L^{-1}.d^{-1}$) and temperature (25, 30 and 35 ºC) over the system stability and performance. The AnSBBR with recirculation of the liquid phase and 3.0 L of liquid medium was operated for 186 days, with influent composition for all assays of 75 % vinasse and 25 % whey (mass/volume), also supplemented with sodium bicarbonate. At the operated conditions, the system showed flexibility with regards to the feed strategy, but the reduction of cycle time and influent concentration, for the same organic load, resulted in lower methane productions. On the other hand, increasing organic load, to the value of 15 $gCOD.L^{-1}.d^{-1}$, favored the process, increasing methane yield and productivity. Temperature reduction from 30 to 25 ºC resulted in performance loss, although at 30 and 35ºC it was achieved similar results. The best performance was achieved at an applied organic load of 15.27 $gCOD.L^{-1}.d^{-1}$, cycle time of 8 hours, fed batch operation and temperature of 30 ºC. The system achieved soluble COD removal efficiency of 88.8 %, methane productivity of 208.5 $gCOD.L^{-1}.d^{-1}$ (equal to 4672 STP-$mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$), methane yield per removed organic matter of 15.76 $mmolCH_4.gCOD^{-1}$ and methane composition of 72% of the biogas. The kinetic model fit showed preference for the hydrogenotrophic route in the methanogenesis. At the full scale approximation considering a scenario with a sugarcane ethanol plant with ethanol production of 150,896 $m^3.year^{-1}$ it was estimated an energy production of 25,544 $MWh.month^{-1}$.

Keywords: AnSBBR; co-digestion; vinasse; whey; methane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Processo produtivo do etanol a partir da cana-de-açúcar em destilarias anexas..... 6
Figura 3.2 – Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia..... 11
Figura 4.1 – Esquema do AnSBBR com recirculação da fase líquida 30
Figura 4.2 – Fotografia do aparato experimental utilizado 30
Figura 4.3 - Espumas de poliuretano sem (esquerda) e com (direita) biomassa 31
Figura 5.1 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 1..... 49
Figura 5.2 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 1..... 49
Figura 5.3 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 1..... 50
Figura 5.4 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 1 50
Figura 5.5 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 1 51
Figura 5.6 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 2..... 53
Figura 5.7 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 2..... 53
Figura 5.8 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 2..... 54
Figura 5.9 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 2 54
Figura 5.10 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 2 55
Figura 5.11 – Monitoramento das concentrações de DQO dos Ensaios 1 e 2 e respectivas eficiências de remoção..... 55
Figura 5.12 – Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 1 e 2 e respectivas eficiências de remoção..... 56
Figura 5.13 – Monitoramento do pH e da relação $NaHCO_3$/DQO dos Ensaios 1 e 2..... 56
Figura 5.14 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato e dos ácidos voláteis totais dos Ensaios 1 e 2..... 57
Figura 5.15 – Ácidos intermediários nos efluentes das condições 1 e 2 57
Figura 5.16 – Produção diária de biogás e de metano dos Ensaios 1 e 2 58
Figura 5.17 – Ajuste do modelo cinético (linhas) para os dados monitorados (marcadores) dos Ensaios 1 e 2. 59
Figura 5.18 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 3..... 65
Figura 5.19 - Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 3 65
Figura 5.20 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 3..... 66

Figura 5.21 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 3 66
Figura 5.22 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 3 67
Figura 5.23 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 4..... 69
Figura 5.24 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 4..... 69
Figura 5.25 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 4..... 70
Figura 5.26 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 4 70
Figura 5.27 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 4 70
Figura 5.28 – Monitoramento das concentrações de DQO dos Ensaios 2, 3 e 4 e respectivas eficiências de remoção..... 71
Figura 5.29 – Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 2, 3 e 4 e respectivas eficiências de remoção..... 72
Figura 5.30 – Monitoramento do pH e da relação de bicarbonato de sódio por DQO dos Ensaios 2, 3 e 4 73
Figura 5.31 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato e dos ácidos voláteis totais dos Ensaios 2, 3 e 4 73
Figura 5.32 – Ácidos intermediários nos efluentes dos Ensaios 2, 3 e 4..... 74
Figura 5.33 – Produção diária de biogás e de metano dos Ensaios 2, 3 e 4 75
Figura 5.34 – Ajuste do modelo cinético (linhas) para os dados monitorados (marcadores) dos Ensaios 3 e 4 76
Figura 5.35 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 5..... 80
Figura 5.36 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 5..... 81
Figura 5.37 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 5..... 81
Figura 5.38 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 5 82
Figura 5.39 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 5 82
Figura 5.40 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 6..... 84
Figura 5.41 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 6..... 84
Figura 5.42 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 6..... 85
Figura 5.43 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 6 85
Figura 5.44 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 6 86
Figura 5.45 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 7..... 88
Figura 5.46 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 7..... 88

Figura 5.47 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 7 89
Figura 5.48 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 7 89
Figura 5.49 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 7 89
Figura 5.50 – Monitoramento das concentrações de DQO dos Ensaios 2, 5, 6 e 7 e respectivas eficiências de remoção 90
Figura 5.51 – Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 2, 5, 6 e 7 e respectivas eficiências de remoção 91
Figura 5.52 – Monitoramento do pH e da relação de bicarbonato de sódio por DQO dos Ensaios 2, 5, 6 e 7 92
Figura 5.53 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato e dos ácidos voláteis totais dos Ensaios 2, 5, 6 e 7 93
Figura 5.54 – Ácidos intermediários nos efluentes dos Ensaios 2, 5, 6 e 7 94
Figura 5.55 – Produção diária de biogás e de metano dos Ensaios 2, 5, 6 e 7 95
Figura 5.56 – Ajuste do modelo cinético (linhas) para os dados monitorados (marcadores) dos Ensaios 5, 6 e 7 96
Figura 5.57 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 8 102
Figura 5.58 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 8 102
Figura 5.59 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 8 103
Figura 5.60 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 8 103
Figura 5.61 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 8 .. 103
Figura 5.62 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 9 105
Figura 5.63 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 9 106
Figura 5.64 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 9 106
Figura 5.65 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 9 107
Figura 5.66 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 9 .. 107
Figura 5.67 – Acúmulo de sólidos na parte inferior do reservatório após as mudanças de temperatura para 25 ºC (esquerda) e para 35 ºC (direita). 108
Figura 5.68 – Monitoramento das concentrações de DQO dos Ensaios 7, 8 e 9 e respectivas eficiências de remoção 108
Figura 5.69 – Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 7, 8 e 9 e respectivas eficiências de remoção 109

Figura 5.70 – Monitoramento do pH e da relação de bicarbonato de sódio por DQO dos Ensaios 7, 8 e 9 109
Figura 5.71 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato e dos ácidos voláteis totais dos Ensaios 7, 8 e 9 110
Figura 5.72 – Ácidos intermediários nos efluentes dos Ensaios 7, 8 e 9..... 110
Figura 5.73 – Produção diária de biogás e de metano dos Ensaios 7, 8 e 9 111
Figura 5.74 – Ajuste do modelo cinético (linhas) para os dados monitorados (marcadores) dos Ensaios 8 e 9 112
Figura 5.75 – Exames microbiológicos do Ensaio 3 116
Figura 5.76 – Exames microbiológicos do Ensaio 4 116
Figura 5.77 – Exames microbiológicos do Ensaio 5 116
Figura 5.78 – Exames microbiológicos do Ensaio 6 117
Figura 5.79 – Exames microbiológicos do Ensaio 7 117
Figura 5.80 – Exames microbiológicos do Ensaio 8 117
Figura 5.81 – Exames microbiológicos do Ensaio 9 118
Figura A.1 – Monitoramento das concentrações de DQO dos Ensaios 1 a 9..... 137
Figura A.2 – Monitoramento das eficiências de remoção de DQO dos Ensaios 1 a 9..... 137
Figura A.3 – Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 1 a 9..... 138
Figura A.4 – Monitoramento das eficiências de remoção de carboidratos dos Ensaios 1 a 9..... 138
Figura A.5 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato dos Ensaios 1 a 9 139
Figura A.6 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais dos Ensaios 1 a 9 139
Figura A.7 – Monitoramento do pH e da relação de bicarbonato de sódio por DQO dos Ensaios 1 a 9 140
Figura A.8 – Monitoramento dos volume de biogás de metano dos Ensaios 1 a 9..... 140

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição da vinhaça de diferentes matérias-primas 5
Tabela 3.2 – Caracterizações da vinhaça de cana-de-açúcar encontradas na literatura 8
Tabela 3.3 – Estudos de digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar e produção de metano 15
Tabela 4.1 – Resumo das análises realizadas 33
Tabela 4.2 – Condições experimentais impostas ao AnSBBR 44
Tabela 5.1 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 1 47
Tabela 5.2 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 2 51
Tabela 5.3 – Sólidos dos Ensaios 1 e 2 58
Tabela 5.4 – Parâmetros do modelo cinético para os Ensaios 1 e 2 59
Tabela 5.5 – Indicadores de desempenho dos Ensaios 1 e 2 60
Tabela 5.6 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 3 64
Tabela 5.7 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 4 67
Tabela 5.8 – Sólidos dos Ensaios 2, 3 e 4 74
Tabela 5.9 – Parâmetros do modelo cinético para o Ensaios 2, 3 e 4 75
Tabela 5.10 – Indicadores de desempenho dos Ensaios 2, 3 e 4 77
Tabela 5.11 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 5 79
Tabela 5.12 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 6 83
Tabela 5.13 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 7 86
Tabela 5.14 – Sólidos dos Ensaios 2, 5, 6 e 7 94
Tabela 5.15 – Parâmetros do modelo cinético para os Ensaios 2, 5, 6 e 7 95
Tabela 5.16 – Indicadores de desempenho dos Ensaios 2, 5, 6 e 7 97
Tabela 5.17 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 8 100
Tabela 5.18 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 9 104
Tabela 5.19 – Sólidos dos Ensaios 7, 8 e 9 111
Tabela 5.20 – Parâmetros do modelo cinético para os Ensaios 8 e 9 112
Tabela 5.21 – Indicadores de desempenho dos Ensaios 7, 8 e 9 114
Tabela 5.22 – Comparação do desempenho de diferentes trabalhos utilizando vinhaça e/ou soro como substrato para a produção de metano 121

Tabela A.1 – Compilação dos dados monitorados dos Ensaios 1 a 9 141
Tabela A.2 – Parâmetros do modelo cinético para os Ensaios 1 a 9 143

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	Alcalinidade a bicarbonato
AFBR	Reator anaeróbio de leito fluidizado
AI	Alcalinidade intermediária
AnSBBR	Reator anaeróbio operado em bateada sequencial com biomassa imobilizada em suporte inerte
AP	Alcalinidade parcial
APBR	Reator anaeróbio de leito empacotado
ASBR	Reator anaeróbio operado em bateada sequencial
ASTBR	Reator anaeróbio de leito estruturado
AT	Alcalinidade total
AVT	Ácidos voláteis totais
C_{CAFL}	Concentração de carboidratos total no afluente
C_{CF}	Concentração de carboidratos filtrada no efluente
C_{CT}	Concentração de carboidratos total no efluente
C_{MOF}	Concentração de matéria orgânica filtrada no efluente na forma de DQO
C_{MOT}	Concentração de matéria orgânica total no efluente na forma de DQO
C_{MOTAFL}	Concentração de matéria orgânica total no afluente na forma de DQO
$COAE_C$	Carga orgânica aplicada específica na forma de carboidratos
$COAE_{MO}$	Carga orgânica aplicada específica na forma de DQO
COAR	Carga orgânica aplicada removida
CORE	Carga orgânica removida específica
$CORE_{CF}$	Carga orgânica removida específica na forma de carboidratos para amostras filtradas
$CORE_{MOF}$	Carga orgânica removida específica na forma de DQO para amostras filtradas
$CORV_{CF}$	Carga orgânica removida volumétrica na forma de carboidratos para amostras filtradas
$CORV_{MOF}$	Carga orgânica removida volumétrica na forma de DQO para amostras filtradas
COVA	Carga orgânica volumétrica aplicada
$COVA_C$	Carga orgânica volumétrica aplicada na forma de carboidratos
$COVA_{MO}$	Carga orgânica volumétrica aplicada na forma de DQO
C_X	Relação de biomassa por volume de meio líquido
C_X'	Relação de quantidade de biomassa por quantidade de suporte inerte
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EEM	Escola de Engenharia Mauá
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos

EtOH	Concentração de etanol
HAc	Concentração de ácido acético
HBut	Concentração de ácido butírico
HPr	Concentração de ácido propiônico
IMT	Instituto Mauá de Tecnologia
M_{SVT}	Massa de sólidos voláteis totais no interior do reator
n_{CH4}	Número de mols de metano
pH	Potencial hidrogenotrófico
PrM	Produtividade molar
PrME	Produtividade molar específica
PrV	Produtividade volumétrica
RMCA	Rendimento de metano produzido e matéria orgânica aplicada
RMCR	Rendimento de metano produzido e matéria orgânica removida
S/X	Relação entre substrato e biomassa
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
SVT	Sólidos voláteis totais
t_c	Tempo de ciclo
TDH	Tempo de detenção hidráulica
t_f	Tempo de alimentação
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo
USP	Universidade de São Paulo
V_A	Volume de alimentação
V_G	Volume de biogás
V_R	Volume reacional ou de meio líquido
V_{RES}	Volume residual
X_{CH4}	Porcentagem de metano no biogás
ε_{CF}	Eficiência de remoção de carboidratos amostras filtradas
ε_{CT}	Eficiência de remoção de carboidratos totais
εDQO	Eficiência de remoção de DQO
ε_{MOF}	Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO em amostras filtradas
ε_{MOT}	Eficiência de remoção de matéria orgânica total na forma de DQO

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVOS 3
2.1 Objetivo geral 3
2.2 Objetivos específicos 3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
3.1 Aspectos gerais da vinhaça 4
3.2 Fundamentos da digestão anaeróbia 10
3.3 Produção de metano a partir da digestão da vinhaça 14
3.4 Aspectos da codigestão e aplicação no cenário da vinhaça 19
3.5 Codigestão com soro de queijo 22
3.6 Reator AnSBBR 24
3.7 Considerações finais 28
4 MATERIAL E MÉTODOS 29
4.1 AnSBBR com recirculação da fase líquida 29
4.2 Inóculo e suporte de imobilização da biomassa anaeróbia 31
4.3 Água residuária 32
4.4 Análises físico-químicas e exames microbiológicos 33
4.5 Fundamentos teóricos 36
4.6 Modelo cinético para produção de metano 38
4.7 Estimativa de energia 40
4.8 Procedimento experimental da operação do reator 43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 46
5.1 Ensaio 1 (5000 mgDQO.L^{-1}; 8h; Batelada; 30 ºC) 46
5.1.1 Perfis do Ensaio 1 48
5.2 Ensaio 2 (5000 mgDQO.L^{-1}; 8h; Batelada Alimentada; 30 ºC) 51
5.2.1 Perfis do Ensaio 2 52
5.3 Análise da estratégia de alimentação (Ensaio 1 e 2) 55
5.4 Ensaio 3 (3750 mgDQO.L^{-1}; 6h; Batelada Alimentada; 30 ºC) 63
5.4.1 Perfis do Ensaio 3 64
5.5 Ensaio 4 (2500 mgDQO.L^{-1}; 4h; Batelada Alimentada; 30 ºC) 67

5.5.1 Perfis do Ensaio 4 68
5.6 Análise da concentração afluente e do tempo de ciclo (Ensaios 2, 3 e 4) 71
5.7 Ensaio 5 (7500 mgDQO.L^{-1}; 8h; Batelada Alimentada; 30 ºC) 78
5.7.1 Perfis do Ensaio 5 80
5.8 Ensaio 6 (10000 mgDQO.L^{-1}; 8h; Batelada Alimentada; 30 ºC) 82
5.8.1 Perfis do Ensaio 6 84
5.9 Ensaio 7 (15000 mgDQO.L^{-1}; 8h; Batelada Alimentada; 30 ºC) 86
5.9.1 Perfis do Ensaio 7 87
5.10 Análise da carga orgânica volumétrica aplicada (Ensaios 2, 5, 6 e 7) 90
5.11 Ensaio 8 (15000 mgDQO.L^{-1}; 8h; Batelada Alimentada; 25ºC) 100
5.11.1 Perfis do Ensaio 8 101
5.12 Ensaio 9 (15000 mgDQO.L^{-1}; 8h; Batelada Alimentada; 35ºC) 104
5.12.1 Perfis do Ensaio 9 105
5.13 Análise da temperatura (Ensaios 7, 8 e 9) 107
5.14 Exames microbiológicos 115
5.15 Estimativa de geração de energia 118
5.16 Considerações finais 120
6 CONCLUSÕES 122
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 124
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 125
APÊNDICE A – Compilação dos resultados encontrados em todos os ensaios 137

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de fontes de energias renováveis trouxe nos últimos anos um grande aumento pela demanda de etanol. No entanto, durante sua produção grandes quantidades de resíduos são geradas, principalmente a vinhaça. Durante a produção do etanol de cana-de-açúcar, por exemplo, para cada litro de etanol é gerado em média 13 L de vinhaça, um resíduo de alta carga orgânica, baixo pH, alta temperatura e grande quantidade de nutrientes (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000; PANT; ADHOLEYA, 2007; ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011).

Devido a sua composição e alto volume gerado, a disposição da vinhaça é um dos desafios enfrentados pela indústria sucroalcooleira. Enquanto a fertirrigação se destaca como um método atraente para a sua disposição, devido a seu baixo custo e benefícios a curto prazo, ela também apresenta potenciais riscos aos ambientes receptores (FUESS; GARCIA, 2014a). Dentre os métodos disponíveis para o tratamento da vinhaça, a digestão anaeróbia é apresentada como uma atraente alternativa, uma vez que converte grande parte da matéria orgânica a biogás, conciliando, assim a adequação ambiental do resíduo à possibilidade de recuperação de energia, via utilização do biogás (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000).

A vinhaça, no entanto, pode conter compostos refratários ou quantidades não desejáveis de nutrientes a ponto de inibir a digestão anaeróbia e reduzir a produção de metano. Uma das formas de contornar esse cenário e fornecer melhores condições de meio, além de melhorar a viabilidade econômica deste processo vem a ser a codigestão (MATA-ALVAREZ; MACÉ; LLABRÉS, 2000). A alternativa se baseia na mistura de resíduos com composições complementares a fim de aumentar a estabilidade e eficiência do processo, possibilitando, assim maior produção de metano. Na escolha de um cossubstrato, custo e composição são fatores essenciais para a viabilidade e melhoria do processo (MATA-ALVAREZ et al., 2014).

O soro de queijo é o maior subproduto da indústria de laticínios, porém nem sempre é reutilizado no processo industrial, sendo descartado como resíduo (BEZERRA et al., 2007; RICO et al., 2015). Apresenta alto conteúdo orgânico, alta biodegradabilidade e grande quantidade de nutrientes, tal que ao ponto de vista de codigestão, se apresenta como um potencial cossubstrato para a vinhaça na produção de metano. Sua utilização pode vir a diluir compostos tóxicos da vinhaça, melhorar a relação C/N e biodegradabilidade da mistura além de fornecer nutrientes complementares para os microrganismos.

Dentre os reatores de alta taxa utilizados para a digestão anaeróbia da vinhaça, Mohana, Acharya e Madamwar (2009) destacam a utilização de reatores de leito fixo, de leito fluidizado, UASB, reatores em bateladas sequenciais além de outras novas configurações. O reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada em suporte inerte (AnSBBR) tem sido foco de vários estudos visando a adequação ambiental e recuperação de recursos, majoritariamente na forma de biogás, a partir de diversos tipos de águas residuárias, de modo a possibilitar sua aplicação em escala plena (MANSSOURI et al., 2013).

Nesse contexto, esse trabalho teve o objetivo de avaliar a produção de metano em um AnSBBR via codigestão de vinhaça de cana-de-açúcar e soro de queijo em condições mesofílicas. A avaliação é apresentada com base na influência dos parâmetros relacionados à estratégia de alimentação, interação entre concentração afluente e tempo de ciclo, carga orgânica volumétrica aplicada e temperatura sobre os aspectos de estabilidade e eficiência do reator, tangentes à adequação ambiental e recuperação de energia na forma de metano.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a aplicação do AnSBBR na codigestão de vinhaça e soro, a uma composição de 75% e 25%, respectivamente, em termos de carga de DQO, visando melhores parâmetros de estabilidade e desempenho para a adequação ambiental da água residuária e recuperação de energia na forma metano.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a influência da estratégia de alimentação, batelada ou batelada alimentada, mantendo-se a carga orgânica volumétrica aplicada constante;
- Avaliar a influência da relação entre o tempo de ciclo e a concentração afluente, mantendo-se a carga orgânica aplicada constante;
- Avaliar a influência da carga orgânica volumétrica aplicada, pela variação da concentração afluente em um mesmo tempo de ciclo;
- Avaliar a influência da temperatura, mantendo-se a mesma concentração afluente e o tempo de ciclo, e, portanto, a mesma carga orgânica volumétrica aplicada;
- Ajustar um modelo cinético para os dados experimentais e avaliar a preferência da rota metabólica na produção de metano.
- Estimar a geração de energia para um cenário aproximado de escala plena.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção apresenta uma revisão do contexto ambiental dos substratos utilizados relacionado com processos anaeróbios visando a produção de metano e com as especificações do reator utilizado.

3.1 Aspectos gerais da vinhaça

A crescente demanda por fontes de energias renováveis aliado à variação no preço de óleo e gás natural e diferentes aplicações industriais do álcool trouxe nos últimos anos um contínuo interesse pela produção de etanol (PANT; ADHOLEYA, 2007; MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009). Quando utilizado como combustível, emite menos substâncias tóxicas que combustíveis oriundos do petróleo, e pode ser produzido a partir diferentes fontes renováveis (KRYLOVA; KOZYUKOV; LAPIDUS, 2008).

O etanol pode ser produzido a partir de compostos como: (i) carboidratos fermentáveis (açúcares), dos quais se destacam as culturas cana-de-açúcar, beterraba, uva e sorgo; (ii) amido, no qual estão incluídos culturas de milho, trigo, cevada, mandioca, batata e batata doce; (iii) compostos com celulose, como madeira; e (iv) inulina (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000; ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011). A matéria-prima usual utilizada na produção de etanol tende a variar conforme a região. Na América do Sul, por exemplo, o etanol vem principalmente da cultura de cana-de-açúcar; na Europa, a partir de beterraba, vinho e frutas; e já na América do Norte, a partir do milho e agave (tequila) (CHRISTOFOLETTI et al., 2013).

A produção do etanol, no entanto, gera grandes quantidades de resíduos, principalmente a vinhaça. Para cada litro de etanol produzido é gerado em média 10-15 L de vinhaça, um resíduo de coloração castanho escuro, pH ácido (4-5), elevada temperatura (em torno de 90ºC), e alto teor de matéria orgânica e conteúdo inorgânico (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000; SAHA; BALAKRISHNAN; BATRA, 2005; JIMÉNEZ et al., 2006; PANT; ADHOLEYA, 2007). A vinhaça pode conter, também, compostos recalcitrantes, antibacterianos e tóxicos, tais como fenóis, metais pesados e polímeros, como por exemplo a melanoidina, a qual garante ao resíduo a alta coloração e propriedades antioxidantes, tóxicas a vários microrganismos que atuam no tratamento de águas residuárias (MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009; ESPAÑA-GAMBOA et al.,

2011). Contudo, a vinhaça é um resíduo que apresenta diversa caracterização uma vez que o volume gerado e suas características tendem a variar conforme a matéria-prima (Tabela 3.1) e o processo produtivo utilizado (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000).

Tabela 3.1 – Composição da vinhaça de diferentes matérias-primas

Parâmetros	Caldo de cana	Melaço de cana	Uva (vinho)	Agave (tequila)	Melaço de beterraba
DBO ($g.L^{-1}$)	16,7	39,5	14,54-16,3	20,6	27,5-44,9
DQO ($g.L^{-1}$)	30,4	84,9-95	26,52	55,2-66,3	55,5-91,1
N total ($mg.L^{-1}$)	102-628	153-1230	104,9-650	nd	1800-4750
P total ($mg.L^{-1}$)	71-130	1-190	65-118,4	41	160-163
K ($mg.L^{-1}$)	1733-1952	4893-11000	118-800	240-345	10000-10030
S total ($mg.L^{-1}$)	1356	1500-3480	120	780-880	3500-3720
pH	4,04-4,06	4,46-4,8	3-4,2	3,40	4,3-5,35
Cu ($mg.L^{-1}$)	4,00	0,27-1,71	0,2-3,26	0,36-4	2,1-5*
Cd ($mg.L^{-1}$)	nd	0,04-1,36	0,05-0,08	0,01-4	<1*
Pb ($mg.L^{-1}$)	nd	0,02-0,48	0,55-1,34	0,065-0,5	<5*
Fe ($mg.L^{-1}$)	16	12,8-157,5	0,001-0,077	35,2-45	203-226
Fenol ($mg.L^{-1}$)	nd	34,00	29-474	44-81	450*
Volume Gerado ($L.L^{-1}_{etanol}$)	13	12-20	11,6	10-12	9-15

Fonte: adaptado de España-Gamboa et al. (2011)

*Unidade em $mg.kg^{-1}$; nd = não disponível

No Brasil, a maior parte do etanol produzido é proveniente da cana-de-açúcar (ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011). O país é o maior produtor mundial dessa cultura, e conforme o primeiro levantamento de 2018 realizado, a estimativa de produção de etanol para a safra 2018/2019 era de 28,16 bilhões de litros (CONAB, 2018). Se considerada a estimativa de 13 L de vinhaça gerados para cada litro de etanol (ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011), pode ser estimado um volume de 366,08 bilhões de litros de vinhaça.

Durante o processo produtivo (Figura 3.1), um mosto é fermentado dando origem ao vinho, tal que este, quando destilado, produz o etanol e gera a vinhaça. O mosto a partir do qual o vinho é fermentado pode ser proveniente do caldo de cana a exemplo de destilarias autônomas, que produzem apenas etanol; do melaço, subproduto da produção do açúcar; ou misto, no caso de destilarias anexas, que produzem tanto açúcar como etanol (JANKE et al., 2015). Segundo Wilkie; Riedesel e OwensI (2000), o tipo de mosto utilizado influencia diretamente nas características da vinhaça gerada, tal que vinhaças provenientes de melaço de cana tendem a apresentar conteúdos orgânicos e minerais mais elevados, do que em casos de caldo ou misto.

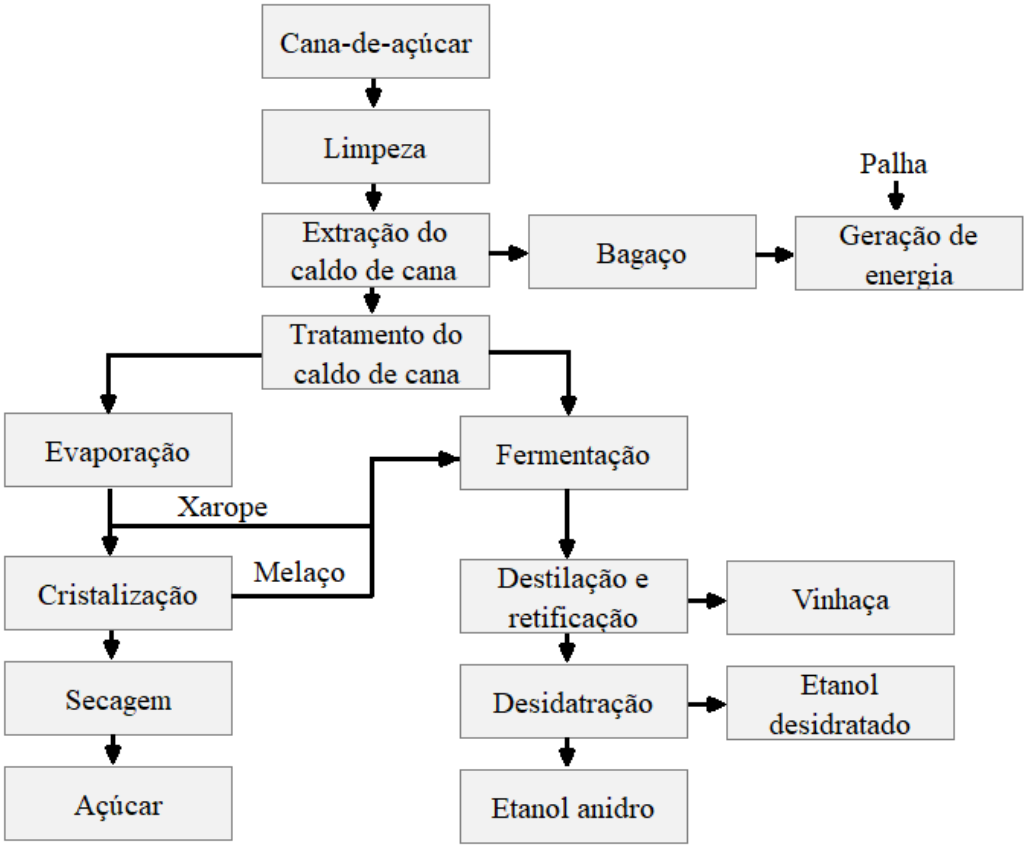

Figura 3.1 – Processo produtivo do etanol a partir da cana-de-açúcar em destilarias anexas

Fonte: adaptado de Moraes, Zaiat e Bonomi (2015)

Segundo Decloux e Bories (2002), a vinhaça de cana-de-açúcar é composta de 2 a 10 % de sólidos, dos quais grande maioria é composta por conteúdo orgânico. Dentre os compostos orgânicos, a literatura sugere que estes sejam majoritariamente formados por ácidos orgânicos, como ácidos lático e acético, álcoois, como etanol e glicerol, e carboidratos (DOWD et al., 1994;

ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011). Os trabalhos de Fuess; Garcia e Zaiat (2018); Santos et al. (2014) e Santos et al. (2014a), por exemplo, relatam níveis altos de ácidos iso-butírico, lático, succínico e málico, seguidos por concentrações menores de etanol, ácido acético, butírico e propiônico. Por outro lado, Janke et al. (2016) relata maiores concentrações de ácido acético, ácido lático e etanol. Ambos os trabalhos denotam ainda altas concentrações de nutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, sulfato, cálcio e magnésio.

Nota-se, portanto, que mesmo que considerando a vinhaça apenas de cana-de-açúcar, a literatura ainda revela diferenças na composição (Tabela 3.2). A variação deve-se a fatores como: (i) diferenças no processo produtivo utilizado, a exemplo de mudanças nos processos de fermentação e/ou destilação para cada destilaria e também diferenças do mosto utilizado; (ii) características da cana-de-açúcar em si, a qual pode variar conforme características do solo e as práticas de agricultura utilizadas; (iii) e ao período da safra, tal que este pode influenciar, por exemplo, nas proporções dos mostos utilizados, nos casos em que se utilizam melaço e caldo de cana (SHEEHAN; GREENFIELD, 1980; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015; FUESS; GARCIA; ZAIAT, 2018).

Caso a vinhaça fosse lançada a corpos hídricos, sua alta coloração poderia impedir a entrada de luz solar na água, e seu alto teor de matéria orgânica e compostos fertilizantes como potássio, fósforo e nitrogênio poderiam induzir a eutrofização dos corpos hídricos (FITZGIBBON et al., 1998). À vista disso, várias formas de disposição da vinhaça foram estudadas ao longo dos últimos anos, dentre elas o tratamento biológico, fertirrigação, adensamento por incineração, digestão anaeróbia para produção de metano, produção de levedura e até mesmo utilização em ração animal (ROBERTIELLO, 1982).

Desde o final da década de 70, a fertirrigação é o meio de disposição da vinhaça mais utilizado no Brasil, o que deve-se a seu baixo investimento inicial, baixo custo de manutenção, rápida aplicação e por dispensar tecnologias complexas (SANTANA; FERNANDES MACHADO, 2008; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). O seu alto teor de matéria orgânica e conteúdo nutritivo, principalmente potássio e cálcio, fazem com que a vinhaça tenha uma alto potencial para a fertirrigação (ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011).

Tabela 3.2 – Caracterizações da vinhaça de cana-de-açúcar encontradas na literatura

Origem	pH	DQO ($g.L^{-1}$)	DBO ($g.L^{-1}$)	Nitrogênio ($mg.L^{-1}$)	Fósforo ($mg.L^{-1}$)	Sulfato ($mg.L^{-1}$)	Potássio ($mg.L^{-1}$)	Cálcio ($mg.L^{-1}$)	Magnésio ($mg.L^{-1}$)	Referência
Caldo	3,9	26	nd	1190	320	1470	2100	210	238	(CALLANDER; BARFORD, 1983)
Melaço	nd	51,2	21,3	532	nd	3500	4530	1640	980	(BORIES; RAYNAL; BAZILE, 1988)
Melaço	4,1	120	30	1600	61	4600	1920	600	nd	(HARADA et al., 1996)
Misto	3,9	31,5	nd	370	24	420	1300	nd	nd	(SOUZA; FUZARO; POLEGATO, 1992)
nd[(1)]	4,4-4,8	52-59	nd	587-6000	44,1-55	1680-1920	1682-12500	nd	nd	(RIBAS; VIANA; FORESTI, 2005)
nd	3,9	42	11,3	70	200	nd	2272	nd	nd	(AGUIAR; FERREIRA; MONTEIRO, 2010)
nd	3,9	42	11,3	70	200	1300	2300	460	290	(ROMANHOLO FERREIRA et al., 2011)
Melaço	4	121	nd	1341	141	5336	7262	nd	nd	(ESPAÑA-GAMBOA et al., 2012)
Misto[(1)]	4,3-4,6	36-49	nd	570-1603	35-111	2300-2900	2334-3147	741-1502	354-543	(SIQUEIRA; DAMIANO; SILVA, 2013)
nd[(1)]	3,9-4,3	13,3-25,2	5,0-7,9	171-267	nd	710-2993	2056-3401	671-719	237-264	(MARINHO et al., 2014)
Misto	4,8-5,0	30,4-33,0		700-1200	180-240	1800-2600	3800-4500	698-757	367-580	(SANTOS et al., 2014)
Misto	5	42,8		244	3796	1400	4500	757	580	(DOS REIS et al., 2015)
Misto	nd	35,2	16,7	700	160	1400	nd	nd	nd	(FERRAZ JÚNIOR; ETCHEBEHERE; ZAIAT, 2015)
nd	4,5	45	nd	470	170	nd	88	3,2	1,4	(BARROS; DUDA; OLIVEIRA, 2016)
Misto	4,5	28,3	14,6	862	113	1700	nd	nd	nd	(FUESS et al., 2017)
Misto[(1)]	4,3-4,6	22,9-35,8	14,4-21,9	629-1404	25,6-154	2068-3800	1330-4010	458-2240	145-235	(FUESS; RODRIGUES; GARCIA, 2017)

nd = não disponível; [(1)] Faixa de mais de um valor fornecido

A aplicação da vinhaça pode aumentar o potencial de retenção de água do solo, proporcionar nutrientes às plantas, melhorar a estrutura física do solo e aumentar a fertilidade do mesmo (SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007; FUESS; GARCIA, 2014a). No entanto, a sucessiva utilização desse procedimento, quando realizado sem critérios de dosagem e planejamento de sistemas de irrigação, pode acarretar na degradação do solo e dos recursos hídricos locais (FUESS; GARCIA, 2014a). Os impactos incluem: (i) salinização do solo; (ii) sobrecarga orgânica; (iii) fertilização excessiva; (iv) acidificação do solo; (v) interferência no processo de fotossíntese dos corpos hídricos afetados com a lixiviação; (vi) inibição da germinação de sementes; e (vii) aumento das emissões de CO_2 e N_2O em áreas de aplicação com cultivo de cana-de-açúcar (DE OLIVEIRA et al., 2013; FUESS; GARCIA, 2014a).

Ainda que grandes volumes de vinhaça sejam gerados a cada ano, e que estes apresentem grande potencial poluidor, normas referentes à disposição da vinhaça são escarças no âmbito legislativo. Podem ser encontradas as antigas Portarias do Ministério do Interior n. 323 de 1978 e n. 158 de 1980, as quais proíbem o lançamento de vinhaça sobre corpos hídricos, e no quesito de aplicação ao solo, não se encontra norma em âmbito nacional. Regionalmente, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) dispõe da norma técnica P4.231/2015, a qual define critérios e procedimentos para aplicação de vinhaça no solo agrícola no estado de São Paulo (CESTESB, 2015).

Apesar dos impactos descritos na literatura, a técnica de fertirrigação ainda é e continuará a ser utilizada como método de disposição final da vinhaça (CHRISTOFOLETTI et al., 2013). E se considerada a tendência do mercado em analisar o ciclo de vida de um produto, para ditar o preço e o sucesso do mesmo, a prevenção dos impactos causados pela contínua fertirrigação da vinhaça via tratamento do resíduo se torna ainda mais importante (FUESS; GARCIA, 2014a). Desse modo, várias abordagens tecnológicas já foram estudadas visando a degradação da vinhaça. Dentre os tratamentos encontrados na literatura se destacam o tratamento biológico, aeróbio e anaeróbio, e processos físico-químicos, dos quais já foram testados adsorção, coagulação-floculação-ozonização, oxidação eletroquímica, eletrocoagulação, nanofiltração, osmose reversa e diferentes combinações desses métodos (MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009; ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011).

O tratamento físico-químico é geralmente usado como um pós tratamento para redução de DQO remanescente e cor (MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009). Já o tratamento

biológico, tanto o aeróbio como o anaeróbio, é considerado um eficiente processo de tratamento de efluentes com alto potencial poluidor e já é usualmente utilizado em indústrias do setor agrícola (PANT; ADHOLEYA, 2007). A utilização do tratamento aeróbio para tratar a vinhaça, um efluente de alta carga orgânica, necessitaria, porém, de um alto consumo energético para os aeradores, além da alta geração de lodo. Por outro lado, a digestão anaeróbia vem a calhar como uma boa alternativa devido ao baixo consumo energético, baixa geração de lodo e possível aproveitamento energético via produção do biogás (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000). Sobretudo, mesmo após o processo de digestão anaeróbia, parte dos nutrientes presentes na vinhaça (N, P, K, Fe, Zn, Mn, Cu, Mg) ainda seguem no efluente, mantendo assim o seu potencial para fertirrigação, e o biogás gerado pode ser utilizado para a produção de energia (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000; CHRISTOFOLETTI et al., 2013).

3.2 Fundamentos da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia pode ser conceituada como um natural e complexo sistema biológico, no qual microrganismos, na ausência de oxigênio, estabelecem interações simbióticas, sinérgicas e competitivas de modo a realizar uma fermentação estável e autorregulada, a qual converte a matéria orgânica a metano e gás carbônico (MOSEY, 1983; MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009). O processo pode ser simplificado em quatro etapas (Figura 3.2), sendo elas a hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (CHERNICHARO, 2016).

Na hidrólise, bactérias fermentativas hidrolíticas excretam exoenzimas que quebram os compostos orgânicos complexos, como carboidratos, proteínas e lipídeos, em compostos de cadeias menores, de modo que estes possam passar pelas membranas e paredes celulares das bactérias fermentativas, tais como aminoácidos, açúcares, ácidos graxos e álcoois (VAN LIER; MAHMOUD; ZEEMAN, 2008).

Na acidogênese, os compostos solúveis, hidrolisados, e agora no interior das células, são então convertidos pelas bactérias fermentativas acidogênicas em compostos intermediários como ácidos orgânicos (essencialmente acético, propiônico e butírico), álcoois (etanol), cetonas (acetonas), dióxido de carbono, hidrogênio, e material celular novo (CHERNICHARO, 2016).

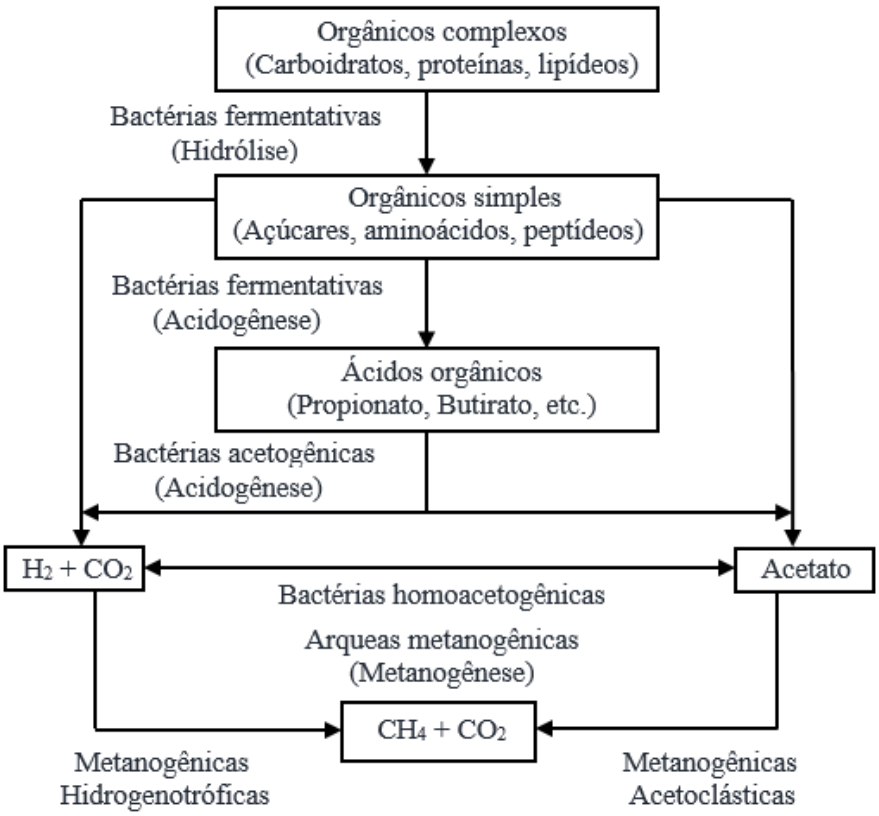

Figura 3.2 – Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia

Fonte: adaptado de Chernicharo (2016)

Na acetogênese, os compostos fermentados são convertidos, por bactérias acetogênicas, em acetato, dióxido de carbono e hidrogênio e há ainda bactérias que convertam o dióxido de carbono e hidrogênio a acetato, as quais são usualmente chamadas de bactérias acetogênicas consumidoras de hidrogênio (CHERNICHARO, 2016). Do mesmo modo, há estudos que sugerem que, na ausência de arqueas metanogênicas acetoclásticas, algumas bactérias em sintrofismo com arqueas metanogênicas hidrogenotróficas, sejam capazes de oxidar o acetato a hidrogênio e dióxido de carbono de modo a fornecer o substrato para a metanogênese por essa rota (ZINDER; KOCH, 1984; KARAKASHEV et al., 2006; LIU; WHITMAN, 2008).

O produto da acetogênese é então utilizado na metanogênese, pelas arqueas metanogênicas, para a produção de metano e gás carbônico. As que utilizam o acetato, são denominadas metanogênicas acetoclásticas, enquanto que as que oxidam o hidrogênio são chamadas de hidrogenotróficas. (CHERNICHARO, 2016).

Em torno de 72% do metano gerado é proveniente da quebra do acetato, enquanto o 28% restante (13% do propionato e 15% dos outros produtos intermediários) é proveniente da redução do dióxido de carbono, tendo o hidrogênio como fonte de energia (MCCARTY, 1982; PARKIN; OWEN, 1986). Entretanto, a formação de acetato a partir do butirato, propionato ou etanol é termodinamicamente desfavorável, de modo que essas reações dependem da remoção de hidrogênio do meio para deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação do produto (HARPER; POHLAND, 1986). A regulação dos níveis de hidrogênio no meio é alcançada pelo sintrofismo entre as bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio com as arqueas metanogênicas hidrogenotróficas, as quais consomem H_2 permitindo diminuir a pressão parcial de hidrogênio (CHERNICHARO, 2016). Portanto, a pressão parcial do hidrogênio é de suma importância para a manutenção da metanogênese, de modo que segundo Haper e Pohland (1986), o nicho ideal para a metanogênese se estabelece com pressões parciais de hidrogênio entre 10^{-4} e 10^{-6} atm. Várias outras condições podem afetar a digestão anaeróbia e por consequência, alterar a produção de biogás, dentre elas a temperatura, pH, alcalinidade, macronutrientes (N, P, SO_4^{-2}), micronutrientes (metais traço), tempo de reação e fonte de carbono (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

A existência de temperaturas ideais para a digestão foi demonstrada por Fair e Moore (1934), estudo no qual foram descritas melhores eficiências nas faixas de temperatura em torno de 30 e 50ºC. Atualmente, a digestão anaeróbia é normalmente utilizada sob três faixas de temperatura: psicrofílica (<20 ºC); mesofílica (25º-40ºC); e termofílica (45º-60ºC) (ANGELIDAKI; SANDERS, 2004). As melhores eficiências são devido à preferência de parte da diversa comunidade microbiana a essas faixas, o que faz com que apresentem maior atividade (FORESTI, 1994). A temperatura afeta a sobrevivência e crescimento dos microrganismos, e também suas reações metabólicas (ANGELIDAKI; SANDERS, 2004). Segundo Speece (1996), além do controle de reações metabólicas, a temperatura afeta os microrganismos também pelo equilíbrio iônico, solubilidade de substratos e disponibilidade de nutrientes no meio.

A maioria dos microrganismos metanogênicos conhecidos são mesofílicos, ademais quando comparados aos termofílicos, apresentam um processo mais balanceado, maior resistência a compostos inibidores e são capazes de tratar uma maior diversidade de resíduos, o que faz com que o processo seja mais estável (CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012; MONTAÑÉS; SOLERA; PÉREZ, 2015). Para Montañés, Solera e Pérez (2015), isso faz com que mesmo os

sistemas termofílicos apresentando maiores velocidades de reações e de crescimento microbiano, reduzindo consequentemente o tempo ou volume necessário no processo, os sistemas mesofílicos continuem a ser mais utilizados em estações de tratamento por sua maior facilidade de controle.

O pH influencia na atividade das enzimas hidrolíticas e dos microrganismos, tal que a digestão anaeróbia ocorre preferencialmente na faixa de pH de 6-8,3, sendo que microrganismos metanogênicos operam preferencialmente dentro de uma faixa de pH superior ao das bactérias acidogênicas (ANGELIDAKI; SANDERS, 2004). Segundo Chandra, Takeuchi e Hasegawa (2012), enquanto a formação de ácidos ocorre de modo aceitável com valores de pH acima de 5, a metanogênese por sua vez é desfavorecida com valores abaixo de 6,2, apresentando uma faixa satisfatória entre 6,6-7,6.

A alcalinidade é tida como uma medida da capacidade do meio de neutralizar ácidos, garantindo assim a capacidade tampão ao meio. Portanto, é ideal que, caso o foco seja a produção de metano, a alcalinidade do meio seja suficiente para manter o pH dentro da faixa ótima para esta função (FORESTI, 1994). Na faixa usual de operação de sistemas anaeróbios, o bicarbonato é a forma dominante contribuinte para alcalinidade total, de modo que os sais formados por ácidos orgânicos também contribuem, porém os sais não ficam disponíveis para a neutralização dos ácidos orgânicos (SPEECE, 1996).

Os nutrientes são de fundamental importância para os microrganismos, uma vez que fornecem material para síntese de material celular, atuam como fonte de energia para o crescimento celular e para as reações, e podem também atuar como aceptores de elétrons. Limitações de nutrientes podem prolongar o tempo de crescimento microbiano ou até mesmo cessá-lo, reduzindo, portanto, a velocidade de crescimento dos microrganismos (SPEECE, 1985).

No caso dos macronutrientes, o nitrogênio é fundamental na formação de ácidos nucleicos e aminoácidos; o fósforo, do mesmo modo, na formação de ácidos nucleicos e também fosfolipídios; já o enxofre para aminoácidos, vitaminas e coenzimas (ANGELIDAKI; SANDERS, 2004). Já no caso dos micronutrientes, dentre os que mais se destacam como estimuladores das metanogênicas estão ferro, cobalto, níquel, selênio e molibdênio (SPEECE, 1985).

A relação C/N também se destaca como um importante parâmetro. Caso o valor da relação seja alto, o nitrogênio pode ser rapidamente consumido para síntese de material celular pelos microrganismos metanogênicos, de modo que ao atingirem seus requerimentos nutricionais possam não reagir com o carbono remanescente, afetando assim a eficiência do sistema e geração de biogás.

Do mesmo modo, caso o valor da relação seja muito baixo, pode haver o acúmulo do íon amônio, elevando o pH do meio e distanciando o mesmo da faixa ótima de geração de metano (CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012). Segundo Chandra, Takeuchi e Hasegawa (2012), uma relação C/N de 20 a 30 é considerada ótima para a digestão anaeróbia, sendo 25 o ideal para a produção de biogás.

3.3 Produção de metano a partir da digestão da vinhaça

Por apresentar uma grande quantidade de matéria orgânica e nutrientes, usualmente descartados como resíduos, a vinhaça atrai grande interesse para digestão anaeróbia, podendo gerar produtos finais de alto valor econômico, como o biogás. O biogás já é utilizado em várias partes do mundo para iluminação e gás de cozinha, podendo também, em grandes unidades, ser utilizado para geração de calor e energia, para combustíveis de veículos e de processos industriais (PERSSON; JÖNSSON; WELLINGER, 2006).

O biogás advindo da digestão anaeróbia é composto principalmente por metano e dióxido de carbono, podendo contar também com pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio e amônia (PERSSON; JÖNSSON; WELLINGER, 2006). O poder calorífico do biogás é determinado principalmente pela concentração de metano no gás (PERSSON; JÖNSSON; WELLINGER, 2006). Por outro lado, altas quantidades de CO_2 no biogás reduzem seu poder calorífico e velocidade de queima (PORPATHAM; RAMESH; NAGALINGAM, 2008).

A geração de metano na digestão anaeróbia da vinhaça tende a variar na literatura, sendo causas desse fator: (i) condições do meio, as quais influenciam diretamente nas rotas metabólicas; (ii) composição variada da vinhaça; (iii) condições operacionais; (iv) configurações do reator; (v) e comunidade microbiana no processo (MORAES et al., 2015; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). Neste contexto, vários trabalhos vêm explorando a digestão anaeróbia da vinhaça-de-cana de açúcar, com foco produção de metano e/ou na delimitação de condições ótimas de operação (Tabela 3.3). No entanto, pouco foi encontrado referente a reatores em escala plena, com destaque para o trabalho de Souza; Fuzaro e Polegato (1992), o qual relatou resultados satisfatórios de remoção de matéria orgânica e produtividade de metano. Já os trabalhos em escala de bancada encontrados apresentam resultados ainda melhores com remoções de matéria orgânica de 97% (ALMEIDA et al., 2017) e produtividades de 4505 N-m$LCH_4.L^{-1}.d^{-1}$ (FUESS et al., 2017b).

Tabela 3.3 – Estudos de digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar e produção de metano (continua)

Referência	Origem e DQO da vinhaça	Configuração do Reator (Volume útil)	Suplementação do meio	Condições operacionais	Desempenho
(SOUZA; FUZARO; POLEGATO, 1992)	Misto DQO: 31,5 $g.L^{-1}$	UASB (75m³)	NaOH Ureia Ácido Fosfórico	COVA: 0,2-26,5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ TDH: 10,8-24h T: 55-57 ºC	εDQO: 71,7 % Pr V: 5,8 N-LCH4.$L^{-1}.d^{-1}$ RMCR: 222 $NmLCH_4.gDQO^{-1}$ %CH_4: 60
(ESPINOSA et al., 1995)	Melaço DQO: nd	UASB (2,3L)	$NaHCO_3$ Micronutrientes	COVA: 5-21,5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ TDH: 3,2-3,5 d T: 35 ºC	εDQO: 44-71 % RMCR: 0,21-0,29 $LCH_4.gDQO^{-1}$ %CH_4: 46-56
(HARADA et al., 1996)	Melaço DQO: 120 $g.L^{-1}$	UASB (140L)	$NaHCO_3$	COVA: 2,38-27,7 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ T: 55 ºC	εDQO: 39-67% RMCR: 290 $NmLCH_4.gDQO^{-1}$
(RIBAS; VIANA; FORESTI, 2005)	nd DQO: 52-59 $g.L^{-1}$	AnSBBR (3,5L)	$NaHCO_3$ Sais Nutrientes	COVA: 0,5-5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ tc: 24-144h T: 55 ºC	εDQO: 42-72 %
(ESPAÑA-GAMBOA et al., 2012)	Melaço DQO: 121 $g.L^{-1}$	UASB (3L)	$NaHCO_3$ Nutrientes	COVA: 7,27-22,16 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ TDH: 6-15 d T: 30 ºC	εDQO: 69 % RMCA: 0,263 $m^3CH_4.kgDQO^{-1}$ %CH_4: 84
(SIQUEIRA; DAMIANO; SILVA, 2013)	Misto DQO: 36-49 $g.L^{-1}$	AFBR (4,19L)	$NaHCO_3$ Ureia NaH_2PO_4	COVA: 3,33-26,19 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ TDH: 24 h T: 30 ºC	εDQO: 51-70 % Pr V: 5,37 $m^3CH_4.m^{-3}.d^{-1}$
(ALBANEZ et al., 2016a)	Misto DQO: 23,4 $g.L^{-1}$	AnSBBR (5L)	$NaHCO_3$ Solução de sais	COVA: 1,18-5,54 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ tc: 8h T: 30 ºC	εDQO: 83 % Pr V: 973 N-$mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$ RMCR: 9,47 $molCH_4.kgDQO^{-1}$ %CH_4: 77

Tabela 3.3 – Estudos de digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar e produção de metano (continuação)

Referência	Origem e DQO da vinhaça	Configuração do Reator (Volume útil)	Suplementação do meio	Condições operacionais	Desempenho
(BARROS; DUDA; OLIVEIRA, 2016)	nd DQO: 45 $g.L^{-1}$	UASB (40,5L)	NaOH Ureia KH_2PO_4	COVA: 0,2-7,5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ TDH: 2,8 d T: 20-30 ºC	εDQO: 49-81 % Pr V: 87-597 $N\text{-}mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$ RMCR: 133-181 $mLCH_4.gDQO^{-1}$
	nd DQO: 45 $g.L^{-1}$	UASB (21,5L)	NaOH Ureia KH_2PO_4	COVA: 0,2-11,5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ TDH: 1,8-2,8 d T: 20-30 ºC	εDQO: 60-82 % Pr V: 120-989 $N\text{-}mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$ RMCR: 115-185 $mLCH_4.gDQO^{-1}$
(JANKE et al., 2016)	Misto DQO: 22,7 $g.L^{-1}$	UASB (1,3L)	$NaHCO_3$ Ureia KH_2PO_4 Nutrientes	COVA: 1,4-9,6 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ TDH: 2,5-16,3 d T: 40 ºC	RMCR: 239 $mlCH_4.gDQO^{-1}$
	Misto DQO: 23,0 $g.L^{-1}$	UASB (1,3L)	$NaHCO_3$ KH_2PO_4 Nutrientes	COVA: 1,4-9,6 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ TDH: 2,5-16,3 d T: 40 ºC	
(FERRAZ JÚNIOR et al., 2016)	Misto DQO: 35,2 $g.L^{-1}$	UASB (10L)	$NaHCO_3$	COVA: 15-25 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ TDH: 34-56 h T: 55 ºC	εDQO: 23,1-60,7 % Pr V: 3,8-87,9 $N\text{-}mLCH_4.L^{-1}.h^{-1}$ RMCR: 26,6-234,2 $NmLCH4.gDQO^{-1}$ $\%CH_4$: 17,6-62,2
		APBR (2,3L) + UASB (3,4L)	$NaHCO_3$	COVA: 15-25 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ TDH: 23-39 h T: 55 ºC	εDQO: 22-63 % Pr V: 11,5-116,8 $N\text{-}mLCH_4.L^{-1}.h^{-1}$ RMCR: 91,4-306 $NmLCH4.gDQO^{-1}$ $\%CH_4$: 17,4-75,9
(ALMEIDA et al., 2017)	Misto DQO: 31,2 $g.L^{-1}$	AnSBBR (6L)	$NaHCO_3$	COVA: 1,0-10,3 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ tc: 8h T: 30-45 ºC	εDQO: 97 % Pr V: 2403 $N\text{-}mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$ RMCR: 302 $N\text{-}mLCH_4.gDQO^{-1}$ $\%CH_4$: 79

Tabela 3.3 – Estudos de digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar e produção de metano (continuação)

Referência	Origem e DQO da vinhaça	Configuração do Reator (Volume útil)	Suplementação do meio	Condições operacionais	Desempenho
(FUESS et al., 2017b)	Misto DQO: 28,3 $g.L^{-1}$	APBR (2,3L) + UASB (3,5L)	$NaHCO_3$	COVA: 15-25 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ TDH: 22-37h T: 55 ºC	εDQO: 54,8-62,9 % Pr V: 1040-2280 $N\text{-}mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$ RMCR: 169-283 $mLCH_4.gDQO^{-1}$
	Misto DQO: 28,3 $g.L^{-1}$	APBR (2,3L) + ASTBR (2,5L)	$NaHCO_3$	COVA: 15-30 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ TDH: 18-37h T: 55 ºC	εDQO: 55,1-73,9 % Pr V: 1520-4505 $N\text{-}mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$ RMCR: 249-301 $mLCH_4.gDQO^{-1}$

Fonte: adaptado de Fuess (2017)

UASB = reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo; AnSBBR = reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada em suporte inerte; AFBR = reator anaeróbio de leito fluidizado; APBR = reator anaeróbio de leito fixo empacotado; ASTBR = reator anaeróbio de leito fixo estruturado; NaOH = hidróxido de sódio; $NaHCO_3$ = bicarbonato de sódio; NaH_2PO_4 = fosfato monossódico; KH_2PO_4 = fosfato monopotássico; COVA = carga orgânica volumétrica aplicada; TDH = tempo de detenção hidráulica; tc = tempo de ciclo; T = temperatura; εDQO = eficiência de remoção de DQO; Pr V = produtividade volumétrica de metano; RMCR = rendimento de metano produzido por matéria orgânica removida; $\%CH_4$ = porcentagem de metano no biogás.

Apesar da vinhaça possuir alto conteúdo de nutrientes, pode conter também compostos refratários ou nutrientes em quantidades não desejáveis a ponto de inibir parcialmente a digestão anaeróbia (REIS et al., 2015). Janke et al. (2016), em sua caracterização da vinhaça, relataram baixas relações de C/N (11-15/1), altos valores para C/P (307/1) e altas concentrações de enxofre, sendo, segundo o trabalho, 7 a 8 vezes maior do que o recomendado para a digestão anaeróbia. O mesmo padrão foi relatado por Janke et al. (2015), estudo o qual relatou relações C/N de 12/1 e 16/1. Ilangovan e Noyola (1993) também estudaram a disponibilidade de micronutrientes na digestão anaeróbia da vinhaça, proveniente de melaço, em um reator UASB e relataram ausência de molibdênio, cobalto e baixas concentrações de níquel, micronutrientes tidos como estimuladores da metanogênese. Os mesmos autores ainda presumiram que a presença de altas concentrações de potássio na vinhaça possa ter reduzido a disponibilidade de níquel, zinco, cobre para a matriz do lodo do reator.

Vários estudos (Tabela 3.3) fazem uso de alguma solução de nutrientes e/ou alcalinizante em busca de melhor desempenho e/ou maior estabilidade do processo na digestão da vinhaça. O estudo de Espinosa et al. (1995), por exemplo, analisou o efeito da adição de metais traço na digestão da vinhaça de cana, de modo que a adição de ferro, níquel, cobalto e molibdênio ao reator possibilitou uma maior redução de ácidos orgânicos, aumento da eficiência de redução de DQO, maior produção do biogás e maior atividade metanogênica, possibilitando um aumento de concentração e carga afluente ao reator. Janke et al. (2016), por outro lado, analisaram tanto o efeito de ureia quanto de metais traço na digestão de vinhaça de cana-de-açúcar. A adição apenas do alcalinizante permitiu o reator operar apenas até a uma carga de 6,1 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, tal que a adição extra de metais traço permitiu o reator operar em cargas maiores sem que houvesse o acúmulo de ácidos.

Visando melhores condições de meio para grupos distintos de microrganismos, alguns autores relataram a utilização de sistemas combinados, nos quais há a delimitação de condições ideais para as fases acidogênicas e metanogênicas em reatores distintos, tendo sido alcançados altos valores de desempenho (FERRAZ JÚNIOR et al., 2016; FUESS et al., 2017b; VOLPINI et al., 2018).

Uma outra estratégia utilizada a fim de se estabelecer melhores condições de meio e obter maiores eficiências e estabilidade vem a ser a codigestão. O processo consiste no tratamento

anaeróbio de uma mistura de dois ou mais resíduos com características complementares a fim de se obter melhores condições de operação para os microrganismos na digestão.

3.4 Aspectos da codigestão e aplicação no cenário da vinhaça

A digestão anaeróbia de substratos únicos pode apresentar alguns empecilhos ligados às propriedades do substrato, tais como: (i) baixo conteúdo orgânico; (ii) concentrações de nutrientes muito altas ou muito baixas; (iii) materiais impróprios; (iv) metais pesados; (v) sazonalidade dos substratos; (vi) e/ou concentrações elevadas de ácidos de cadeia longa, os quais são potenciais inibidores da atividade metanogênica (MATA-ALVAREZ et al., 2014).

A codigestão é uma boa alternativa para contornar algumas dessas desvantagens e melhorar a viabilidade econômica da digestão anaeróbia (MATA-ALVAREZ et al., 2014). A codigestão pode oferecer benefícios como: (i) diluição de substâncias tóxicas, ou até mesmo desintoxicação dessas substâncias por mecanismos cometabólicos; equilíbrio de nutrientes; (iii) efeitos sinérgicos sobre os microrganismos; (iv) aumento do conteúdo orgânico biodegradável; (v) e maior rendimento de metano por unidade de volume do digestor (HARTMANN; ANGELIDAKI; AHRING, 2002; SHAH et al., 2015). Já no aspecto econômico, conforme Hartmann, Angeldaki e Ahring (2002), a ideia de se misturar resíduos pode trazer benefícios como aumento da produção de metano, aumento da estabilidade do processo e tratamento de maiores quantidades de resíduos em apenas uma unidade de tratamento centralizada.

A escolha inadequada de um cossubstrato, entretanto, seja por sua composição ou condições de operação, pode trazer instabilidade ao processo, resultando na diminuição da produção de metano. Tal fato é normalmente atribuído à inibição por compostos intermediários como amônia, ácidos graxos voláteis e ácidos graxos de cadeia longa (XIE et al., 2016). Portanto, na escolha do cossubstrato é necessário levar em conta aspectos como: o custo de transporte do cossubstrato do ponto de geração até o reator de digestão anaeróbia; proporção entre os substratos e suas composições; optimização da produção de biogás; e alterações na qualidade do efluente da digestão (MATA-ALVAREZ et al., 2014).

As propriedades e a composição do substrato são fatores essenciais na eficiência da codigestão (XIE et al., 2016). No quesito composição, segundo Hartmann, Angeldaki e Ahring (2002), alguns aspectos chaves a ser balanceados são: quantidade de macro e micronutrientes;

relação C/N; pH; compostos tóxicos e inibidores; matéria orgânica biodegradável; e matéria seca dos resíduos a serem digeridos. Desse modo, usualmente busca-se por um cossubstrato com as seguintes características: (i) alta capacidade tampão, a fim de evitar interferências da variação de pH no processo, uma vez que a produção de ácidos intermediários tendem a reduzir o pH; (ii) nutrientes suficientes e desejável relação C/N para manter os microrganismos metanogênicos em condições favoráveis; (iii) maior biodegradabilidade da fração orgânica; (iv) baixas concentrações de material nitrogenado para evitar inibição por amônia; (v) e baixas concentrações de enxofre para reprimir bactérias redutoras de sulfato (HARTMANN; ANGELIDAKI; AHRING, 2002; XIE et al., 2016). Entretanto, vale ressaltar que as características de um cossubstrato, a exemplo da quantidade de nitrogênio e enxofre, podem ser diferentes conforme as características do substrato em questão e o objetivo do trabalho.

A diversificação do substrato e melhor balanço de nutrientes pode, portanto, levar a uma comunidade microbiana mais robusta e versátil, sendo a partir disso capaz de suportar uma maior faixa de condições operacionais ou perturbações e até mesmo aumentar a produção de biogás (MATA-ALVAREZ et al., 2014). Nesse contexto, alguns autores vêm explorando a codigestão da vinhaça de cana-de-açúcar com algum outro cossubstrato em busca de melhores eficiências (ALBANEZ et al., 2016b; LÓPEZ GONZÁLEZ; PEREDA REYES; ROMERO ROMERO, 2017; VOLPINI et al., 2018). Destaca-se que nesses estudos, foram utilizados como cossubstratos algum outro subproduto da produção do etanol. Deste modo foi objetivado evitar ou reduzir custos com transporte do cossubstrato até o ponto de degradação da vinhaça e também melhorar a sustentabilidade do processo produtivo do etanol.

López González; Pereda Reyes e Romero Romero (2017) analisaram a codigestão de torta de filtro, resíduo sólido da produção de etanol, e vinhaça sob condição mesofílica (37,5 ºC). O estudo obteve melhores rendimentos de metano por carga aplicada para as proporções de 75/25 e 50/50, em termos de porcentagem de vinhaça/torta de filtro, atingindo um valor médio de 246 N $mLCH_4.g^{-1}DQO.d^{-1}$. Os autores destacam que o rendimento para a condição 50/50 foi 12% e 3% maior do que para a digestão unicamente da torta de filtro e da vinhaça, respectivamente. No estudo, a vinhaça é tida inicialmente como um cossubstrato para a torta de filtro, sendo seu uso justificado pelo balanço de nutrientes, diluição de compostos inibidores, além do fato de tornar a mistura mais líquida.

Albanez et al. (2016b) analisaram a codigestão da vinhaça com melaço como cossubstrato para a produção de hidrogênio. No estudo foi utilizado um reator AnSBBR com agitação mecânica, em condição mesofílica (30 ºC). Para o ensaio tido como melhor (67 % vinhaça e 33% melaço, sem adição de micronutrientes e com pré-tratamento do inóculo), foi obtida uma produtividade de 13,5 $molH_2.m^{-3}d^{-1}$. A utilização do melaço como cossubstrato foi justificada por sua composição contar com 55% de sacarose, um carboidrato de fácil degradação, além de outros nutrientes, e por também ser um subproduto da produção de etanol.

Volpini et al. (2018) analisaram a produção de metano em reator AnSBBR com recirculação da fase líquida, em condição mesofílica (30 ºC), tratando efluente de reator acidogênico alimentado com vinhaça e melaço. No caso, o reator acidogênico foi o mesmo analisado por Albanez et al. (2016b), citado anteriormente. O reator metanogênico obteve altos resultados de rendimento de metano produzido por carga aplicada e de produtividade, 133 $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$.

Há ainda autores que utilizaram algum cossubstrato apenas como estratégia de partida do reator para melhor adaptação da biomassa no tratamento da vinhaça de cana. Santos et al. (2014b), por exemplo, fez uso de glicose em proporção de 33% na composição afluente, sendo o restante vinhaça, apenas no período de partida do reator. Já os estudos de Santos et al. (2014a) e Reis et al. (2015) variam as proporções de glicose e vinhaça por diferentes condições até posteriormente operarem apenas com vinhaça. Destaca-se, entretanto, que ambos os estudos foram focados na produção de hidrogênio e a utilização de glicose foi justificada por se tratar um açúcar de fácil degradação e auxiliar, portanto, na adaptação da comunidade microbiológica.

Ademais, a título de referência de efeitos positivos da codigestão, há também autores que utilizaram vinhaça de outras origens além da cana-de-açúcar. Moares et al. (2015), por exemplo, analisaram a utilização de palha e esterco de vaca como cossubstratos na digestão da vinhaça de beterraba. A utilização do esterco de vaca, mesmo em baixa proporção resultou em um menor acúmulo de ácidos, indicado no estudo como função do suplemento de elementos traço advindos do esterco. Já a utilização da palha como cossubstrato foi efetiva por ajustar a relação C/N, diminuindo a concentração de nitrogênio amoniacal. Sobretudo, a utilização dos cossubstratos proporcionou maior produtividade de metano.

Contudo, ao conhecimento do autor, poucos são os estudos de codigestão utilizando vinhaça de cana-de-açúcar e outro resíduo como cossubstrato. Menos ainda aqueles com foco na produção de metano. Visto que a utilização de um cossubstrato pode aumentar a estabilidade da digestão

anaeróbia da vinhaça e aumentar a produção de biogás (LÓPEZ GONZÁLEZ; PEREDA REYES; ROMERO ROMERO, 2017; VOLPINI et al., 2018) este estudo destina-se a analisar a utilização de soro de queijo como cosubstrato na digestão da vinhaça.

3.5 Codigestão com soro de queijo

O soro, também chamado de soro de leite ou soro de queijo, é a parte aquosa separada após a precipitação e remoção da caseína no processo de fabricação de queijos, e constitui o maior subproduto da indústria de laticínios (GELEGENIS et al., 2007; RICO et al., 2015). Representa em média 90% do volume de leite utilizado na fabricação de queijos e retém 55% dos nutrientes do leite (SISO, 1996). É composto em sua maior parte por água e apresenta usualmente 5-8% de sólidos, sendo estes compostos de 60-80% de lactose, 10-20% de proteínas, sendo o restante vitaminas, gorduras, ácido lático e elementos traço (SISO, 1996; RICO et al., 2015). Possui uma alta carga orgânica, com valores de DBO e DQO em torno de 27-60 e 50-102 $g.L^{-1}$, respectivamente, baixo pH (3,8-6,5), é altamente biodegradável (próximo a 99%) e apresenta baixa alcalinidade (em torno de 2500 $mg.L^{-1}$ $CaCO_3$) (MAWSON, 1994; ERGÜDER et al., 2001; PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012). Contudo, a composição do soro pode variar de acordo com a origem animal, e portanto composição e qualidade do leite utilizado, e com o processo produtivo (KAVACIK; TOPALOGLU, 2010).

Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (FAS-USDA, 2017), a estimativa de produção de queijos no Brasil[1] para o ano de 2018 era de 780 mil toneladas. De acordo com Carvalho, Prazeres e Rivas (2013), para cada 1 L de leite bovino utilizado pra fabricar queijo, são gerados 0,873 mL de soro, tal que é necessário em torno de 10 L de leite para cada 1 Kg de queijo. Aplicando essa relação à estimativa de produção de queijos, era esperada a geração de 6,81 bilhões de litros de soro.

O soro sem tratamento pode ser reutilizado como alimento para animais, e se tratado apresenta uma série aplicações industriais tais como na fabricação de sorvetes, bolos, derivados de

[1] Ressalta-se que a estimativa é realizada com base na comercialização do queijo e que apesar do IBGE dispor de dados trimestrais para a produção de leite, não há, no entanto, um dado oficial para a produção de queijo no país. Deste modo, o mesmo dado disposto pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos é apresentado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2018). A título de comparação, segundo dados do IBGE (2018), em 2017 foram produzidos 24,11 bilhões de litros de leite no Brasil.

leite, suplementos proteicos, entre outros (SISO, 1996). No entanto, nem todas as indústrias apresentam meios e recursos para reutilizá-lo, sendo este então descartado como resíduo (BEZERRA et al., 2007). Nesse contexto, há autores que sugerem que aproximadamente metade do soro produzido no mundo não seja aproveitado e mesmo nos casos em que o soro é reutilizado para a recuperação de proteínas, o efluente ainda assim apresenta uma alta carga orgânica (GELEGENIS et al., 2007).

Em função de sua composição e volume gerado, o soro apresenta um alto potencial poluidor, tal que pode causar aumento do consumo de oxigênio dissolvido, impermeabilização, eutrofização e toxicidade nos ambientes receptores (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012). Portanto, para que seja feita a disposição do soro é necessário que seja antes realizado o tratamento do mesmo.

Semelhante à vinhaça, o soro apresenta uma alta carga orgânica, tornando-o atrativo para o tratamento biológico. A digestão anaeróbia do soro, no entanto, pode enfrentar algumas dificuldades em sistemas com alta carga. Devido ao alto conteúdo orgânico, alta biodegradabilidade e baixa alcalinidade do soro, o processo de digestão tende ao acúmulo de ácidos orgânicos no reator, exaurindo a capacidade tampão, levando à acidificação do meio e consequente falha do processo (MALASPINA et al., 1996; RICO et al., 2015). Contudo, algumas alternativas são utilizadas para contornar este cenário, tais como diluição do soro, suplementação da alcalinidade do meio e/ou utilização de sistemas combinados com reatores acidogênico e metanogênico separados (MOCKAITIS et al., 2006; VENETSANEAS et al., 2009; RICO et al., 2015). Deste modo, a digestão anaeróbia do soro é amplamente encontrada na literatura com altos valores de eficiência de remoção de matéria orgânica e de conversão a metano (YAN; LIAO; LO, 1988; YAN; LO; LIAO, 1989; MALASPINA et al., 1996; ERGÜDER et al., 2001; MOCKAITIS et al., 2006; SADDOUD; HASSAÏRI; SAYADI, 2007).

No cenário da codigestão a alta carga orgânica e alta biodegradabilidade do soro torna-o um potencial cossubstrato para a geração de biogás, tal que o mesmo vem sendo utilizado com vários tipos de substratos a exemplo de esterco de gado (COMINO; RIGGIO; ROSSO, 2012; BERTIN et al., 2013; RICO et al., 2015), esterco de aves (GELEGENIS et al., 2007), glicerina (LOVATO et al., 2016, 2017), resíduos de frutas e vegetais (GOMEZ-ROMERO et al., 2014) e resíduo da produção de azeite (MARTINEZ-GARCIA et al., 2007; AZBAR; KESKIN; YURUYEN, 2008).

Nesse contexto o soro se apresenta como um potencial cossubstrato também para a vinhaça na geração de metano. Sobretudo, a utilização do mesmo como cossubstrato pode diversificar os nutrientes da mistura, ajudar na diluição de compostos tóxicos e inibidores presentes na vinhaça, além vir a melhorar a relação C/N da mistura de modo a aproximá-la da faixa desejável para a produção de metano. A produção de metano pela codigestão entre soro e vinhaça já foi relatada por Lovato et al. (2018), estudo o qual utilizou um AnSBBR a 30 ºC e analisou a proporção entre os substratos e a estratégia de alimentação sob a melhor proporção encontrada. Para todas as condições analisadas o estudo obteve altas remoções de matéria orgânica, acima de 83 %, e destacou que maiores proporções de soro na mistura resultaram em maiores produtividades de metano. Utilizando 50% de cada substrato, o estudo obteve produtividade de metano de 73 $molCH_4.m^{-3}d^{-1}$ e rendimento de metano por matéria removida de 12,9 $molCH_4.kgDQO^{-1}$.

3.6 Reator AnSBBR

A produção de metano via digestão anaeróbia ocorre em diversos ambientes naturais tais como pântanos, solo, sedimentos de rios, lagos e mares, e até mesmo no sistema digestivos de animais ruminantes (CHERNICHARO, 2016). No caso da engenharia, esse processo é proposto em reatores anaeróbios, projetados e operados de acordo com o objetivo do processo.

No cenário da vinhaça, dentre os tipos de reatores mais comuns para a sua digestão se destacam reatores de alta taxa como o reator UASB, o reator de leito fixo e o reator de leito fluidizado, os quais apresentam uma alta eficiência média de remoção de DQO (ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011). Mohana, Acharya e Madamwar (2009) destacam também a utilização de reatores em bateladas sequenciais além de outras novas configurações.

O reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (ASBR) foi desenvolvido por Dague e associados na Universidade do Estado de Iowa (Iowa State University) (DAGUE; HABBEN; PIDAPARTI, 1992). O ASBR oferece uma série de vantagens sobre processos contínuos como: ausência de curto circuito; melhor retenção de sólidos; melhor controle da qualidade do efluente; não necessita decantadores externos ao reator; eficiente controle da operação; alta eficiência de remoção da matéria orgânica; e operação simples e estável (SUNG; DAGUE, 1995; RATUSZNEI et al., 2000; ZAIAT et al., 2001). E por se tratar de um sistema descontínuo, o ASBR oferece potenciais aplicações tais como: indústrias com disposição intermitente de efluentes; padrões de

emissões muito restritivos; compostos recalcitrantes; sistemas que busquem reuso ou recuperação de compostos dissolvidos; e pesquisas (ZAIAT et al., 2001).

A operação do reator passa por um ciclo de quatro etapas: (i) alimentação, a qual envolve a adição de substrato ao reator; (ii) reação, quando o substrato é convertido a biogás; (iii) sedimentação, na qual a agitação é interrompida permitindo, assim, a separação sólido/líquido por sedimentação; e (iv) descarga, quando o reator é esvaziado permitindo que o reator possa ser alimentado novamente e se inicie um novo ciclo (SUNG; DAGUE, 1995).

A granulação se apresenta como um importante fator, uma vez que influencia diretamente na alta eficiência e estabilidade do reator (SUNG; DAGUE, 1995). Os aspectos chave do reator são agitação, proporção substrato/biomassa (S/X), configuração do reator e a estratégia de alimentação (ZAIAT et al., 2001), tal que todos esses aspectos influenciam direta ou indiretamente na granulação (SUNG; DAGUE, 1995).

Segundo Sung e Dague (1995), a agitação deve ser contínua e em intensidade suficiente para garantir condições homogêneas de temperatura, pH e concentração de substrato no reator. A agitação em reatores anaeróbios descontínuos é proveniente principalmente da recirculação dos gases gerados (ZAIAT et al., 2001). Entretanto, em águas residuárias com baixa carga orgânica, a baixa geração de biogás se torna ineficiente para causar a turbulência do meio, fazendo-se necessário outros meios de agitação como recirculação da fase líquida ou agitação mecânica (BRITO; RODRIGUES; MELO, 1997; DUGBA; ZHANG, 1999; ZAIAT et al., 2001).

A proporção substrato/biomassa é de extrema importância em sistemas que dependem de grânulos, uma vez que afeta diretamente no processo de formação dos grânulos e retenção de biomassa (ZAIAT et al., 2001).

A estratégia de alimentação pode ser definida com base no tempo de alimentação e no tempo de ciclo, os quais definem se a estratégia adotada é batelada, batelada alimentada ou um conjunto das duas. A estratégia de alimentação está diretamente ligada à relação S/X (ZAIAT et al., 2001). Deste modo a ideia de se utilizar um maior tempo de alimentação, no caso da batelada alimentada, se justifica na regulação da relação S/X ao longo do tempo de reação, o que na prática é tido como um amortecimento de altas cargas orgânicas afluentes e de elevadas concentrações de compostos tóxicos e inibidores. Deste modo, a alimentação gradativa permite aos microrganismos do meio atuarem sobre os compostos tóxicos e inibidores, que sejam biodegradáveis, enquanto que ainda em concentrações não inibidoras (BAGLEY; BRODKORB, 1999). Ademais, permite que

haja um amortecimento da geração de ácidos, evitando um possível acúmulo dos mesmos, conforme demonstrado no estudo de Rodrigues, Ratusznei e Zaiat (2003). Bagley e Bodkorb (1999) sugeriram que a operação em batelada alimentada permitiria ao reator manter a qualidade do efluente em maiores cargas afluentes, além de atingir estabilidade em um menor tempo.

Outro fator relacionado à alimentação é o volume alimentado por volume de reator, o qual define a existência ou não de um volume residual no reator. A quantidade de volume residual, por sua vez determina a quantidade de nutrientes e alcalinidade já presente no reator, anterior à alimentação. Sobretudo, o volume residual resulta na diluição da carga afluente e consequente amortecimento das concentrações.

Uma das desvantagens do ASBR vem a ser a dependência da granulação, uma vez que este processo apresenta incerteza e despende de tempo, tanto que Sung e Dague (1995) relataram granulação após 6 meses de operação. Portanto, este tipo de reator apresenta longos períodos de partida, se comparados a outros reatores anaeróbios (ZAIAT et al., 2001).

Uma alternativa proposta para este aspecto veio a ser a imobilização da biomassa em suporte inerte. A imobilização evita o carreamento da biomassa e faz desnecessária uma etapa para sedimentação (CAMARGO et al., 2005). Para Pant e Adholeya (2007), a imobilização da biomassa também oferece vantagens como maior atividade dos microrganismos, maior remoção de DQO em curtos tempos de retenção hidráulica, e melhor resistência a choques de carga orgânica e tóxica.

A utilização de um reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada (AnSBBR) foi demonstrada inicialmente por Hirl e Irvine (1996) em um estudo de redução de percloroetileno (PCE), sendo a imobilização da biomassa feita em cascalho e a agitação realizada por recirculação da fase líquida. Um outro modelo foi demonstrado por Ratusznei et al. (2000), no qual a biomassa ficou imobilizada em blocos de espuma de poliuretano, arranjados em um cesto dentro do reator, e a agitação é causada de forma mecânica por barras de agitação. O reator do estudo foi testado para tratar esgoto sanitário sintético e demonstrou não precisar da granulação e nem da etapa de sedimentação, diminuindo, assim, o tempo de ciclo, além de ter sido observado um curto período de partida, tendo sido alcançado estabilidade após 10 dias e remoção máxima de DQO de 86%.

O material suporte para imobilização da biomassa em AnSBBR com agitação mecânica, para tratamento de esgoto sanitário, foi estudada por Garcia et al. (2008), estudo o qual analisou a utilização de quatro tipos diferentes de material suporte: espuma de poliuretano, carvão vegetal,

pedra-pomes sintética e polietileno de baixa densidade reciclado. Com base nas variáveis de performance do reator, análise cinética e resultados microbiológicos, a espuma de poliuretano demonstrou melhor eficiência geral, tendo essa ainda apresentado melhor desempenho em termos de eficiência de remoção de sólidos e DQO (GARCIA et al., 2008). O estudo de Camargo et al. (2002) também relatou a eficácia da espuma de poliuretano para aderência da biomassa em AnSBBR com recirculação da fase líquida, uma vez que não houve carreamento de partículas mesmo para altas velocidades de recirculação.

Uma vez que a imobilização da biomassa pode criar limitações na transferência de massa, a agitação do meio se torna fundamental na eficiência do AnSBBR, sendo, portanto, usualmente utilizados modelos com agitação por recirculação da fase líquida ou por agitação mecânica. A agitação por recirculação da fase líquida em um AnSBBR foi estudada por Camargo et al. (2002). O estudo demonstrou um aumento na remoção de matéria orgânica não filtrada de 83 a 95% de DQO, do ensaio sem recirculação para o com recirculação, respectivamente, em função do melhor contato entre o substrato e os microrganismos. O parâmetro de velocidade de recirculação foi estudado por Ramos et al. (2003) e Camargo et al. (2005), estudos nos quais foram demonstradas maior estabilidade e performance para condições com agitação com velocidade de recirculação próxima a 0,19 $cm.s^{-1}$.

O AnSBBR tem sido foco de vários estudos visando a adequação ambiental e recuperação de recursos, majoritariamente na forma de biogás, a partir de diversos tipos de águas residuárias, de modo a possibilitar sua aplicação em escala plena (MANSSOURI et al., 2013). Grande parte dos estudos de AnSBBR envolvem, portanto, avaliações de efeitos de aspectos operacionais sobre a eficiência e estabilidade do processo de digestão anaeróbia. Dentre os aspectos estudados se destacam: o grau de agitação, tanto para o caso de agitação mecânica (DAMASCENO et al., 2008), quanto para o de recirculação da fase líquida (CAMARGO et al., 2002, 2005; RAMOS et al., 2003); estratégia de alimentação, tanto via efeito da relação do tempo de alimentação sobre o tempo de ciclo (BORGES et al., 2004; ORRA et al., 2004; DAMASCENO et al., 2007; BEZERRA et al., 2009; DE NOVAES et al., 2010; RODRIGUES et al., 2011; LOVATO et al., 2012), quanto via o efeito da relação do volume alimentado sobre o volume do reator (BEZERRA et al., 2005, 2009; RODRIGUES et al., 2011); relação entre concentração afluente e tempo de ciclo (LULLIO et al., 2014; LOVATO et al., 2017); carga orgânica (BEZERRA et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2009;

BEZERRA et al., 2011; LULLIO et al., 2014; ALBANEZ et al., 2016a; ALMEIDA et al., 2017; VOLPINI et al., 2018); e temperatura (AGIBERT et al., 2007; ALMEIDA et al., 2017).

A viabilidade do AnSBBR para produção de metano já foi demonstrada na literatura tanto a partir da vinhaça (ALBANEZ et al., 2016a; ALMEIDA et al., 2017; VOLPINI et al., 2018) quanto a partir do soro (BEZERRA et al., 2009; LOVATO et al., 2016, 2017) e até mesmo a partir da codigestão de ambos (LOVATO et al., 2018).

3.7 **Considerações finais**

Os reatores anaeróbios operados em batelada sequencial vêm sendo estudados por grupos da Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia (EEM/IMT), de modo que os projetos têm enfoque no estudo da otimização do biorreator convencional e de novas propostas de configurações para que a aplicação do sistema em escala plena se torne viável. Considerando que a literatura nesse trabalho apresentada já demonstrou adequação do AnSBBR quanto à digestão anaeróbia de vinhaça e soro, este trabalho destina-se ao estudo do efeito de alguns aspectos operacionais sobre a estabilidade e eficiência da codigestão dos mesmos, com enfoque na produção do metano. Os aspectos aqui analisados são os de estratégia de alimentação, concentração afluente e tempo de ciclo, carga orgânica volumétrica aplicada e temperatura.

4 MATERIAL E MÉTODOS

São descritos nessa seção os equipamentos e procedimentos utilizados para a realização da parte experimental desse trabalho.

4.1 AnSBBR com recirculação da fase líquida

O AnSBBR com recirculação da fase líquida utilizado (Figura 4.1 e Figura 4.2) foi constituído por um frasco de acrílico cilíndrico com 540 mm de altura, 100 mm de diâmetro externo e 3,5 mm de espessura de parede. O suporte de imobilização da biomassa foi acondicionado entre telas de aço Inox – 314, revestidas na parte superior por telas de PVC, dividindo a altura de 540 mm do reator em 5 estágios para evitar a compactação do leito e a passagem das partículas de suporte entre os estágios. A parte inferior do reator foi composta por um compartimento de 65 mm de altura destinado a favorecer a distribuição da água residuária e, na parte superior, um compartimento com 70 mm de altura que foi utilizado como câmara coletora de biogás. Desse modo, o volume total do reator foi de 4,8 L.

O sistema de recirculação foi composto por: um reservatório lateral constituído por um frasco de acrílico cilíndrico com 440 mm de altura, 100 mm de diâmetro externo e 3,5 mm de espessura de parede (volume total de 2,9 L); e uma bomba diafragma marca Prominent®, modelo Concept/0223 (com capacidade máxima de 23 $L.h^{-1}$). Foi utilizada uma vazão de recirculação de 20 $L.h^{-1}$ (velocidade de 0,2 $cm.s^{-1}$), definida com base em Ramos et al. (2003). Um tubo graduado de 50 mL foi interligado ao sistema de recirculação para medidas da vazão de recirculação.

O volume total de meio reacional, contabilizando o volume contido no reator (1,5 L) e no reservatório lateral (1,5 L) foi de 3 L (V_R). Desses 3 L, 2 L foram de volume residual, mantido sempre no reator (V_{RES}), e 1 L de volume carregado/descarregado (V_A).

Uma unidade de controle foi utilizada para automatizar as operações de carga, descarga e recirculação. A alimentação e descarga foram realizadas por bombas tipo diafragma marca Prominent®, modelos Beta/5 (com capacidade de até 30 $L.h^{-1}$ para a operação e batelada) ou Beta/4 (com capacidade de até 2,1 $L.h^{-1}$ para a batelada alimentada), e Concept/0223 (com capacidade de até 23 $L.h^{-1}$), respectivamente, auxiliadas por um sistema de automação composto por temporizadores marca Coel®, modelo RTST/20.

O reator foi colocado em uma câmara mantida a 30±1ºC, na qual a manutenção da temperatura foi realizada por um sistema composto de sensor, controlador (Novus®, modelo N480), ventilador e resistência elétrica.

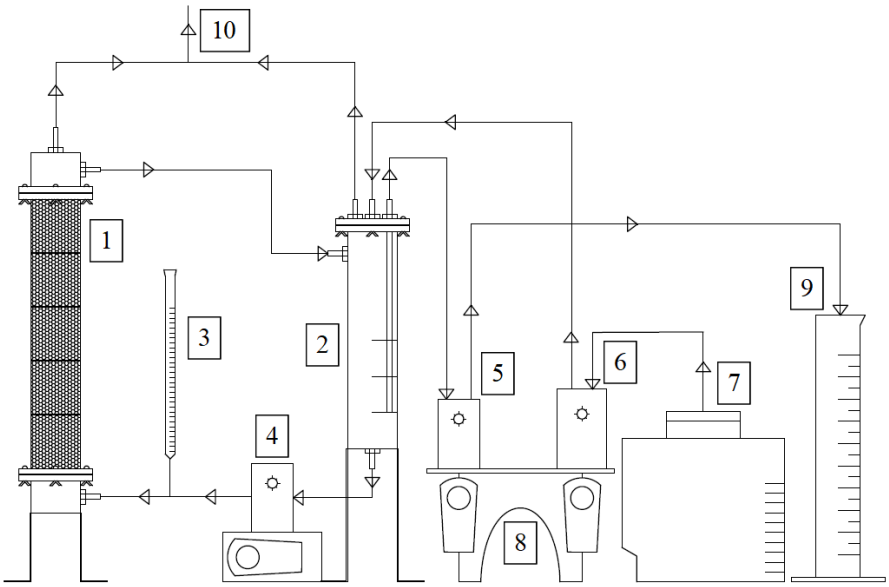

Figura 4.1 – Esquema do AnSBBR com recirculação da fase líquida

[Notação: 1 – reator contendo biomassa imobilizada; 2 – reservatório lateral; 3 – medidor de vazão; 4 – bomba de recirculação; 5 – bomba de descarga; 6 – bomba de alimentação; 7 – reservatório de água residuária; 8 – unidades de controle; 9 - Proveta de coleta do efluente; 10 – saída do biogás]

Figura 4.2 – Fotografia do aparato experimental utilizado

4.2 Inóculo e suporte de imobilização da biomassa anaeróbia

O inóculo utilizado nos experimentos foi coletado de um reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de um abatedouro de aves (Dacar Industrial S.A.), sediado em Tietê, SP. O inóculo apresentou uma concentração de sólidos totais (ST) e de sólidos voláteis totais (SVT) de 62 e 51 $g.L^{-1}$, respectivamente.

A utilização de lodo de UASB de abatedouro de aves como inóculo se sustenta, em primeira instância, no fato do lodo já apresentar um consórcio diverso e adaptado a tratar águas residuárias, em condições anaeróbias, com altas cargas de matéria orgânica (DQO, sólidos suspensos e óleos e graxas), nitrogênio e fósforo, características de efluentes de abatedouro de aves segundo Del Nery et al. (2008). Outra base pra uso do inóculo vem a ser o fato de estudos anteriores já terem utilizado o mesmo tipo de lodo como inóculo para tratar vinhaça (RIBAS et al., 2009; SIQUEIRA; DAMIANO; SILVA, 2013; ALBANEZ et al., 2016a; ALMEIDA et al., 2017) e soro (DAMASCENO et al., 2007; BEZERRA et al., 2009) com foco na produção de metano.

O material suporte de imobilização da biomassa utilizado foi espuma de poliuretano na forma de cubos de 0,5 cm de lado (Figura 4.3), com densidade aparente de 23 $kg.m^{-3}$ e porosidade próxima a 95% (produzida pela empresa Edmil Indústria e Comércio – Elói Mendes, MG) confeccionada sem adição de corante. O lodo anaeróbio foi imobilizado nas partículas de espuma de poliuretano, conforme metodologia proposta por Zaiat, Cabral e Foresti (1994). A espuma de poliuretano foi colocada em contato com o lodo por um período de 2 horas. Decorrido este período, as matrizes com as células aderidas foram colocadas em meio (o mesmo utilizado no experimento) para lavagem dos sólidos fracamente aderidos. O meio foi drenado, finalizando o preparo do inóculo.

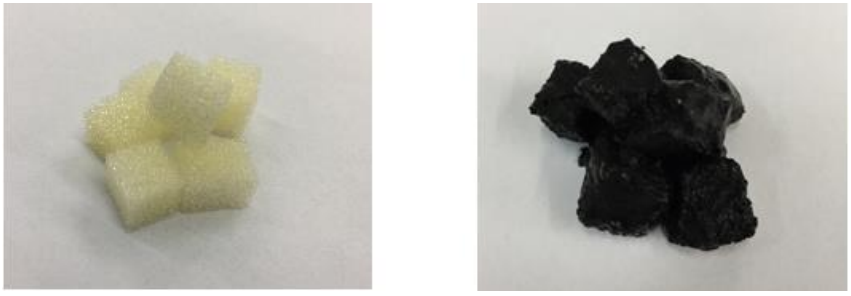

Figura 4.3 - Espumas de poliuretano sem (esquerda) e com (direita) biomassa

4.3 **Água residuária**

A água residuária alimentada no AnSBBR para produção de metano foi formulada a base de vinhaça e soro, com composição de 75% e 25%, respectivamente, em termos de carga de DQO. Apesar dessa composição não ter sido relata como a ideal no estudo de Lovato et al. (2018), a mesma foi escolhida com base na diferença de geração de cada subproduto no Brasil, a fim de se aproximar da viabilidade prática da codigestão de ambos. Enquanto a estimativa de geração de soro, apresentada no tópico 3.5 é de $6{,}81.10^{9}$ L, a estimativa de geração de vinhaça de cana-de-açúcar, apresentada no tópico 3.1, é de $3{,}66.10^{11}$ L. Deste modo tem-se uma relação de 53,8 L de vinhaça gerados para cada 1 L de soro, e se considerado que parte do soro é ainda utilizado para outros processos produtivos, essa relação tende a aumentar.

A vinhaça utilizada foi obtida do efluente da produção de bioetanol da Usina Furlan, produtora de etanol e açúcar, em Santa Barbara, SP, Brasil e apresentou um valor médio de DQO de 25,15 $g.L^{-1}$. A vinhaça foi estocada em refrigerador e diluída em água de torneira conforme concentração desejada por ensaio experimental. O soro foi obtido do efluente do processo de produção de queijos. A forma utilizada foi a desidratada em pó (composição: 73% carboidratos, 11 % proteínas, 2% gordura, minerais 9%, umidade 5%) com a dissolução em água de torneira conforme concentração desejada por ensaio experimental.

O meio de alimentação teve sua alcalinidade suplementada pela adição de bicarbonato de sódio, com valor inicial estabelecido segundo a razão de 1 $gNaHCO_3.gDQO^{-1}$, determinada com base na literatura estudada (MOCKAITIS et al., 2006; DAMASCENO et al., 2007; BEZERRA et al., 2009; DÖLL; FORESTI, 2010; SIQUEIRA; DAMIANO; SILVA, 2013). Essa razão foi utilizada na fase inicial do reator, durante o período preliminar e no início do primeiro ensaio, sendo posteriormente reduzida em função dos resultados de pH e alcalinidade efluente. A redução foi feita a fim de se utilizar a menor quantidade necessária para manter a estabilidade do sistema, uma vez que a adição de alcalinizantes contribui para o aumento de custos operacionais. Vale ressaltar que usualmente quatro tipos comerciais de alcalinizantes são utilizados para a suplementação da alcalinidade do meio, sendo eles cal, amônia, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio (SPEECE, 1985). O bicarbonato de sódio é normalmente um dos alcalinizantes mais caros, em termos de equivalentes de alcalinidade, porém sua alta solubilidade e a dispensa de CO_2 garantem fácil utilização e baixo risco (SPEECE, 1996).

4.4 Análises físico-químicas e exames microbiológicos

O monitoramento do reator foi efetuado medindo-se, em amostras do afluente e do efluente, a matéria orgânica nas formas não filtrada (C_{ST}) e filtrada (C_{SF}) como demanda química de oxigênio (DQO) e os carboidratos totais (DUBOIS et al., 1956), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), alcalinidade à bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) (RIPLEY; BOYLE; CONVERSE, 1986), sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), além da medida do pH e do volume de meio alimentado/descarregado. Tais análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 1995). Esses parâmetros foram monitorados conforme detalhado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resumo das análises realizadas

Parâmetro	Amostra	Frequência	Método
DQO	Afluente e efluente	Diariamente	APHA; AWWA e WEF (1995)
Carboidrato	Afluente e efluente	Diariamente	Dubois *et al.* (1956)
pH	Afluente e efluente	Diariamente	APHA; AWWA e WEF (1995)
Alcalinidade e AVT	Afluente e efluente	Diariamente	Ripley; Boyle e Converse (1986)
Sólidos	Afluente e efluente	2x por semana	APHA; AWWA e WEF (1995)
Ácidos e álcoois	Efluente	1x por ensaio	Cromatografia gasosa
Volume do biogás	Saída de gás	Diariamente	Medidor de gás Ritter
Composição do biogás	Saída de gás	Diariamente	Cromatografia gasosa

Os compostos intermediários do metabolismo anaeróbio (etanol, acético, propiônico e butírico) foram analisados por cromatografia em fase gasosa com padrão externo (iso-butanol para os álcoois e ácido crotônico para os ácidos voláteis) utilizando-se um cromatógrafo Hewlett Packard® modelo 7890 equipado com detector de ionização de chama e coluna HP-Innowax com 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm de espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com vazão de 1,56 $mL.min^{-1}$ (velocidade linear constante de 41,8 $cm.s^{-1}$), a temperatura do injetor foi de 250ºC, a razão de *"split"* de 10 ("*head-space*") e o volume de injeção de 400 μL, utilizando-se injetor automático. A temperatura do forno foi programada da seguinte forma: de 35ºC à 38ºC em 2ºC.min^{-1}, de 38ºC à 75ºC em 10ºC.min^{-1}, 72 de 75ºC à 120ºC em 35ºC.min^{-1}, em 120ºC por 1 min,

de 120ºC à 170ºC em 10ºC.min^{-1} e em 170ºC por 2 min *("head-space").* A temperatura do detector foi de 280ºC *("head-space")* com fluxo de hidrogênio (combustível) de 30 mL.min^{-1}, de ar sintético (comburente) de 300 mL.min^{-1} e vazão de "*make up*" de nitrogênio de 30 mL.min^{-1}. Foi utilizado nessa análise o método por "*head-space*".

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

O volume de biogás (V_G) produzido foi aferido por meio de medidor de gás Rittter modelo MilligasCounter. Vale ressaltar que no ensaio em batelada, só foi contabilizado o número de pulsos aferidos no Ritter após o período de alimentação do reator, no caso após os 10 minutos inicias. Nos ensaios em batelada alimentada/batelada, foi necessário fazer a correção do número de pulsos medidos, uma vez que durante metade do tempo de ciclo a medição ocorreu simultaneamente com a alimentação, contabilizando, portanto, o volume alimentado. A correção foi feita pela conversão do volume alimentado em número de pulsos, e este foi subtraído no número de pulsos aferidos. Considerando que a medição do número de pulsos foi sempre realizada na forma de perfis ao longo do ciclo, a correção foi proporcional ao volume alimentado, conforme o tempo decorrido no ponto de aferição. Deste modo, a correção do número pulsos ao longo de um ciclo subtraiu apenas o volume referente ao até então alimentado.

Após a conversão do número do número de pulsos em volume de biogás, foi necessário fazer a correção do mesmo para as CNTP (condições normais de temperatura e pressão). A conversão foi feita segundo a lei geral dos gases, Equação (4.1), a qual se encontra no manual do equipamento. Considera-se que que V_N é o volume nas CNTP, V_i o volume do biogás a ser convertido, P_A é a pressão do ar no local de medição, P_V é a pressão parcial de vapor d'água, P_L é a pressão da coluna líquida, acima da câmara de medição (2 mbar), P_N é a pressão normal (1013,25 mbar), T_N a temperatura normal (273,15 K) e T_a a temperatura no local da medição.

$$V_N = V_i \frac{P_a - P_V + P_L}{P_N} \frac{T_N}{T_a} \tag{4.1}$$

Com os dados da composição do biogás foi possível obter a porcentagem de metano no biogás e por consequência o volume específico de metano, a partir do volume total de biogás. Com o valor do volume foi possível calcular o número de mols de metano gerados durante o tempo de ciclo, pela Equação (4.2), em que n_{CH4} é a quantidade de mols de metano gerado, P é a pressão (1 atm), V_N o volume nas CNTP, R é a constante de Clapeyron (0,082 $L.atm.K^{-1}.mol^{-1}$) e T_N a temperatura normal (273,15 K).

$$n_{CH_4} = \frac{P \cdot V_N}{R \cdot T_N} \tag{4.2}$$

Ao final de cada ensaio, o meio líquido do reator (V_R) foi drenado e quantificado. Posteriormente foram removidas as espumas de poliuretano com a biomassa aderida de dentro de tubo de acrílico do reator. Após feita a quantificação da massa total, incluindo suporte inerte e biomassa ($M_{T\text{-}SI+B}$), esse montante foi homogeneizado e dele foi retirada uma amostra de suporte inerte e biomassa ($M_{A\text{-}SI+B}$) para o cálculo de estimativa[2] dos sólidos no interior do reator. Nessa amostra foi então realizada a lavagem das espumas com água destilada para remoção da biomassa do meio suporte. Deste procedimento foi obtido: uma amostra líquida, resultante da água destilada junto à biomassa, na qual foram realizadas análises dos sólidos totais e sólidos voláteis totais ($M_{A\text{-}SVT}$); e uma amostra com apenas o suporte inerte, no caso as espumas, na qual foi realizada análise de sólidos totais ($M_{A\text{-}SI}$). Deste modo foi possível estimar a quantidade de biomassa dentro do reator (M_{SVT}), a relação de biomassa por volume de meio líquido (C_X) e a relação de quantidade de biomassa por quantidade de suporte inerte (C_X'), respectivamente calculados pelas Equações (4.3), (4.4), e (4.5).

$$M_{SVT} = \frac{M_{A-SVT} \cdot M_{T-SI+B}}{M_{A-SI+B}} \tag{4.3}$$

$$C_X = \frac{M_{SVT}}{V_R} \tag{4.4}$$

$$C_X' = \frac{M_{A-SVT}}{M_{A-SI}} \tag{4.5}$$

A massa de sólidos voláteis no reator foi estimada para analisar a capacidade de retenção de

[2] Trata-se de uma estima pois admite uma razão de massa de sólidos voláteis por massa de suporte inerte e biomassa, analisada na amostra, e aplica essa razão para a massa total de espumas com biomassa aderida retirada do reator.

biomassa do reator e para cálculo de alguns indicadores, tais como carga orgânica aplicada específica (COAE), carga orgânica específica removida (CORE) e produtividade molar específica (PrME). Já a relação de biomassa por volume de meio líquido, denota a relação entre a quantidade de meio líquido disponível ao tratamento e a biomassa envolvida nas biotransformações inerentes ao processo biológico em estudo. E a relação de quantidade de biomassa por quantidade de suporte inerte denota a quantidade de suporte inerte disponível para a imobilização/retenção da biomassa e a biomassa envolvida nas biotransformações inerentes ao processo biológico em estudo.

A partir do Ensaio 3, ao final de cada ensaio foram também retiradas amostras da biomassa para caracterização microbiológica. As amostras foram examinadas em lâminas de vidro cobertas com filme de Ágar a 2 %, por microscopia óptica comum e de contraste de fase por fluorescência, utilizando microscópio Olympus® modelo BX41, com sistema de câmera digital *Optronics* e aquisição de imagens feita pelo software *Image Pro-Plus*® versão 4.5.0.

4.5 Fundamentos teóricos

As eficiências de remoção de matéria orgânica total na forma de DQO (ε_{MOT}) e de remoção de carboidratos totais (ε_{CT}) foram calculadas, respectivamente, pelas Equações (4.6) e (4.7), nas quais, C_{MOTAFL} e C_{CTAFL} representam, respectivamente, concentrações de matéria orgânica total e de carboidratos no afluente, e C_{MOT} e C_{CT} são as concentrações de matéria orgânica total e de carboidratos no efluente.

$$\varepsilon_{MOT}(\%) = \frac{C_{MOTAFL} - C_{MOT}}{C_{MOAFL}}.100 \tag{4.6}$$

$$\varepsilon_{CT}(\%) = \frac{C_{CAFL} - C_{CT}}{C_{CAFL}} \cdot 100 \tag{4.7}$$

As eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO (ε_{MOF}) e de remoção de carboidratos (ε_{CF}), em amostras filtradas, foram calculadas, respectivamente, pelas Equações (4.8) e (4.9), nas quais C_{MOF} e C_{CF} representam respectivamente concentrações de matéria orgânica e de carboidratos em amostras filtradas no efluente.

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

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

As cargas orgânicas volumétricas aplicadas ($COVA_{MO}$ e $COVA_{C}$), definidas como sendo a quantidade de matéria orgânica ou carboidratos aplicadas ao reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator ($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ ou $gCarboidratos.L^{-1}.d^{-1}$), foram calculadas pelas Equações (4.10) e (4.11), de modo que V_A é o volume de água residuária alimentada no ciclo, N é o número de ciclos por dia e V_R é o volume de água residuária no reator.

$$COVA_{MO} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{MOTAFL}}{V_R} \tag{4.10}$$

$$COVA_{C} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{CTAFL}}{V_R} \tag{4.11}$$

As cargas orgânicas aplicadas específicas ($COAE_{MO}$ e $COAE_{C}$), definidas como sendo a quantidade de matéria orgânica ou carboidratos aplicadas ao reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator ($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$ e $gCarboidratos.gSVT^{-1}.d^{-1}$), foram calculadas pelas Equações (4.12) e (4.13).

$$COAE_{MO} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{MOTAFL}}{M_{SVT}} \tag{4.12}$$

$$COAE_{C} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{CTAFL}}{M_{SVT}} \tag{4.13}$$

As cargas orgânicas removidas volumétricas ($CORV_{MOF}$ e $CORV_{CF}$) para amostras filtradas, definidas como sendo a quantidade de matéria orgânica ou de carboidratos removidos pelo reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator ($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$ e $gCarboidratos.gSVT^{-1}.d^{-1}$), foram calculadas pelas Equações (4.14) e (4.15).

$$CORV_{MOF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{MOTAFL} - C_{MOF})}{V_R} \tag{4.14}$$

$$CORV_{CF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{CTAFL} - C_{CF})}{V_R} \tag{4.15}$$

As cargas orgânicas removidas específicas ($CORE_{MO}$ e $CORE_{C}$) para amostras filtradas, definida como sendo a quantidade de matéria orgânica ou carboidratos removidas pelo reator por

unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator (gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}), foram calculadas pelas Equações (4.16) e (4.17).

$$CORE_{MOF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{MOTAFL} - C_{MOF})}{M_{SVT}} \tag{4.16}$$

$$CORE_{CF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{CTAFL} - C_{CF})}{M_{SVT}} \tag{4.17}$$

A produtividade molar volumétrica (PrM), definida pela quantidade de metano produzida por unidade de tempo e por volume de meio líquido no reator (molCH$_4$.m^{-3}.d^{-1}), foi calculada pela Equação (4.18), na qual n_{CH_4} é a quantidade molar de metano produzido por dia.

$$PrM = \frac{n_{CH_4}}{V_R} \tag{4.18}$$

A produtividade molar específica (PrME), definida pela quantidade de metano produzida por unidade de tempo e por massa de sólidos voláteis totais no interior do reator (molCH$_4$.kgSVT^{-1}.d^{-1}), foi calculada pela Equação (4.19).

$$PrME = \frac{n_{CH_4}}{M_{SVT}} \tag{4.19}$$

O rendimento entre metano (molar) produzido e a matéria orgânica (massa) aplicada na forma de DQO (RMCA), definido pela quantidade de metano produzida (em mol) pela quantidade de matéria orgânica aplicada (molCH$_4$.kgDQO^{-1}), foi calculado pela Equação (4.20).

$$RMCA = \frac{n_{CH_4}}{N \cdot V_A \cdot C_{MOTAFL}} \tag{4.20}$$

O rendimento entre metano (molar) produzido e matéria orgânica (massa) removida na forma de DQO (RMCR), definido pela quantidade de metano produzida pela quantidade de matéria orgânica removida (molCH$_4$.kgDQO^{-1}), foi calculado pela Equação (4.21).

$$RMCR = \frac{n_{CH_4}}{N \cdot V_A \cdot (C_{MOTAFL} - C_{MOF})} \tag{4.21}$$

4.6 Modelo cinético para produção de metano

O modelo cinético da rota metabólica a ser utilizado, desenvolvido para reatores anaeróbios operados em batelada sequencial, foi o modelo proposto por Lovato et al. (2016), levando em

consideração a rota de conversão anaeróbia do etanol a acetato descrita por Harper e Pohland (1986). O processo de degradação da matéria orgânica é simplificado em oito etapas (Equações 4.22 a 4.29). Na primeira etapa, a qual inclui hidrólise e acidogênese, os substratos (S) sacarose e lactose são convertidos em ácido acético (HAc), ácido propiônico (HPr), ácido butírico (HBu) e hidrogênio (H_2). Essas reações ocorrem paralelamente. Na acetogênese, os ácidos secundários, ácido propiônico e ácido butírico, e etanol são consumidos de modo a formar ácido acético e hidrogênio. Na metanogênese, tem-se as rotas acetoclásticas e hidrogenotróficas de produção de metano. Em todas as etapas foram consideradas reações de primeira ordem.

Hidrólise e acidogênese:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 5\ H_2O \xrightarrow{k_1} 4\ CH_3COOH + 4\ CO_2 + 8\ H_2 \tag{4.22}$$

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 4\ H_2 \xrightarrow{k_2} 4\ CH_3CH_2COOH + 3\ H_2O \tag{4.23}$$

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

Acetogênese:

$$CH_3CH_2CH_2COOH + 2\ H_2O \xrightarrow{k_4} CH_3CH_2COOH + CO_2 + 3\ H_2 \tag{4.25}$$

$$CH_3CH_2COOH + 2\ H_2O \xrightarrow{k_5} CH_3COOH + CO_2 + 3\ H_2 \tag{4.26}$$

$$CH_3CH_2OH + H_2O \xrightarrow{k_6} CH_3COOH + 2\ H_2 \tag{4.27}$$

Metanogênese:

$$CH_3COOH \xrightarrow{k_7} CH_4 + CO_2 \tag{4.28}$$

$$4\ H_2 + CO_2 \xrightarrow{k_8} CH_4 + 2\ H_2O \tag{4.29}$$

As Equações (4.30) a (4.36) apresentam as equações de velocidade de reação para o consumo de substrato (r_S), formação e consumo de ácido acético (r_{HAc}), ácido propiônico (r_{HPr}), ácido butírico (r_{HBu}) e hidrogênio (r_H), consumo do etanol (r_{EtOH}), e formação de metano (r_M).

$$r_S = -\ (k_{1S} + k_{2S} + k_{3S} + k_{4S}) \cdot C_S = -\ k'_{1S} \cdot C_S \tag{4.30}$$

$$r_{HAc} = k_{1HAc} \cdot C_S + k_{5HAc} \cdot C_{HPr} + k_{6HAc} \cdot C_{EtOH} - k_{7HAc} \cdot C_{HAc} \tag{4.31}$$

$$r_{HPr} = k_{2HPr} \cdot C_S + k_{4HPr} \cdot C_{HBu} - k_{5HPr} \cdot C_{HPr} \tag{4.32}$$

$$r_{HBu} = k_{3HBu} \cdot C_S - k_{4HBu} \cdot C_{HBu} \tag{4.33}$$

$$r_{EtOH} = -k_{6EtOH} \cdot C_{EtOH} \quad (4.34)$$

$$r_H = k_{1H} \cdot C_S - k_{2H} \cdot C_S + k_{3H} \cdot C_S + k_{4H} \cdot C_{HBu} + k_{5H} \cdot C_{HPr} + k_{6H} \cdot C_{EtOH} - k_{8H} \cdot C_H \quad (4.35)$$

$$r_M = k_{7M} \cdot C_{HAc} + k_{8M} \cdot C_H \quad (4.36)$$

As Equações (4.37) a (4.44) apresentam os balanços de massa do reator no modo batelada (F = 0) e batelada alimentada (F ≠ 0) com o modelo cinético (substrato, ácidos orgânicos, etanol, hidrogênio e metano). Essas equações foram utilizadas para determinar os parâmetros cinéticos do modelo. Os índices "AFL" estão relacionados com as concentrações dos compostos no afluente.

$$\frac{dC_S}{dt} = \left(\frac{F}{V}\right)(C_{SAFL} - C_S) + r_S \quad (4.37)$$

$$\frac{dC_{HAc}}{dt} = \left(\frac{F}{V}\right)(C_{HAcAFL} - C_{HAc}) + r_{HAc} \quad (4.38)$$

$$\frac{dC_{HPr}}{dt} = \left(\frac{F}{V}\right)(C_{HPrAFL} - C_{HPr}) + r_{HPr} \quad (4.39)$$

$$\frac{dC_{HBu}}{dt} = \left(\frac{F}{V}\right)(C_{HBuAFL} - C_{HBu}) + r_{HBu} \quad (4.40)$$

$$\frac{dC_{HBu}}{dt} = \left(\frac{F}{V}\right)(C_{EtOHAFL} - C_{EtOH}) + r_{EtOH} \quad (4.41)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \left(\frac{F}{V}\right)(-C_H) + r_H \quad (4.42)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \left(\frac{F}{V}\right)(-C_M) + r_M \quad (4.43)$$

$$\frac{dV}{dt} = F \quad (4.44)$$

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

4.7 Estimativa de energia

A fim de estimar a energia gerada a partir da melhor condição de operação foi realizada uma aproximação do reator para escala plena. Como dado base para a aproximação, foi considerada uma usina de etanol de cana-de-açúcar com produção de etanol de 150.896 $m^3.ano^{-1}$, com geração

de vinhaça de 1.961.648 $m^3.ano^{-1}$ (V_{vp}) e período de safra de 253 dias (t_{safra}), conforme abordado por Albanez et al. (2016a). O método utilizado para a aproximação foi baseado no proposto por Lovato et al. (2018), o qual foi baseado no proposto por Albanez et al. (2016a, 2016b). A concentração da vinhaça ($C_{vinhaça}$) utilizada foi de 25,15 $gDQO.L^{-1}$, média do parâmetro da vinhaça utilizada nos experimentos. Para o soro a concentração (C_{soro}) adotada foi de 70 $gDQO.L^{-1}$.

O primeiro passo foi a estimativa do volume de alimentação diário do reator. A partir do volume diário de vinhaça ($V_{vinhaça}$), foi possível obter a massa de DQO diária proveniente da vinhaça ($M_{vinhaça}$), e considerando a proporção de 75 % de vinhaça e 25 % de soro, em termos de carga de DQO, foi possível calcular a massa de DQO diária de soro necessária como cossubstrato (M_{soro}) e o volume equivalente de soro (V_{soro}), calculados pelas Equações (4.45) a (4.48). Com ambos os valores de massa e de volume foi possível obter a massa total da mistura (M_{TM}), o volume total da mistura (V_{TM}), e, portanto, a concentração da mistura a ser alimentada no reator (C_A), calculados pelas Equações (4.49) a (4.51). O volume afluente por ciclo (V_A), no entanto, foi dado com base no tempo de ciclo do ensaio e, portanto, no número de ciclos (N), conforme Equação (4.52).

$$V_{vinhaça} = \frac{V_{vp}}{t_{safra}} \tag{4.45}$$

$$M_{vinhaça} = V_{vinhaça} \cdot C_{vinhaça} \tag{4.46}$$

$$M_{soro} = \frac{25\% \cdot M_{vinhaça}}{75\%} \tag{4.47}$$

$$V_{soro} = \frac{M_{soro}}{C_{soro}} \tag{4.48}$$

$$M_{TM} = M_{vinhaça} + M_{soro} \tag{4.49}$$

$$V_{TM} = V_{vinhaça} + V_{soro} \tag{4.50}$$

$$C_A = \frac{M_{TM}}{V_{TM}} \tag{4.51}$$

$$V_A = \frac{V_{TM}}{N} \tag{4.52}$$

O segundo passo foi a determinação do volume de meio reacional do reator, ou volume de meio líquido (V_R). Caso a concentração da mistura afluente em escala plena fosse igual à concentração afluente da mistura em escala de bancada, uma simples extrapolação dos volumes,

tendo por base o volume afluente por ciclo em escala plena e as medidas dos volumes do reator de bancada, resultaria nos volumes reais. No entanto, enquanto que no reator em escala de bancada a concentração da mistura afluente era ajustada por diluição em água de torneira para manutenção da concentração afluente desejada (C_{MOTAFL}), o mesmo processo em escala plena demandaria de um grande volume de água, tornando inviável a equalização dessas concentrações. A partir de então, a diluição da concentração afluente da mistura em escala plena (C_A) foi realizada com o volume residual do reator (V_{RES}), o qual apresenta concentração igual à do efluente ($C_{RES} = C_{MOT}$). Para manter as mesmas condições foi necessário, então, que, considerando mistura perfeita, a concentração após diluição em escala plena seja igual à concentração após diluição em escala de bancada. Deste modo, as concentrações iniciais no ciclo seriam as mesmas. Para determinar essa concentração (C_R) foi realizado o balanço de massa descrito nas Equações (4.53) e (4.54), nas quais são utilizados os dados do ensaio com melhores resultados.

$$C_R V'_R = C_{MOTAFL} V'_A + C_{MOT} V'_{RES} \tag{4.53}$$

$$C_R = \frac{C_{MOTAFL} V'_A + C_{MOT} V'_{RES}}{V'_R} \tag{4.54}$$

Logo, utilizando o valor de C_R, o mesmo balanço de massa é realizado para o reator em escala plena, insolando-se, porém, V_R, conformes Equações (4.55) e (4.56).

$$C_R V_R = C_A V_A + C_{RES}(V_R - V_A) \tag{4.55}$$

$$V_R = \frac{C_A V_A + C_{RES}(V_R - V_A)}{C_R} \tag{4.56}$$

A partir de então, o último passo foi obter o volume residual, o volume de biomassa e meio suporte (V_{B+S}) e o volume total do reator (V_T), calculados pelas Equações (4.57) a (4.59).

$$V_{RES} = V_R - V_A \tag{4.57}$$

$$V_{B+S} = V_R \cdot \frac{V_{B+S}}{V_R} \tag{4.58}$$

$$V_T = V_A + V_{RES} + V_{B+S} \tag{4.59}$$

A produção de metano foi calculada pela Equação (4.60) e a potência, ou energia por dia, gerada calculada pela Equação (4.61). Para a estimativa de potência foi considerada uma entalpia de combustão do metano ($\Delta H_{C\text{-}CH4}$) de 802,6 kJ.mol^{-1} (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

$$Prod_{CH_4} = PrM \cdot V_R \tag{4.60}$$

$$Pot_{CH_4} = Prod_{CH_4} \cdot \Delta H_{C-CH4} \quad (4.61)$$

4.8 Procedimento experimental da operação do reator

A operação do reator foi realizada da seguinte forma: no primeiro ciclo foram alimentados 3,0 L de meio ao sistema (1,5 L no reator e 1,5 L no reservatório) em 20 min, sendo que o reator foi previamente preparado com o suporte inerte e biomassa (inóculo). Após o término da alimentação, a vazão de recirculação (20 $L.h^{-1}$ – velocidade de recirculação de 0,2 $cm.s^{-1}$) foi ligada. Ao final do ciclo a recirculação foi desligada e foram descarregados 1,0 L de meio em 10 min, sendo que 2,0 L de volume residual foram mantidos no sistema (1,5 L no reator e 0,5 L no reservatório). Logo após essa descarga, um novo ciclo teve início, com a alimentação de 1,0 L de meio com vazão constante, mas em tempos de enchimento diferentes em função da condição experimental, além da recirculação da fase liquida. Ao término do ciclo, a recirculação foi interrompida e, em seguida, iniciou-se a descarga em 10 min e, assim, o ciclo foi repetido, caracterizando as bateladas ou as bateladas alimentadas sequenciais.

Uma vez que foi atingido estabilidade nas condições experimentais, ou seja, as variáveis monitoradas apresentaram valores aproximadamente constantes, foram obtidos os perfis ao longo do ciclo de operação de algumas das variáveis monitoradas. Nestes perfis foram retiradas amostras ao longo do tempo de operação de um ciclo. As variáveis de interesse foram: concentrações de matéria orgânica na forma filtrada, de ácidos voláteis totais e alcalinidade à bicarbonato, de metabólitos intermediários (etanol, ácidos acético, propiônico e butírico), de biogás (composição e produção), além do pH. Desta forma, é possível obter uma melhor compreensão das rotas metabólicas ao longo de um ciclo. As amostras retiradas para obtenção dos perfis foram colhidas em intervalos de tempo, ao longo do ciclo, de 30 a 60 min. O volume total retirado nas amostragens foi de no máximo 300 mL, ou seja, inferior ou igual a 10% do volume de meio reacional do sistema.

Ao final de cada ensaio foram retiradas do reator amostras de biomassa para exame microbiológico.

Os resultados experimentais, obtidos no monitoramento do sistema e nos perfis ao longo de um ciclo, em cada condição operacional, foram analisados considerando-se a influência das variáveis estudadas sobre a estabilidade e o desempenho do processo.

O AnSBBR foi operado em nove ensaios (Tabela 4.2), nos quais a composição da água

residuária foi de 75% de vinhaça e 25% de soro, em termos de carga de DQO. No Ensaio 1 o AnSBBR foi operado em batelada (B) e nos demais ensaios em batelada alimentada (BA). Os ensaios foram realizados utilizando-se diferentes concentrações de afluente (C_{MOTAFL}) definidas em função da carga orgânica volumétrica aplicada (COVA), de 5 a 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, e do tempo de ciclo, de 8, 6 ou 4 horas (3, 4 ou 6 ciclos diários).

Tabela 4.2 – Condições experimentais impostas ao AnSBBR

Ensaios	Operação	C_{MOTAFL} ($mgDQO.L^{-1}$)	t_C (h)	t_F (min)	COVA ($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	T (°C)	Período (dias)
1	B	5000	8,0	10	5,0	30	19
2	BA	5000	8,0	240	5,0	30	20
3	BA	3750	6,0	180	5,0	30	21
4	BA	2500	4,0	120	5,0	30	21
5	BA	7500	8,0	240	7,5	30	19
6	BA	10000	8,0	240	10,0	30	23
7	BA	15000	8,0	240	15,0	30	20
8	BA	15000	8,0	240	15,0	25	25
9	BA	15000	8,0	240	15,0	35	18

B = Batelada; BA = Batelada alimentada

Na operação em batelada, o tempo de alimentação (t_F) foi de 10 minutos, enquanto que nas condições de operação em batelada alimentada foi de 50% do tempo de ciclo (t_C), ou seja, em 50% do tempo total de ciclo o sistema funcionou em batelada alimentada (reação e alimentação) e nos 50% restantes em batelada (reação sem alimentação). A proporção de 50% do tempo de ciclo, para definição do tempo de alimentação foi determinada com base em estudos anteriores que analisaram esse aspecto (NOVAES et al., 2010; LOVATO et al., 2012).

Nos dois primeiros ensaios a estratégia de alimentação foi variada, mantendo-se uma carga orgânica de 5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ com tempo de ciclo de 8 horas. As condições iniciais de carga orgânica e tempo de ciclo impostas foram determinadas com base em estudos anteriores utilizando AnSBBR para tratar vinhaça ou soro com o intuito da produção de metano (ALBANEZ et al., 2016a; LOVATO et al., 2017). Nos Ensaios 3 e 4, o tempo de ciclo foi diminuído para 6 e 4 horas, respectivamente, assim como a concentração afluente, mantendo-se, porém, a carga orgânica. Nos Ensaios 5, 6 e 7, a carga orgânica foi aumentada, respectivamente, para 7,5, 10,0 e 15,0 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, mantendo-se o tempo de ciclo com os melhores resultados das etapas de operação em batelada

alimentada anteriores. A concentração afluente foi variada em função da carga orgânica e do tempo de ciclo estabelecidos. Nos Ensaios 8 e 9, a temperatura foi modificada para valores inferior e seuperior, respectivamente, para 25 e 35 °C, mantendo-se a concentração afluente e o tempo de ciclo com os melhores resultados nas etapas de operação em batelada alimentada anteriores.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção inicialmente são apresentados os dados de monitoramento da estabilidade e do desempenho do reator obtidos ao longo da operação de cada ensaio. As análises referentes aos aspectos de adequação ambiental e recuperação de energia, na forma de metano, se encontram intercaladas entre os resultados das condições de acordo com os objetivos propostos.

Precedente aos resultados, alguns pontos valem ser ressaltados. A diferença entre os parâmetros afluente, relatados nas tabelas dos resumos dos ensaios, e os valores desses parâmetros nos pontos iniciais dos perfis deve-se à diluição do substrato alimentado no volume residual do reator, uma vez que o reator utilizado operou com volume residual de 2 L (equivalente a 2/3 do volume total de meio líquido no reator) e 1 L de volume carregado/descarregado. Outro aspecto, também relacionado ao volume residual, vem a ser que apesar dos volumes residuais descritos nos resumos, em alguns ensaios, serem diferentes de 2 L, este mesmo valor foi utilizado para base de cálculo dos outros parâmetros relacionados ao volume reacional, ou volume de meio do reator. A atribuição do valor inicial de volume residual para base de cálculo foi feita a fim de evitar interferências desse aspecto nas análises elencadas pelos objetivos.

O reator foi operado por um total de 186 dias, não contabilizando uma pequena etapa de adaptação de 9 dias. Nesta etapa, foi dado a partida, sendo o reator submetido a um aumento gradativo de carga orgânica volumétrica para a adaptação do inóculo. A água residuária alimentada foi de 75% vinhaça e 25% soro, sendo suplementado bicarbonato de sódio a uma relação de 1 $gNaHCO_3.gDQO^{-1}$. A carga aplicada inicialmente foi de 1 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, aumentada gradativamente até 5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ durante um período de 9 dias, dando início assim ao Ensaio 1. A adaptação da biomassa às condições impostas foi confirmada pelos resultados iniciais apresentados no primeiro ensaio. Deste modo, desconsiderando o período de adaptação da biomassa e considerando 9 ensaios, cada ensaio teve uma duração média de 20 dias, cujos resultados são apresentados na sequência.

5.1 Ensaio 1 (5000 $mgDQO.L^{-1}$; 8h; Batelada; 30 ºC)

O Ensaio 1 foi a único operado somente em batelada, tendo sido ainda aquele com maior variação da relação de bicarbonato de sódio por DQO afluente. Essa variação se deu pela busca de

condições operacionais com menor uso de alcalinizante, sem alteração da estabilidade e desempenho do sistema. Em função desse ajuste, as médias apresentadas dos dados de estabilidade (pH, alcalinidade e ácidos) no resumo do Ensaio 1 (Tabela 5.1) consideram apenas os dados coletados para a relação de 0,25 $gNaHCO_3.gDQO^{-1}$. A utilização de todos os dados desses parâmetros, os quais são apresentados graficamente quando em comparação com outras condições, não representaria a estabilidade do sistema, elevando os valores de desvio padrão, e afastando os valores médios desses parâmetros daqueles observados no perfil.

O Ensaio 1 (Tabela 5.1) teve duração de 19 dias, e não apresentou indícios de instabilidade. A COVA efetiva foi de 5,13 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, sendo dessa removidos 4,72 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$. A condição apresentou eficiência média de remoção de matéria orgânica de 92,2 e 93,0%, considerando amostras efluentes não filtradas e filtradas, respectivamente, e de 97,5 e 97,8% no mesmo quesito para carboidratos. O pH afluente foi de 7,3 aumentando durante o processo para 8,0, no efluente, se mantendo dessa forma sob a faixa ideal para a produção de metano, visto que segundo Speece (1996), microrganismos metanogênicos operam idealmente sob uma faixa 6,5-8,2. Da mesma forma houve aumento da alcalinidade a bicarbonato de 165 para 1698 $mgCaCO_3.L^{-1}$ e redução dos ácidos de 936 para 58 $mgHac.L^{-1}$, indicando, portanto, o bom funcionamento do processo, uma vez que a conversão de ácidos a metano, pela rota acetoclástica, tende a gerar também bicarbonato, conforme indicado por Harper e Pohland (1986). A composição de metano do biogás foi de 77,9%, com produtividade molar de metano de 49,9 $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$ e rendimento de metano por matéria orgânica removida de 10,56 $mmolCH_4.DQO^{-1}$.

Tabela 5.1 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 1 (continua)

Parâmetro		Afluente				Efluente			
C_{MOT}	($mgDQO.L^{-1}$)	5043	±	399	(14)	398	±	62	(14)
C_{MOF}	($mgDQO.L^{-1}$)	—		—		355	±	49	(14)
ε_{MOT}	(%)	—		—		92,2	±	1,0	(14)
ε_{MOF}	(%)	—		—		93,0	±	0,9	(14)
C_{CT}	($mgCarboidrato.L^{-1}$)	1418	±	146	(14)	35	±	5,0	(14)
C_{CF}	($mgCarboidrato.L^{-1}$)	—		—		32	±	4,1	(14)
ε_{CT}	(%)	—		—		97,5	±	0,3	(14)
ε_{CF}	(%)	—		—		97,8	±	0,3	(14)
pH		7,3	±	0,2	(5)	8,0	±	0,2	(5)
AP	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	414	±	34	(5)	1353	±	65	(5)
AI	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	416	±	46	(5)	386	±	35	(5)
AT	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	830	±	67	(5)	1739	±	71	(5)
AVT	($mgHAc.L^{-1}$)	936	±	41	(5)	58	±	18	(5)

Tabela 5.1 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 1 (continuação)

Parâmetro		Afluente				Efluente			
AB	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	165	±	57	(5)	1698	±	67	(5)
ST	($mg.L^{-1}$)	7139	±	1192	(5)	4889	±	904	(5)
SVT	($mg.L^{-1}$)	3776	±	194	(5)	1681	±	262	(5)
SST	($mg.L^{-1}$)	214	±	77	(5)	127	±	69	(5)
SSV	($mg.L^{-1}$)	157	±	71	(5)	82	±	62	(5)
M_{SVT}	(g)	96,2		—		—		—	
C_X	($g.L^{-1}$)	31,8		—		—		—	
C_X'	($g.suporte^{-1}$)	2,42		—		—		—	
$COVA_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	5,13		—		—		—	
$COVR_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	—		—		4,72		—	
$COEA_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,16		—		—		—	
$COER_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		0,15		—	
$COVA_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	1,44		—		—		—	
$COVR_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	—		—		1,41		—	
$COEA_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,05		—		—		—	
$COER_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		0,04		—	
V_G	($CNTP\text{-}mL.ciclo^{-1}$)	—		—		1440	±	68	(7)
V_{CH4}	($CNTP\text{-}mLCH_4.ciclo^{-1}$)	—		—		1128	±	61	(5)
n_{CH4}	($molCH_4.d^{-1}$)	—		—		0,15		—	
X_{CH4}	(%)	—		—		77,9	±	0,23	(5)
PrM	($molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$)	—		—		49,9		—	
PrME	($molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		1,57		—	
PrV	($CNTP\text{-}mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$)	—		—		1118		—	
PrVE	($CNTP\text{-}mLCH_4.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		35,2		—	
$RMCA_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	—		—		9,73		—	
$RMCR_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	—		—		10,56		—	
V_A	(mL)	1026	±	109	(14)	—		—	
V_{RES}	(mL)	2000		—		—		—	

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão

5.1.1 Perfis do Ensaio 1

Nos perfis de matéria orgânica e carboidratos (Figura 5.1), é possível notar que na primeira hora de ciclo, já há um consumo da maior parte dos carboidratos. No entanto, a redução de DQO apesar de ser alta, não acompanha a redução de carboidratos, o que ocorre devido à formação de ácidos durante o processo, os quais também contribuem para a medida de DQO. E por se tratar de uma batelada, o sistema apresenta maiores valores de concentração de DQO e carboidratos ao início do ciclo, 1837 $mgDQO.L^{-1}$ e 414 $mgCarboidratos.L^{-1}$, sendo posteriormente reduzidos para 388 $mgDQO.L^{-1}$ e 21 $mgCarboidratos.L^{-1}$ ao final do ciclo.

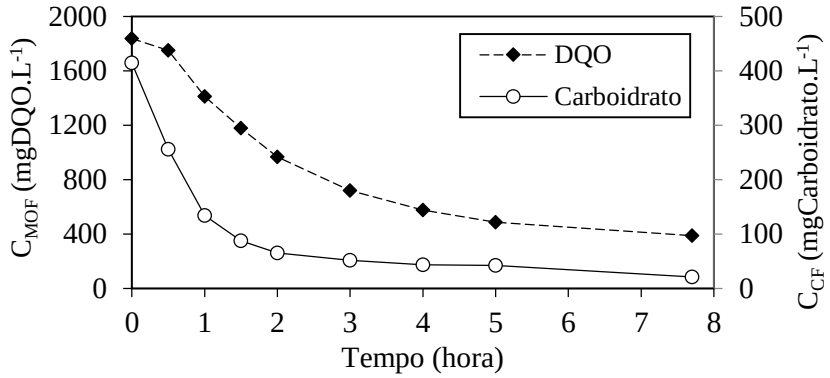

Figura 5.1 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 1

No ponto de 1 hora de perfil é registrado o pico na concentração de ácidos no sistema (Figura 5.2). Consequentemente neste mesmo ponto, registra-se o menor valor de pH e, também, um baixo nível de alcalinidade a bicarbonato, o que ocorre devido à maior demanda de bicarbonato para neutralização desses ácidos. Conforme ocorrem reações, tais como a formação de ácido acético a partir do ácido propiônico e há a conversão de ácido acético a metano, há também a formação de bicarbonato, o que faz com que a alcalinidade no meio comece a subir. No perfil o pH variou de 7 a 7,8; a alcalinidade a bicarbonato de 1118 a 1681 mg$CaCO_3$.L^{-1}; e os ácidos de 607 a 42 mgHac.L^{-1}, considerando valores máximos e mínimos.

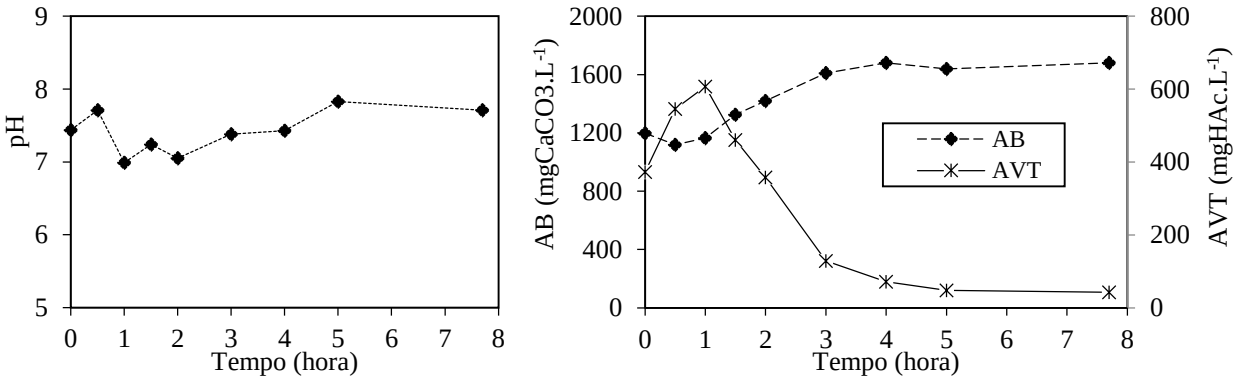

Figura 5.2 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 1

Observando os compostos intermediários (Figura 5.3), nota-se o rápido consumo do etanol advindo da vinhaça, assim como a geração de ácidos orgânicos (acético, propiônico e butírico) ao longo do ciclo. Predominantemente ácido acético e propiônico. Os picos de concentrações dos ácidos acético, propiônico e butírico são de 195, 166 e 75 mg.L^{-1}, com concentrações finais de 99,

77 e 32 mg.L^{-1}, respectivamente. Destaca-se que não foram encontradas concentrações de ácido valérico. No entanto, esses ácidos não são inteiramente consumidos, demonstrando possibilidade de melhoria do sistema.

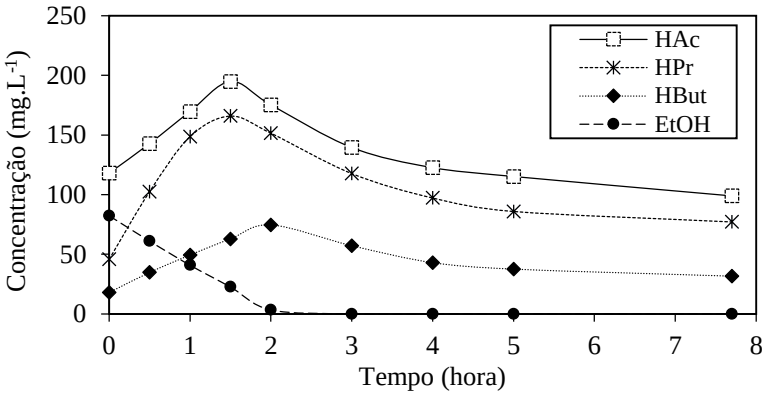

Figura 5.3 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 1

A produção de biogás ocorreu majoritariamente na primeira metade do ciclo (Figura 5.4), tendo alcançado uma média de 1440 mL. Vale ressaltar que os desvios padrões observados no volume de biogás são referentes aos valores coletados ao longo do ensaio, uma vez que o volume foi sempre coletado em forma de perfil. De modo análogo, a composição do biogás (Figura 5.5), é definida na primeira metade do ciclo alcançando uma porcentagem de 78% de metano ao final deste.

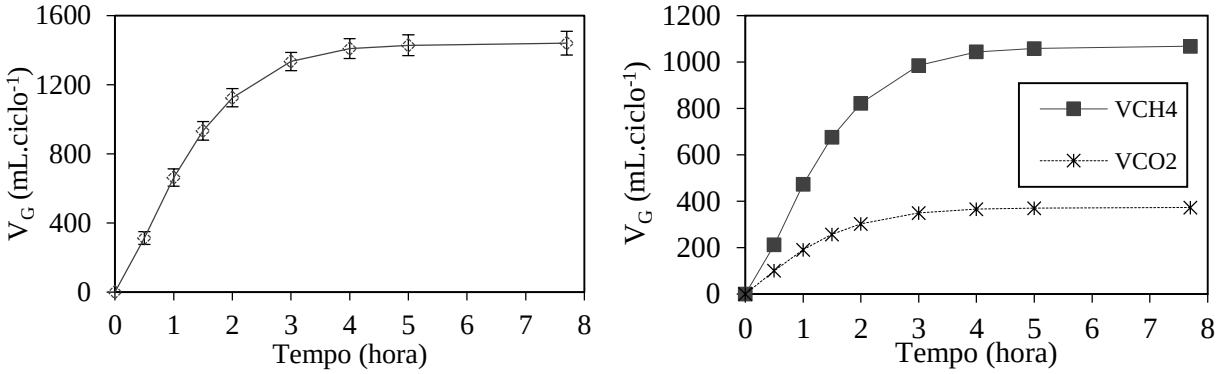

Figura 5.4 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 1

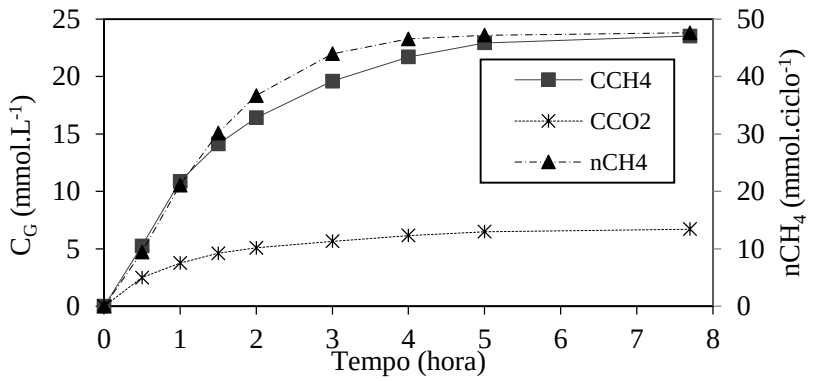

Figura 5.5 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 1

5.2 Ensaio 2 (5000 mgDQO.L^{-1}; 8h; Batelada Alimentada; 30 ºC)

O Ensaio 2 (Tabela 5.2) foi operado em batelada alimentada e teve duração de 20 dias, sendo a suplementação de bicarbonato em sua maior parte de 0,1 $gNaHCO_3.gDQO^{-1}$. Em função disso, diferente do Ensaio 1, nesta condição foi utilizado um número maior de dados no cálculo da média de dados de monitoramento da estabilidade.

Tabela 5.2 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 2 (continua)

Parâmetro		Afluente				Efluente			
C_{MOT}	(mgDQO.L^{-1})	5090	±	262	(14)	460	±	29	(14)
C_{MOF}	(mgDQO.L^{-1})	—		—		381	±	23	(14)
ε_{MOT}	(%)	—		—		90,9	±	0,6	(14)
ε_{MOF}	(%)	—		—		92,5	±	0,5	(14)
C_{CT}	(mgCarboidrato.L^{-1})	1430	±	137	(14)	48	±	6,0	(14)
C_{CF}	(mgCarboidrato.L^{-1})	—		—		41	±	3,5	(14)
ε_{CT}	(%)	—		—		96,6	±	0,3	(14)
ε_{CF}	(%)	—		—		97,1	±	0,2	(14)
pH		6,3	±	0,2	(12)	7,8	±	0,2	(12)
AP	(mg$CaCO_3$.L^{-1})	78	±	25	(12)	878	±	44	(12)
AI	(mg$CaCO_3$.L^{-1})	338	±	34	(12)	266	±	27	(12)
AT	(mg$CaCO_3$.L^{-1})	416	±	26	(12)	1144	±	35	(12)
AVT	(mgHAc.L^{-1})	877	±	86	(12)	72	±	21	(12)
AB	(mg$CaCO_3$.L^{-1})	0	±	0	(12)	1093	±	36	(12)
ST	(mg.L^{-1})	5986	±	1430	(5)	2934	±	386	(5)
SVT	(mg.L^{-1})	4028	±	979	(5)	1495	±	228	(5)
SST	(mg.L^{-1})	423	±	146	(5)	103	±	49	(5)
SSV	(mg.L^{-1})	366	±	180	(5)	57	±	17	(5)
M_{SVT}	(g)	96,2		—		—		—	
C_X	(g.L^{-1})	31,9		—		—		—	
C_X'	(g.suporte^{-1})	2,42		—		—		—	

Tabela 5.2 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 2 (continuação)

Parâmetro		Afluente		Efluente	
$COVA_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	5,15	—	—	—
$COVR_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	—	—	4,69	—
$COEA_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,16	—	—	—
$COER_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—	—	0,15	—
$COVA_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	1,45	—	—	—
$COVR_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	—	—	1,40	—
$COEA_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,05	—	—	—
$COER_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—	—	0,04	—
V_G	($CNTP\text{-}mL.ciclo^{-1}$)	—	—	1386 ± 128	(7)
V_{CH4}	($CNTP\text{-}mLCH_4.ciclo^{-1}$)	—	—	1112 ± 102	(7)
n_{CH4}	($molCH_4.d^{-1}$)	—	—	0,15	—
X_{CH4}	(%)	—	—	80,2 ± 0,32	(7)
PrM	($molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$)	—	—	49,3	—
PrME	($molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1}$)	—	—	1,55	—
PrV	($CNTP\text{-}mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$)	—	—	1106	—
PrVE	($CNTP\text{-}mLCH_4.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—	—	34,7	—
$RMCA_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	—	—	9,57	—
$RMCR_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	—	—	10,52	—
V_A	(mL)	1019 ± 73	(15)	—	—
V_{RES}	(mL)	2000	—	—	—

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão

O reator foi operado a uma COVA efetiva de 5,15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, sendo desta removidos 4,69 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$. A condição apresentou eficiência média de remoção de DQO de 90,9 e 92,5%, considerando amostras não filtradas e filtradas, respectivamente, e de 96,6 e 97,1% no mesmo quesito para carboidratos. Em função da menor relação de bicarbonato por matéria orgânica utilizada, o pH afluente ao reator foi menor se comparado o ensaio anterior, tal que o mesmo vale para a alcalinidade a bicarbonato. O pH afluente foi de 6,3, sendo aumentado durante o ciclo a 7,8. A alcalinidade a bicarbonato afluente foi nula, aumentada a 1093 $mgCaCO_3.L^{-1}$. Os ácidos tiveram redução de 877 para 72 $mgHac.L^{-1}$. A composição de metano no biogás foi de 80,2%, com produtividade molar de metano de 49,3 $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$ e rendimento de metano por matéria orgânica removida de 10,52 $mmolCH_4.DQO^{-1}$.

5.2.1 Perfis do Ensaio 2

Nos perfis de DQO e carboidratos (Figura 5.6), nota-se, no caso da DQO, que há aumento do parâmetro até o ponto de 4 horas, correspondente ao tempo em que o reator é alimentado, sendo

posteriormente apenas reduzido. A DQO apresentou valor máximo no ponto de 2 horas, 618 mgDQO.L^{-1}, e mínimo ao final do ciclo de 375 mgDQO.L^{-1}. No caso dos carboidratos, o pico foi de 77 mgCarboidrato.L^{-1} também em 2 horas de ciclo, sendo reduzido a 47 mgCarboidrato.L^{-1} ao final do ciclo.

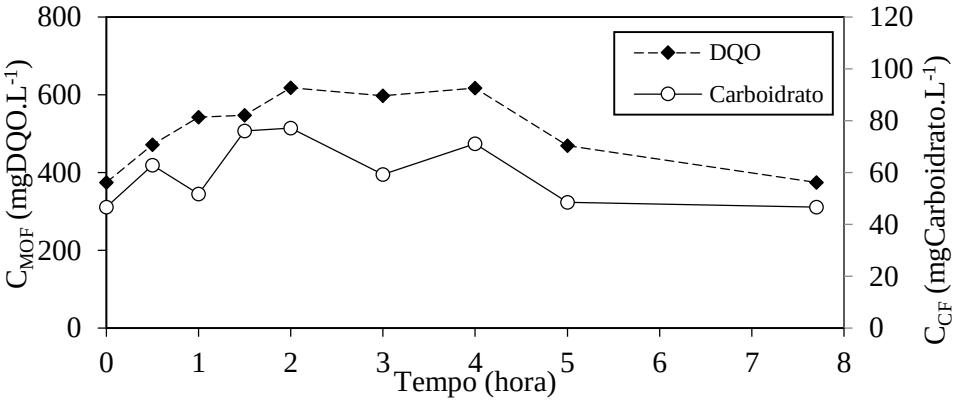

Figura 5.6 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 2

O pH durante o ciclo apresentou variação entre 7,6 e 8,0 (Figura 5.7), tal que o decaimento do mesmo ocorre durante a primeira hora de alimentação, porém apresentou tendência de subir no restante da alimentação, retornando a seu valor inicial após o termino da mesma. A alcalinidade a bicarbonato não apresentou grande variação, entre 1046 a 1156 mg$CaCO_3$.L^{-1}, e os ácidos apresentam variação de 45 a 106 mgHac.L^{-1}.

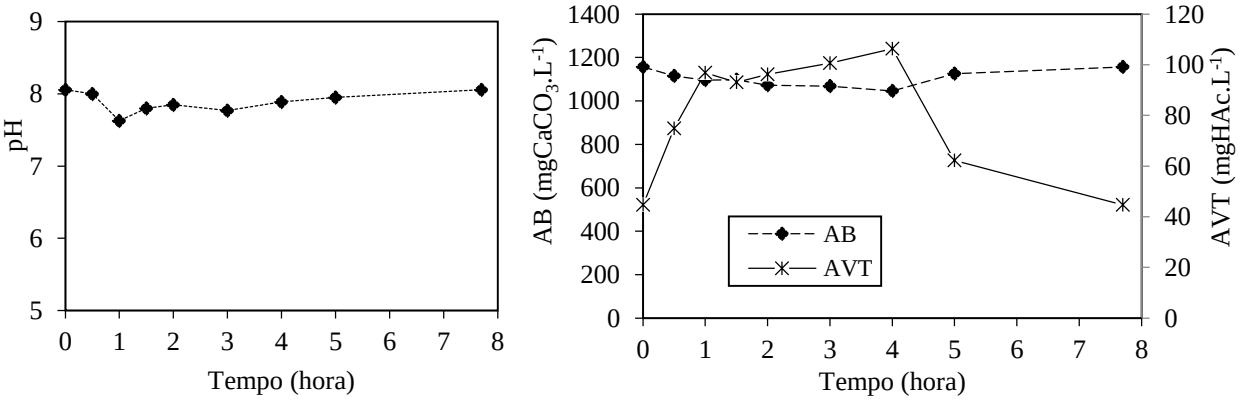

Figura 5.7 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 2

Durante o tempo de ciclo o etanol alimentado foi inteiramente consumido (Figura 5.8). O mesmo padrão não foi observado para os ácidos acético, propiônico e butírico, tal que o montante

da quantidade alimentada e gerada atingiu picos de 101, 74 e 54 mg.L^{-1}, respectivamente, e ao final do ciclo valores de 57, 19 e 11 mg.L^{-1}.

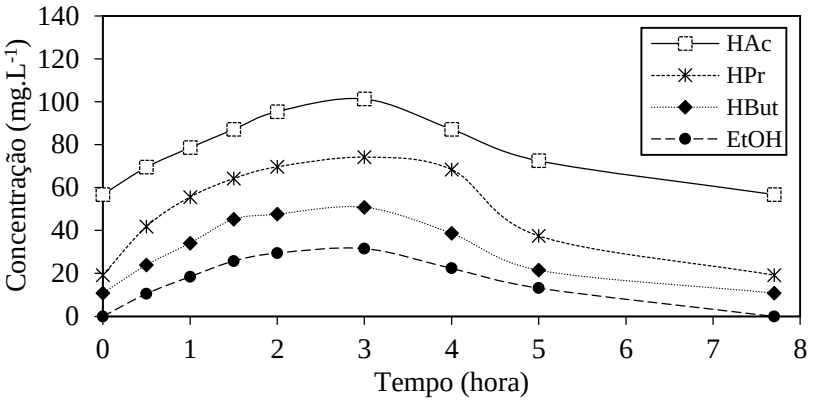

Figura 5.8 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 2

A produção de biogás ocorreu ao longo do ciclo (Figura 5.9) se intensificando entre os períodos de 2 a 4 horas de ciclo, alcançando ao final uma média de 1386 mL. O sistema gerou biogás com concentrações maiores de metano por todo o ciclo (Figura 5.10), alcançando valores de 25,13 mmolCH_4.L^{-1} e 6,11 mmolCO_2.L^{-1}, representando 80% de metano no biogás.

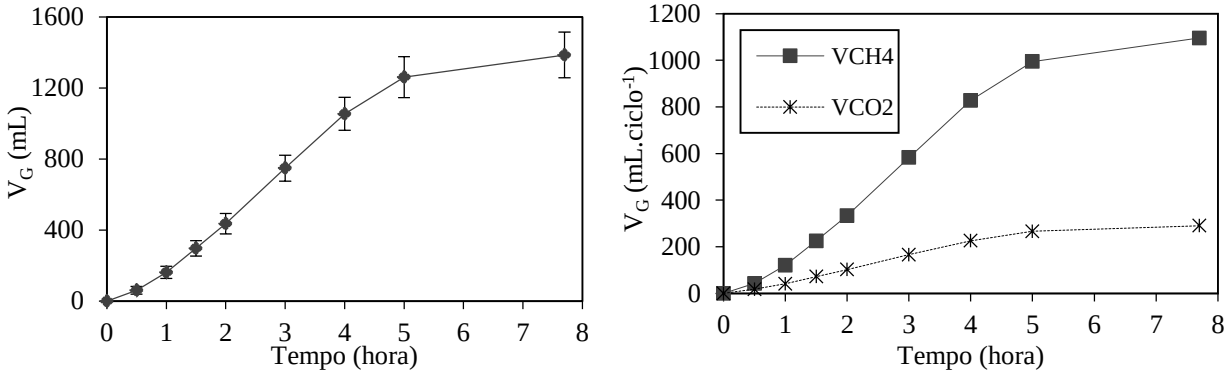

Figura 5.9 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 2

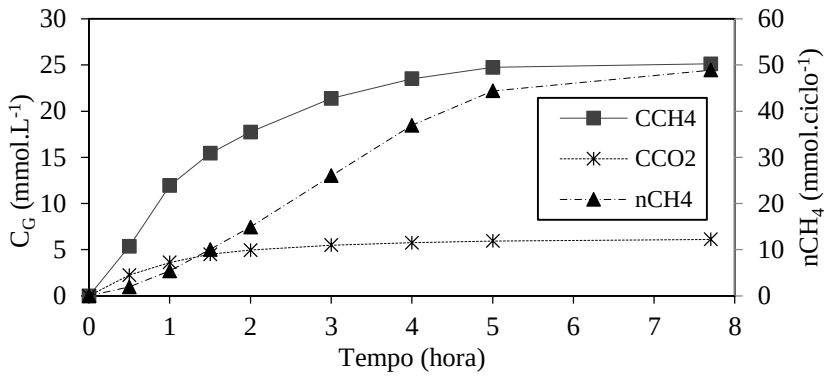

Figura 5.10 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 2

5.3 Análise da estratégia de alimentação (Ensaio 1 e 2)

Os dois ensaios (1 e 2) foram operados a uma mesma carga de 5 gDQO.L^{-1}.d^{-1}, alternando-se o tempo de alimentação (10 min e 240 min), e, portanto, a estratégia de alimentação (batelada e batelada alimentada/batelada). Os Ensaios 1 e 2 apresentaram concentrações de DQO efluente similares. O Ensaio 1 apresentou eficiência de remoção de 93,0%, considerando amostras filtradas e o Ensaio 2 apresentou eficiência de 92,5%. A eficiência de remoção de DQO demonstrou estabilidade ao longo dos dois ensaios (Figura 5.11). O mesmo padrão foi observado para a remoção de carboidratos (Figura 5.12) tal que as eficiências de remoção foram de 97,8 e 97,1% para os Ensaios 1 e 2, respectivamente, considerando amostras filtradas.

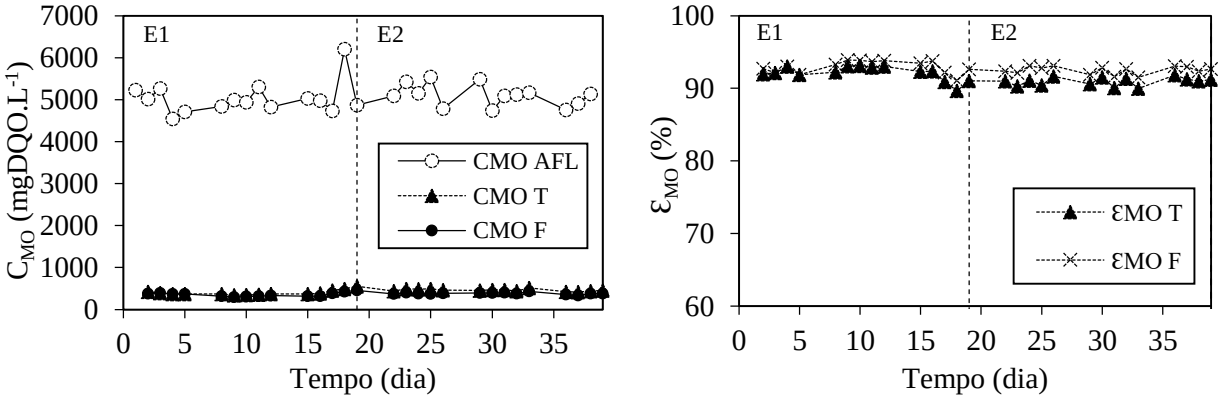

Figura 5.11 – Monitoramento das concentrações de DQO dos Ensaios 1 e 2 e respectivas eficiências de remoção

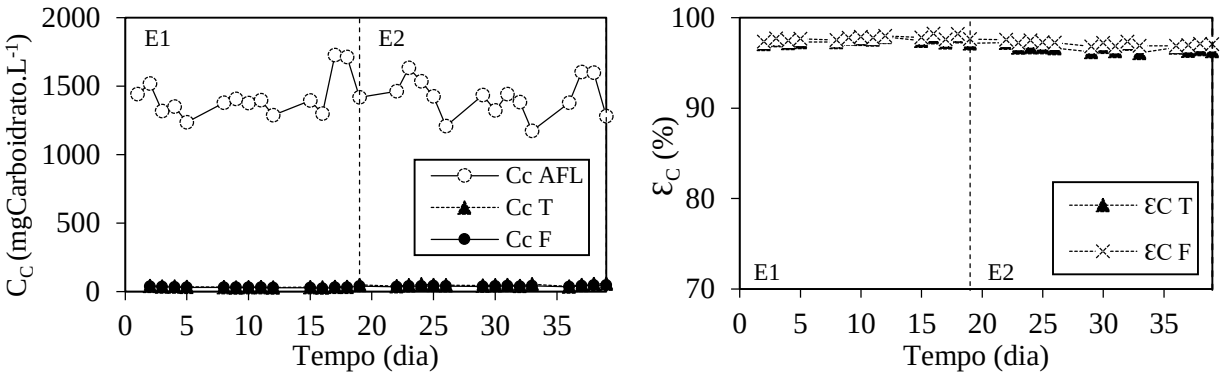

Figura 5.12 – Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 1 e 2 e respectivas eficiências de remoção

A variação do pH afluente durante os Ensaios 1 e 2 se deu pela adequação da relação $NaHCO_3$/DQO, não afetando, porém, o pH efluente, o qual se manteve próximo a 8 em ambos os ensaios. A redução da relação reduziu a alcalinidade a bicarbonato afluente e, por consequência, também a efluente, mas não a ponto de desestabilizar o sistema. Este aspecto foi confirmado pela remoção de ácidos do sistema, tanto para o Ensaio 1 quanto para o 2, e pela manutenção da alcalinidade no efluente, mesmo após mais uma redução da relação. Ressalta-se que ausência do valor de alcalinidade a bicarbonato afluente se dá pela presença de ácidos da vinhaça, os quais são em parte neutralizados pelo bicarbonato suplementado. O valor de pH do Ensaio 2 foi menor em 0,2 ao valor do Ensaio 1 e os ácidos no efluente foram maiores no Ensaio 2. Tais fatos podem ser atribuídos à menor quantidade utilizada de bicarbonato. Apesar disso a alteração da estratégia de alimentação não acarretou na instabilidade do sistema (Figuras 5.13 e 5.14).

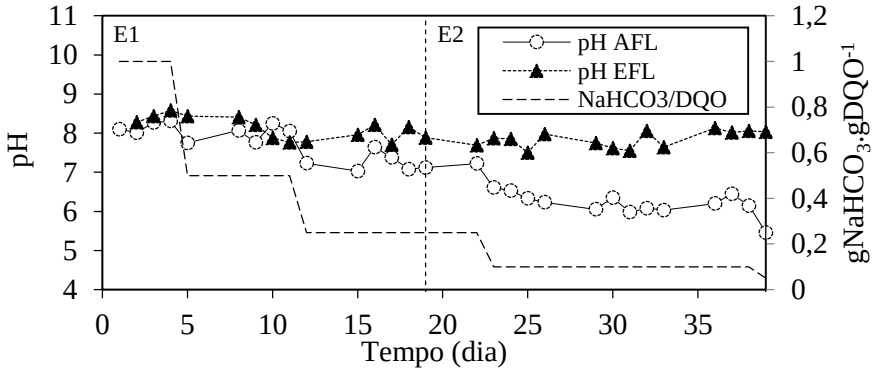

Figura 5.13 – Monitoramento do pH e da relação $NaHCO_3$/DQO dos Ensaios 1 e 2

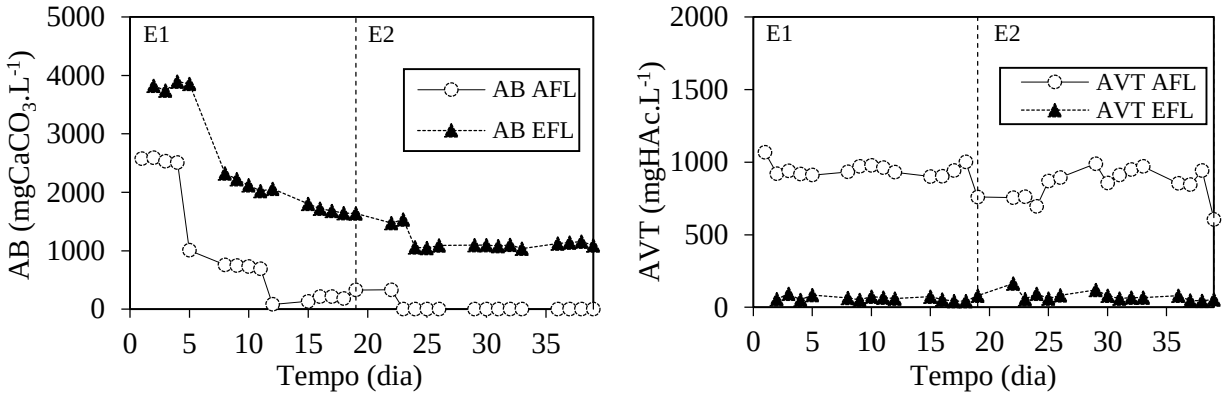

Figura 5.14 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato e dos ácidos voláteis totais dos Ensaios 1 e 2

O aumento do tempo de alimentação resultou na diminuição dos ácidos intermediários no efluente (Figura 5.15), tal que o mesmo aspecto vale para o pico desses ácidos durante o ciclo. Este fator torna-se importante uma vez que as altas concentrações desses ácidos poderiam inibir os microrganismos metanogênicos. Sobretudo, a mudança de estratégia de alimentação resultou também na diminuição da proporção de ácido propiônico por ácido acético, de 0,78 para 0,33, parâmetro apontado por alguns autores como um bom indicativo de distúrbios no processo (HILL; COBB; BOLTE, 1987; MARCHAIM; KRAUSE, 1993). Hill, Cobb e Bolte (1987), por exemplo, propuseram proporções acima de 1,4 ou concentrações de ácido acético acima de 800 $mg.L^{-1}$ como indicativos de falha no processo. Ahring, Sandberg e Angelidaki (1995), por outro lado, relataram que concentrações individuais de ácidos até 50 $mmol.L^{-1}$ não inibiram o processo, no entanto propôs as variações desses ácidos como indicativos de falhas, e não as concentrações em si.

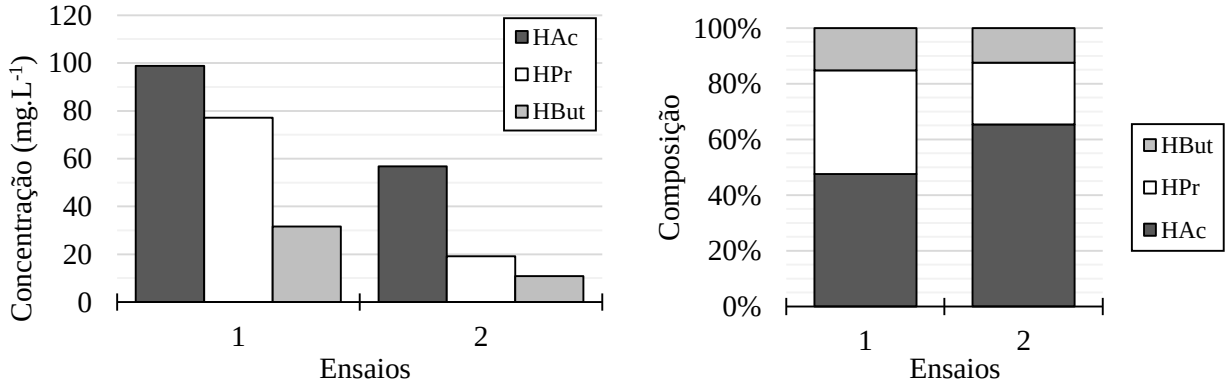

Figura 5.15 – Ácidos intermediários nos efluentes dos Ensaios 1 e 2

Observando as médias das análises de sólidos de ambas os ensaios (Tabela 5.3), nota-se que a quantidade média efluente de sólidos suspensos voláteis do reator foi menor que a afluente indicando, portanto, que não houve condições agravantes para a biomassa, tal que resultasse no desprendimento e carreamento da mesma. Deste modo a alteração da estratégia não demonstrou instabilidade por este parâmetro.

Tabela 5.3 – Sólidos dos Ensaios 1 e 2

Parâmetro	E1		E2	
($mg.L^{-1}$)	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
ST	7139	4889	5986	2934
SVT	3776	1681	4028	1495
SST	214	127	423	103
SSV	157	82	366	57

Os dois tempos de alimentação operados apresentaram indicadores de desempenho de produção de biogás similares. Apesar da pior composição de metano no biogás do Ensaio 1, o mesmo apresentou melhor remoção de DQO, tal que, aliado ao melhor rendimento de conversão de matéria orgânica a metano, acarretou em uma maior produtividade do mesmo. Desse modo, o Ensaio 1 apresentou uma melhor média de produção diária de metano, 3384 CNTP-$mLCH_4.d^{-1}$ contra 3336 CNTP-$mLCH_4.d^{-1}$ do Ensaio 2 (Figura 5.16).

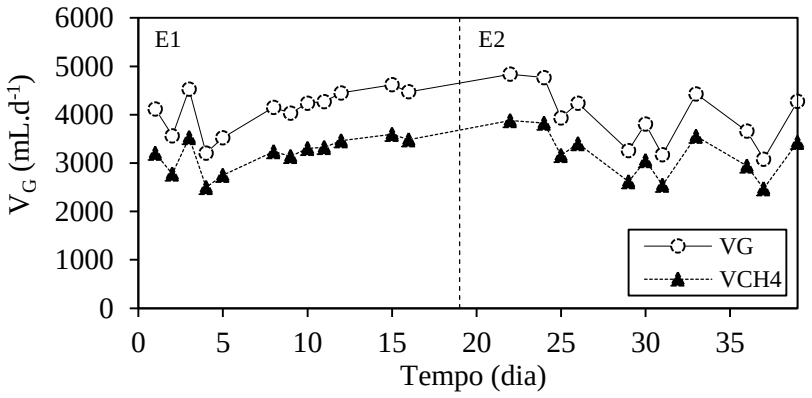

Figura 5.16 – Produção diária de biogás e de metano dos Ensaios 1 e 2

O ajuste do modelo cinético aos dados obtidos durante os perfis (Figura 5.17) permitiu a obtenção dos parâmetros cinéticos (Tabela 5.4) para os Ensaios 1 e 2. Pela adequação das linhas aos pontos, pode-se dizer que o modelo foi eficiente em estimar os valores de carboidratos, etanol,

ácidos acético, propiônico e butírico, e metano. É possível observar que em ambos os casos, a rota hidrogenotrófica foi predominante na metanogênese e que a mudança da estratégia de alimentação de batelada para batelada alimentada resultou no aumento dos parâmetros dessa etapa.

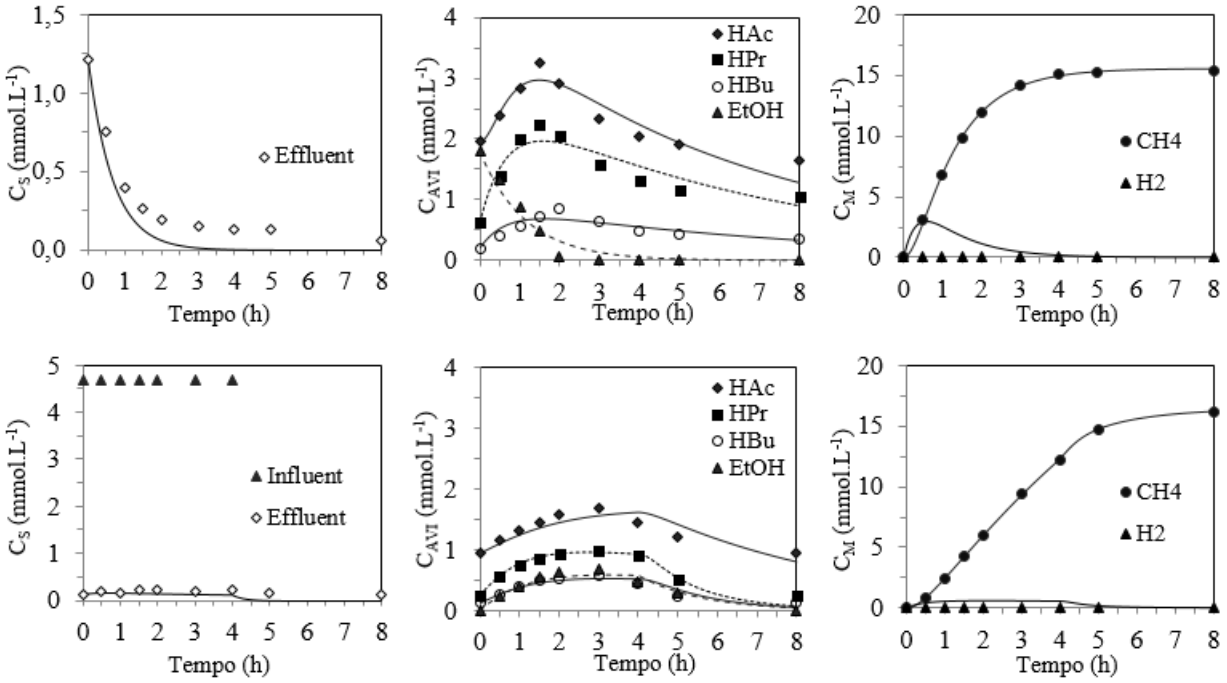

Figura 5.17 – Ajuste do modelo cinético (linhas) para os dados monitorados (marcadores) dos Ensaios 1 e 2.

Tabela 5.4 – Parâmetros do modelo cinético para os Ensaios 1 e 2 (continua)

Etapa	Parâmetro	1	2
Hidrólise e acidogênese	K'_{1S} (h^{-1})	1,49	3,12
	K_{1HAC} (h^{-1})	0,00	2,36
	K_{1H} (h^{-1})	2,32	5,69
	K_{2HPR} (h^{-1})	2,30	7,29
	K_{2H} (h^{-1})	1,67	0,00
	K_{3HBU} (h^{-1})	0,80	2,78
	K_{3H} (h^{-1})	2,32	5,69
Acetogênese	K_{4HBU} (h^{-1})	0,13	0,63
	K_{4HPR} (h^{-1})	0,00	1,89
	K_{4H} (h^{-1})	0,00	0,00
	K_{5HPR} (h^{-1})	0,14	2,01

Tabela 5.4 – Parâmetros do modelo cinético para os Ensaios 1 e 2 (continuação)

Etapa	Parâmetro	1	2
Acetogênese	K_{5HAC} (h^{-1})	4,80	0,00
	K_{5H} (h^{-1})	0,00	0,00
	K_{6ETOH} (h^{-1})	0,87	0,63
	K_{6HAC} (h^{-1})	2,10	0,00
	K_{6H} (h^{-1})	6,05	1,82
Metanogênese	K_{7HAC} (h^{-1})	3,52	0,19
	K_{7M} (h^{-1})	0,00	0,00
	K_{8H} (h^{-1})	2,71	4,33
	K_{8M} (h^{-1})	2,83	6,65

De modo geral, nas condições operadas, a estratégia de alimentação não apresentou forte influência sobre os parâmetros analisados (Tabela 5.5), exceto para as quantidades de ácidos intermediários. A similaridade entre os resultados encontrados denota, portanto, a flexibilidade do reator quanto ao modo de operação, fator importante visto que o aumento de escala do mesmo, tende a aproximar o modo de operação à batelada alimentada. Este fator ocorre devido à dificuldade de carregar grandes quantidades de volume em curtos períodos de tempo.

Tabela 5.5 – Indicadores de desempenho dos Ensaios 1 e 2

Parâmetro		1		2	
$COVA_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	5,13		5,15	
C_{MOTAFL}	($mgDQO.L^{-1}$)	5043 ± 399	(14)	5090 ± 262	(14)
ε_{MOF}	(%)	93,0 ± 0,9	(14)	92,5 ± 0,5	(14)
C_{CTAFL}	($mgCarboidrato.L^{-1}$)	1418 ± 146	(14)	1430 ± 137	(14)
ε_{CF}	(%)	97,8 ± 0,3	(14)	97,1 ± 0,2	(14)
pH_{AFL}		7,3 ± 0,2	(5)	6,3 ± 0,2	(12)
pH_{EFL}		8,0 ± 0,2	(5)	7,8 ± 0,2	(12)
AVT_{AFL}	($mgHAc.L^{-1}$)	936 ± 41	(5)	877 ± 86	(12)
AVT_{EFL}	($mgHAc.L^{-1}$)	58 ± 18	(5)	72 ± 21	(12)
AB_{AFL}	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	165 ± 57	(5)	0 ± 0	(12)
AB_{EFL}	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	1698 ± 67	(5)	1093 ± 36	(12)
V_G	($CNTP\text{-}mL.ciclo^{-1}$)	1440 ± 68	(7)	1386 ± 128	(7)
V_{CH4}	($CNTP\text{-}mLCH_4.ciclo^{-1}$)	1128 ± 61	(5)	1112 ± 102	(7)
X_{CH4}	(%)	77,9 ± 0,23	(5)	80,2 ± 0,32	(7)
PrM	($molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$)	49,9		49,3	
PrME	($molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1}$)	1,57		1,55	
$RMCA_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	9,73		9,57	
$RMCR_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	10,56		10,52	

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão

Considerando que a alimentação gradativa é baseada no amortecimento de altas cargas, ou, de certo modo, na prevenção de concentrações inibidoras do substrato ao longo do tempo de reação, é possível inferir que a COVA de 5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ não impôs uma relação S/X agravante ao sistema, a ponto de inibir os microrganismos metanogênicos via acúmulo de ácidos gerados durante um ciclo de 8 horas. Essa inferência é apoiada pelo fato de que a operação em batelada não demonstrou sinais de instabilidade e, inclusive, gerou resultados de desempenho ligeiramente melhores do que quando em batelada alimentada.

Outros autores também avaliaram o aspecto de influência da estratégia de alimentação na digestão de soro e/ou vinhaça. Damasceno et al. (2007), por exemplo, analisaram o efeito da estratégia de alimentação para um AnSBBR com agitação mecânica tratando soro a 30 ºC. O reator foi operado com tempos de alimentação de 10 minutos, 2 ou 4 horas, todos os casos com ciclo de 8 horas, para as cargas de 2, 4, 8 e 12 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$. O estudo relatou melhores eficiências de remoção de matéria orgânica em cargas de 2 e 4 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ para o tempo de alimentação de 2 horas, e já para as cargas de 8 e 12 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, o tempo de alimentação de 4 horas forneceu melhores remoções.

Bezerra et al. (2009) também investigou o efeito de diferentes tempos de alimentação, com um mesmo tempo de ciclo, a diferentes cargas em um AnSBBR com recirculação da fase líquida, tratando soro de queijo a 30 ºC. Foram analisadas operações em batelada alimentada com tempos de alimentação de 2, 4 ou 6 horas, todos os casos em um ciclo de 8 horas, com cargas de 3, 6 e 12 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$. Diferente de Damasceno et al. (2007), os resultados de Bezerra et al. (2009) demonstraram melhores eficiências de remoção de matéria orgânica para o tempo de alimentação de 2 horas, inclusive para a carga de 12 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, aspecto operacional de mesmo valor em ambos os trabalhos. Destaca-se, também, que em ambos os casos, a concentração de metano, na condição de maior carga testada, foi melhor para o ensaio em batelada, não tendo sido, no entanto, relatados parâmetros de produtividade e rendimento de metano. Um dos pontos também relevantes destacados por Bezerra et al. (2009) vem a ser o fato da influência da estratégia de alimentação ser mais intensa em altas cargas, tal que cargas baixas demonstraram resultados similares independentemente do tempo de alimentação. Portanto, vale ressaltar que o resultado da influência da estratégia de alimentação, nesta dissertação relatado, é referente à carga específica de 5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, podendo o mesmo vir a ser diferente em cargas mais elevadas.

Considerando estudos que tiveram melhores resultados para a operação em batelada, Almeida et al. (2017) analisaram a digestão de vinhaça de cana-de-açúcar em um AnSBBR com agitação mecânica a 30 ºC. A uma carga de 10 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, foi testado tanto a operação em batelada, com tempo de alimentação de 10 min, quanto em batelada alimentada, com tempo de alimentação de 4 horas, ambos os casos para um ciclo de 8 horas. Os resultados demonstraram melhor desempenho tanto no aspecto de remoção de matéria orgânica quanto nos de produtividade e rendimento de metano para a operação em batelada. Padrão similar foi observado por Siqueira et al. (2018). O estudo avaliou a estratégia de alimentação na digestão de soro em um AnSBBR com agitação mecânica a 55 ºC. A uma carga de 30 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ o reator obteve melhores resultados de remoção de matéria orgânica e de produção de metano para a operação em batelada, com maiores valores tanto de produtividade quanto rendimento de metano. Vale destacar, porém, que em ambos os trabalhos, a operação do reator ao longo do estudo foi realizada em batelada, sendo alternada para batelada alimentada apenas ao final do tempo de estudo, e, sobretudo, no caso observado por Siqueira et al. (2018), em ambos os ensaios realizados com uma carga de 30 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, o reator já demonstrava sinais de instabilidade.

Por outro lado, entre os estudos que relataram melhor desempenho para tempos de alimentação maiores, Lovato et al. (2017) avaliou a estratégia de alimentação em um AnSBBR com agitação mecânica para codigestão de soro e glicerina, com uma composição de 67 e 33%, respectivamente, a 30 ºC. A uma carga de 5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, o reator apresentou resultados melhores de remoção de matéria orgânica e produção de metano para a operação em batelada alimentada, tal que os parâmetros de produtividade e rendimento de metano foram consideravelmente maiores. Similarmente, Lovato et al. (2018) examinou a estratégia de alimentação de um AnSBBR com recirculação da fase líquida para codigestão de vinhaça e soro, com uma composição de 50% cada, a 30 ºC. A uma carga de 6,4 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, o reator apresentou resultados similares de remoção de matéria orgânica, e no que tange à produção de metano, a operação em batelada alimentada apresentou resultados melhores de produtividade e rendimento de metano.

Nesse contexto, é perceptível a necessidade de um estudo específico desse aspecto operacional para cada caso estudado. Uma vez que a estratégia de alimentação é fundamentada pela relação S/X, o aspecto operacional é também influenciado pela composição da água residuária em questão, carga orgânica volumétrica aplicada e pela configuração do reator.

A estratégia de alimentação adotada para o restante dos ensaios foi a operação em batelada alimentada. A escolha da operação foi fundamentada pelo aspecto de estabilidade do sistema, levando em conta que o presente trabalho tem, também, como objetivo o aumento de carga orgânica, e pela maior proximidade da operação em escala plena, visto que o aumento de escala tende a aproximar a operação de uma batelada alimentada. Apesar dos dois ensaios analisados não terem demonstrado sinais de instabilidade, a comparação dos perfis de ácidos voláteis totais dos Ensaios 1 e 2 denotam a diferença em questão. Enquanto o Ensaio 1 apresentou um pico de AVT de 607 $mgHAc.L^{-1}$, o Ensaio 2 apresentou um valor de 106 $mgHAc.L^{-1}$, quase que 6 vezes menor. Isso sem levar em consideração ainda que o perfil do Ensaio 1 foi realizado com uma proporção de 0,25 comparado a um valor de 0,1 $gNaHCO_3.gDQO^{-1}$ no Ensaio 2. Padrão similar foi relatado para o aspecto de ácidos intermediários, tal que houve menor pico e concentrações finais dos mesmos no Ensaio 2. Sobretudo, estudo similar foi realizado por Lovato et al. (2018) em uma carga maior, porém em proporções diferentes de soro e vinhaça, tal que foi alcançado melhores resultados para a operação em batelada alimentada, levando a crer que o aumento de carga favoreça a utilização de um maior tempo de alimentação.

5.4 Ensaio 3 (3750 $mgDQO.L^{-1}$; 6h; Batelada Alimentada; 30 ºC)

O Ensaio 3 (Tabela 5.6) teve duração de 21 dias e foi iniciado a uma relação de bicarbonato por DQO de 0,05, sendo posteriormente aumentada para 0,1 e então para 0,2. Os dados de pH, alcalinidade e ácidos levaram em conta aqueles coletados enquanto a relação se encontrava em 0,1 e 0,2. Neste ensaio, a carga nominal foi mantida em 5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, o tempo de ciclo foi reduzido para 6 horas e a concentração afluente para 3750 $mgDQO.L^{-1}$.

A COVA efetiva foi 4,96 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, sendo removidos 4,51 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$. As eficiências médias de remoção de DQO foram de 90,8 e 92,4% para amostras não filtradas e filtradas, respectivamente. O mesmo aspecto, para carboidratos apresentou eficiências de remoção de 96,7 e 97,4%. O pH afluente médio foi 6,2, enquanto o efluente foi 8,0. Os ácidos no afluente foram de 746 $mgHAc.L^{-1}$ sendo reduzidos para 68 $mgHAc.L^{-1}$ no efluente. A alcalinidade a bicarbonato, por sua vez, foi de 2 $mgCaCO_3.L^{-1}$ no afluente e de 1004 $mgCaCO_3.L^{-1}$ no efluente. A condição apresentou rendimento de metano por carga removida de 9,45 $mmolCH_4.gDQO^{-1}$, produtividade molar de 42,6 $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$ e composição de metano no biogás de 79,4%.

Tabela 5.6 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 3

Parâmetro		Afluente				Efluente			
C_{MOT}	($mgDQO.L^{-1}$)	3722	±	123	(14)	341	±	29	(14)
C_{MOF}	($mgDQO.L^{-1}$)	—		—		281	±	22	(14)
ε_{MOT}	(%)	—		—		90,8	±	0,8	(14)
ε_{MOF}	(%)	—		—		92,4	±	0,6	(14)
C_{CT}	($mgCarboidrato.L^{-1}$)	1125	±	103	(14)	37	±	3,1	(14)
C_{CF}	($mgCarboidrato.L^{-1}$)	—		—		30	±	2,7	(14)
ε_{CT}	(%)	—		—		96,7	±	0,4	(14)
ε_{CF}	(%)	—		—		97,4	±	0,3	(14)
pH		6,2	±	0,4	(9)	8,0	±	0,2	(9)
AP	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	90	±	91	(9)	810	±	77	(9)
AI	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	301	±	20	(9)	242	±	36	(9)
AT	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	391	±	107	(9)	1052	±	92	(9)
AVT	($mgHAc.L^{-1}$)	746	±	32	(9)	68	±	28	(9)
AB	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	0	±	0	(8)	1004	±	101	(9)
ST	($mg.L^{-1}$)	3775	±	250	(5)	2181	±	285	(6)
SVT	($mg.L^{-1}$)	2518	±	58	(5)	1115	±	86	(6)
SST	($mg.L^{-1}$)	143	±	55	(5)	111	±	69	(6)
SSV	($mg.L^{-1}$)	109	±	56	(5)	76	±	53	(6)
M_{SVT}	(g)	97,0		—		—		—	
C_X	($g.L^{-1}$)	32,3		—		—		—	
C_X'	($g.suporte^{-1}$)	2,44		—		—		—	
$COVA_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	4,96		—		—		—	
$COVR_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	—		—		4,51		—	
$COEA_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,15		—		—		—	
$COER_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		0,14		—	
$COVA_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	1,50		—		—		—	
$COVR_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	—		—		1,45		—	
$COEA_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,05		—		—		—	
$COER_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		0,04		—	
V_G	($CNTP\text{-}mL.ciclo^{-1}$)	—		—		917	±	150	(8)
V_{CH4}	($CNTP\text{-}mLCH_4.ciclo^{-1}$)	—		—		716	±	122	(7)
n_{CH4}	($molCH_4.d^{-1}$)	—		—		0,13		—	
X_{CH4}	(%)	—		—		79,4	±	0,26	(7)
PrM	($molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$)	—		—		42,6		—	
PrME	($molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		1,32		—	
PrV	($CNTP\text{-}mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$)	—		—		955		—	
PrVE	($CNTP\text{-}mLCH_4.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		29,5		—	
$RMCA_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	—		—		8,59		—	
$RMCR_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	—		—		9,45		—	
V_A	(mL)	999	±	68	(15)	—		—	
V_{RES}	(mL)	2000		—		—		—	

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão

5.4.1 Perfis do Ensaio 3

Nos perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 3 (Figura 5.18), nota-se que os pontos de maiores valores registrados de ambos os parâmetros se encontra ao final do tempo de alimentação, neste caso, ao final de 3 horas. A DQO variou de 281 a 516 mgDQO.L^{-1}. Os carboidratos variaram de 22 a 48 mgCarboidratos.L^{-1}.

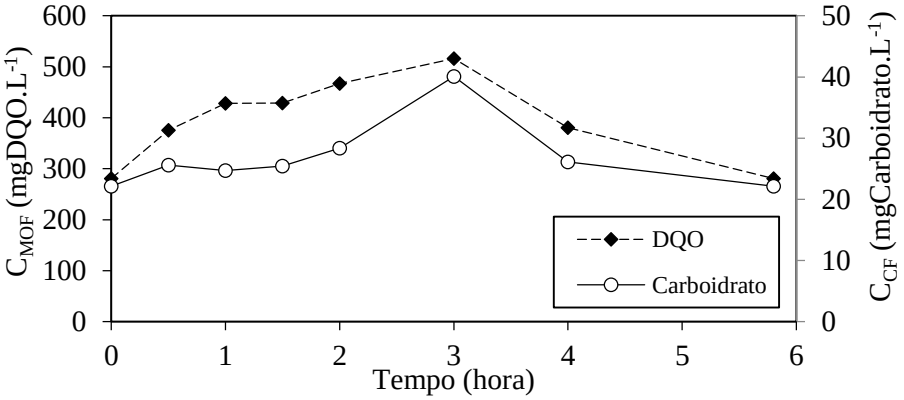

Figura 5.18 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 3

Assim como no Ensaio 2, o pH apresentou decaimento na primeira hora de ciclo (Figura 5.19), atingindo um valor de 7,8 e retornando gradativamente ao valor de 8,2 ao final do ciclo. Os ácidos voláteis totais apresentaram variação de 36 a 93 mgHAc.L^{-1}, enquanto a alcalinidade a bicarbonato variou de 1070 a 1173 mgCaCO$_3$.L^{-1}.

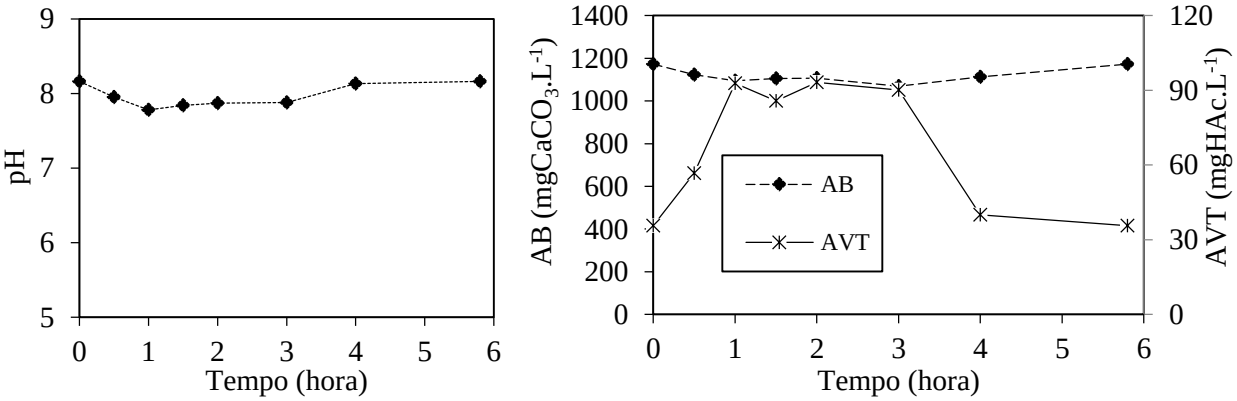

Figura 5.19 - Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 3

Similar aos demais ensaios, o etanol foi inteiramente consumido durante o ciclo (Figura 5.20), apresentando pico de concentração ao término da alimentação, 29 mg.L^{-1}. O ponto de 3 horas

de ciclo também registrou os picos de ácidos acético, propiônico e butírico, 65, 46 e 33 mg.L^{-1}, respectivamente. Ao final do ciclo as concentrações desses ácidos foram de 38, 15 e 7 mg.L^{-1}.

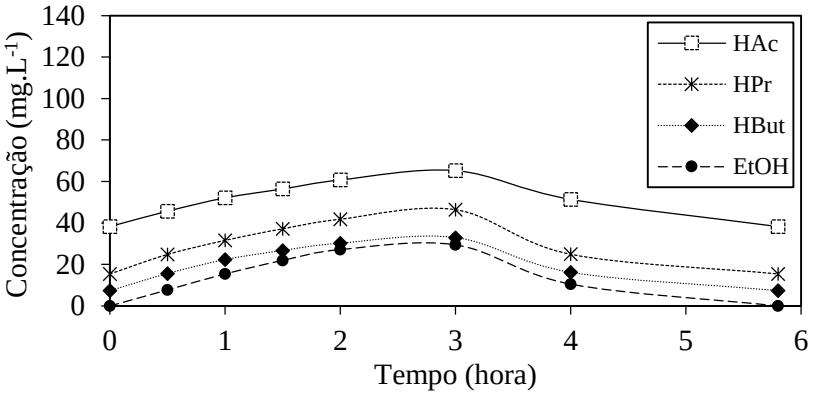

Figura 5.20 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 3

Ao longo dos ciclos foi produzido uma média de 917 mL de biogás (Figura 5.21), tendo este parâmetro apresentado uma maior variação do que no ensaio anterior. O perfil do biogás denotou concentrações de 20,91 mmolCH_4.L^{-1} e 5,41 mmolCO_2.L^{-1} (Figura 5.22), representando 79% de metano.

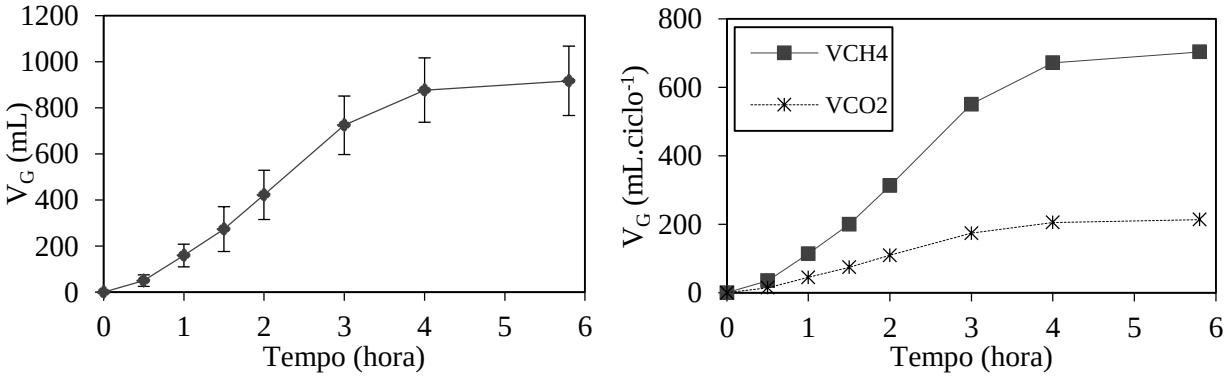

Figura 5.21 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 3

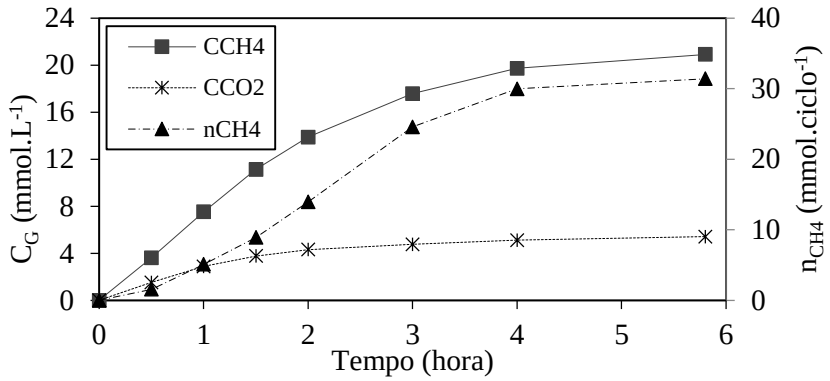

Figura 5.22 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 3

5.5 Ensaio 4 (2500 mgDQO.L^{-1}; 4h; Batelada Alimentada; 30 ºC)

O Ensaio 4 (Tabela 5.7) teve duração de 21 dias. O reator foi operado a tempo de ciclo de 4 horas com uma concentração afluente de 2500 mgDQO.L^{-1}, mantendo-se a carga a 5 gDQO.L^{-1}.d^{-1}. A relação de bicarbonato por DQO foi mantida a uma razão de 0,2.

A carga efetiva foi de 5,05 g.L^{-1}.d^{-1} sendo removidos 4,41 g.L^{-1}.d^{-1}. As eficiências de remoção de DQO foram de 87,5 e 90,6%, considerando amostras não filtradas e filtradas, respectivamente. O mesmo aspecto para carboidratos apresentou eficiências de 95,7 e 96,7%. O pH afluente foi de 6,5, sendo que o efluente apresentou uma média de 7,4. Os ácidos voláteis totais no afluente foram de 484 mgHAc.L^{-1}, enquanto no efluente esse valor foi reduzido a 46 mgHAc.L^{-1}. No caso da alcalinidade a bicarbonato foi alimentado meio com 21 mgCaCO$_3$.L^{-1}, sendo que esse valor no efluente aumentou para 747 mgCaCO$_3$.L^{-1}. A composição de metano no biogás foi de 77,1% com rendimento de 8,56 mmolCH$_4$.gDQO^{-1} e produtividade de 37,8 molCH$_4$.m^{-3}.d^{-1}.

Tabela 5.7 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 4 (continua)

Parâmetro		Afluente				Efluente			
C_{MOT}	(mgDQO.L^{-1})	2544	±	99	(14)	320	±	26	(14)
C_{MOF}	(mgDQO.L^{-1})	—		—		242	±	20	(14)
ε_{MOT}	(%)	—		—		87,5	±	1,1	(14)
ε_{MOF}	(%)	—		—		90,6	±	0,9	(14)
C_{CT}	(mgCarboidrato.L^{-1})	713	±	54	(14)	31	±	2,5	(14)
C_{CF}	(mgCarboidrato.L^{-1})	—		—		23	±	2,7	(14)
ε_{CT}	(%)	—		—		95,7	±	0,3	(14)
ε_{CF}	(%)	—		—		96,7	±	0,3	(14)
pH		6,5	±	0,2	(14)	7,4	±	0,2	(14)
AP	(mgCaCO$_3$.L^{-1})	131	±	7	(14)	570	±	63	(14)

Tabela 5.7 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 4 (continuação)

Parâmetro		Afluente				Efluente			
AI	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	230	±	10	(14)	210	±	27	(14)
AT	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	361	±	10	(14)	780	±	53	(14)
AVT	($mgHAc.L^{-1}$)	484	±	28	(14)	46	±	19	(14)
AB	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	21	±	10	(14)	747	±	56	(14)
ST	($mg.L^{-1}$)	2857	±	185	(5)	2008	±	206	(5)
SVT	($mg.L^{-1}$)	1786	±	148	(5)	1072	±	148	(5)
SST	($mg.L^{-1}$)	64	±	20	(5)	80	±	21	(5)
SSV	($mg.L^{-1}$)	45	±	18	(5)	60	±	11	(5)
M_{SVT}	(g)	107,3		—		—		—	
C_X	($g.L^{-1}$)	35,9		—		—		—	
C_X'	($g.suporte^{-1}$)	2,51		—		—		—	
$COVA_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	5,05		—		—		—	
$COVR_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	—		—		4,41		—	
$COEA_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,14		—		—		—	
$COER_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		0,12		—	
$COVA_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	1,41		—		—		—	
$COVR_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	—		—		1,35		—	
$COEA_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,04		—		—		—	
$COER_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		0,04		—	
V_G	($CNTP\text{-}mL.ciclo^{-1}$)	—		—		532	±	53	(10)
V_{CH4}	($CNTP\text{-}mLCH_4.ciclo^{-1}$)	—		—		422	±	108	(8)
n_{CH4}	($molCH_4.d^{-1}$)	—		—		0,11		—	
X_{CH4}	(%)	—		—		77,1	±	0,11	(8)
PrM	($molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$)	—		—		37,8		—	
PrME	($molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		1,05		—	
PrV	($CNTP\text{-}mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$)	—		—		847		—	
PrVE	($CNTP\text{-}mLCH_4.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		23,6		—	
$RMCA_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	—		—		7,49		—	
$RMCR_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	—		—		8,56		—	
V_A	(mL)	988	±	64	(15)	—		—	
V_{RES}	(mL)	1860		—		—		—	

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão

5.5.1 Perfis do Ensaio 4

Os perfis de DQO e carboidratos (Figura 5.23) demonstraram o mesmo padrão notado no Ensaio 3, de modo que os maiores valores desses parâmetros foram registrados no ponto de 2 horas, ao término da alimentação. Foram registrados valores máximos de 430 $mgDQO.L^{-1}$ e 40 $mgCarboidrato.L^{-1}$, tal que esses valores no efluente foram de 266 $mgDQO.L^{-1}$ e 27 $mgCarboidrato.L^{-1}$.

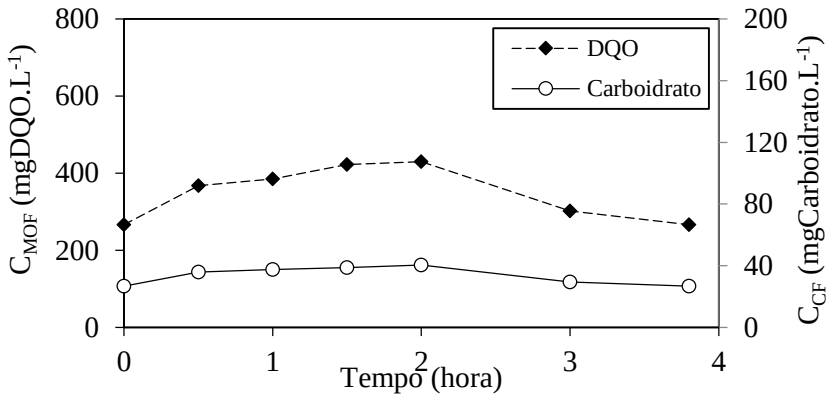

Figura 5.23 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 4

O perfil do pH denotou decaimento na primeira metade do ciclo (Figura 5.24), chegando a um valor de 6,9 e retornando a 7,2 ao final do ciclo. Enquanto a alcalinidade variou de 634 a 740 mg$CaCO_3$.L^{-1}, os ácidos apresentaram variação de 34 a 95 mg HAc.L^{-1}.

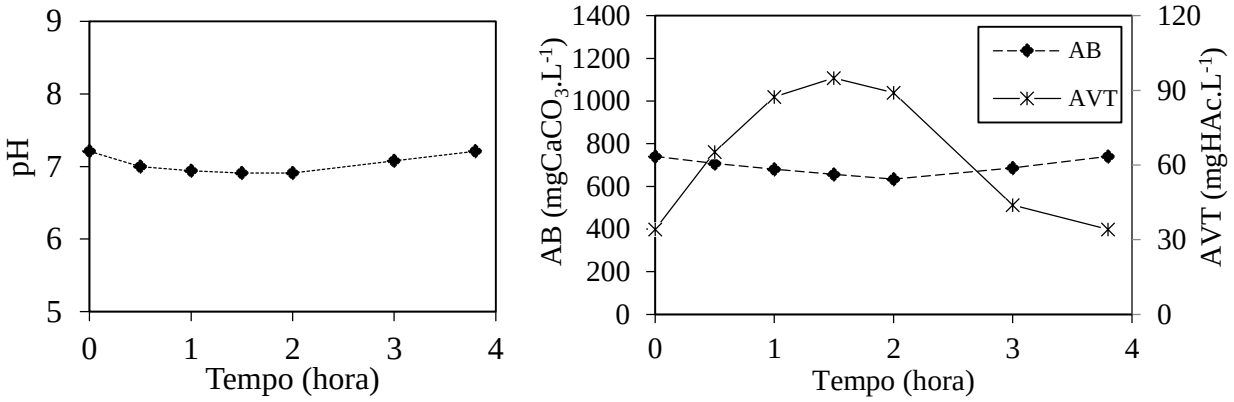

Figura 5.24 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 4

Os compostos intermediários demonstraram aumento até o ponto final de alimentação (Figura 5.25), sendo posteriormente reduzidos. Os picos de ácidos acético, propiônico e butírico e de etanol foram de 47, 26, 14 e 10 mg.L^{-1}, respectivamente. No efluente não houve presença de etanol e os ácidos apresentaram concentrações de 23, 11 e 5 mg.L^{-1}.

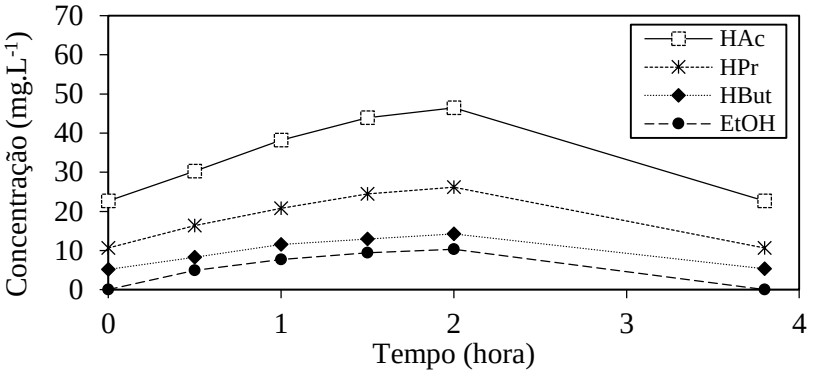

Figura 5.25 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 4

O reator obteve uma produção média de biogás de 532 mL.ciclo^{-1} (Figura 5.26). As concentrações molares de metano e dióxido de carbono ao final do ciclo foram de 15,97 mmolCH_4.L^{-1} e 4,69 mmolCO_2.L^{-1} (Figura 5.27).

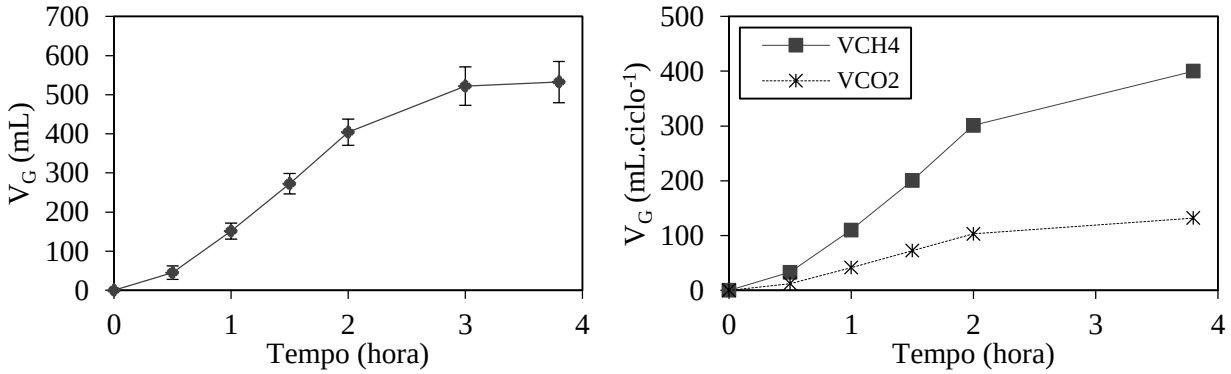

Figura 5.26 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 4

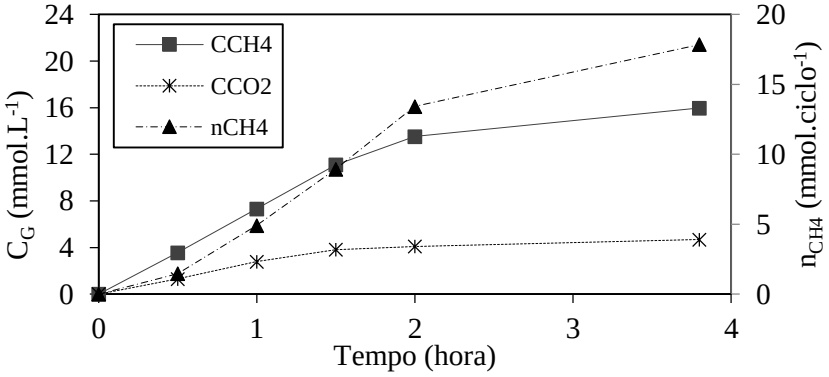

Figura 5.27 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 4

5.6 Análise da concentração afluente e do tempo de ciclo (Ensaios 2, 3 e 4)

O três ensaios (2, 3 e 4) foram operados a uma mesma carga de 5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, alternando-se o tempo de ciclo (8, 6 e 4 horas) e a concentração afluente (5000, 3750 e 2500 $mgDQO.L^{-1}$). Pelo fato das concentrações de DQO afluentes nos Ensaios 3 e 4 terem sido menores, os efluentes também apresentaram concentrações menores do que no Ensaio 2. No entanto, considerando eficiências de remoção, enquanto os Ensaios 2 e 3 apresentaram eficiências similares, 92,5 e 92,4%, respectivamente, o mesmo não foi observado para o Ensaio 4, com eficiência de 90,6%, considerando-se amostras filtradas (Figura 5.28). Outro fator a ser destacado vem a ser o aumento da diferença entre as eficiências de remoção de DQO para amostras não filtradas e filtradas, indicado maior presença de sólidos no efluente para o tempo de ciclo de 4 horas. Padrão similar foi denotado para os carboidratos (Figura 5.29), tal que os Ensaios 2, 3 e 4 apresentaram eficiências de remoção de 97,1, 97,4 e 96,7%.

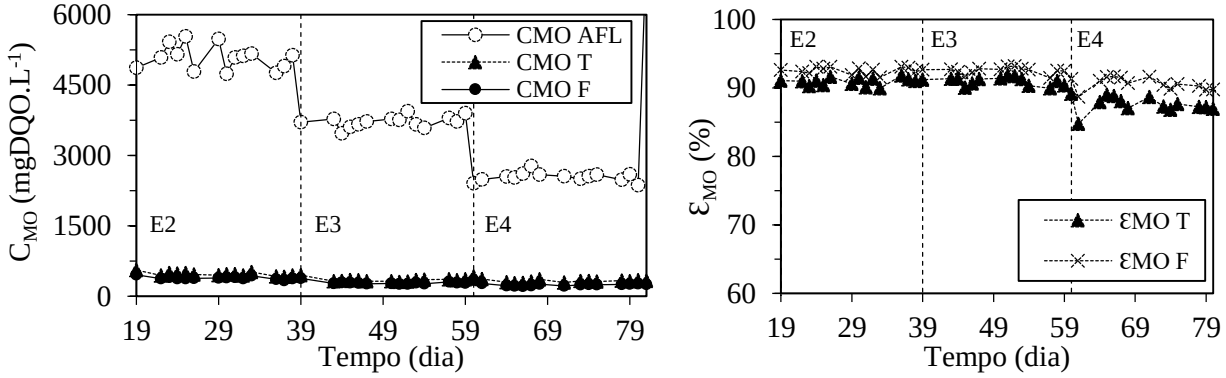

Figura 5.28 – Monitoramento das concentrações de DQO dos Ensaios 2, 3 e 4 e respectivas eficiências de remoção

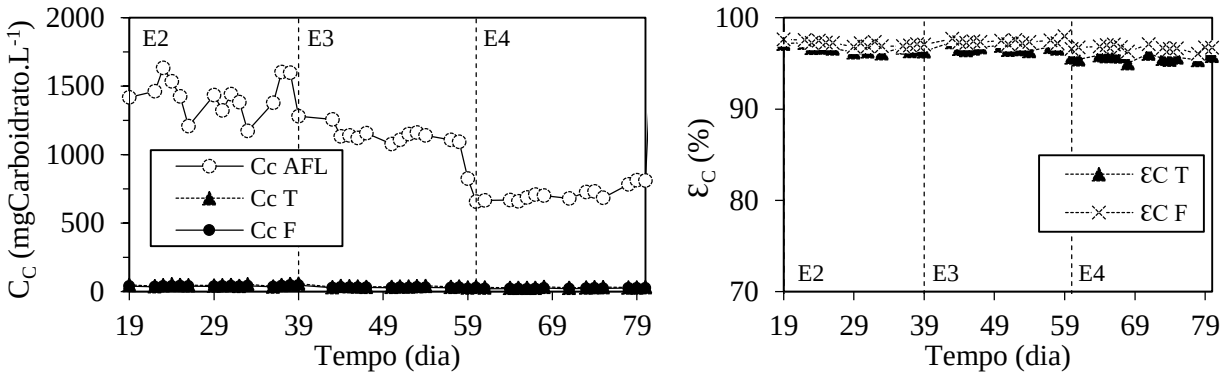

Figura 5.29 – Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 2, 3 e 4 e respectivas eficiências de remoção

Durante a operação do reator nesses ensaios, houve variação do pH afluente pelo ajuste da quantidade de alcalinizante. Enquanto nos Ensaios 2 e 3 o pH efluente foi de 7,8 e 8, respectivamente, o Ensaio 4 apresentou decréscimo desse valor, 7,4. O menor valor do pH do Ensaio 2, frente ao 3, pode ser atribuído à menor relação $NaHCO_3$/DQO utilizada, 0,1 no Ensaio 2, e 0,2 no Ensaio 3. O aumento dessa relação no Ensaio 3, se deu pela manutenção do pH efluente, o qual apresentou decréscimo entre os dias 52 e 54, e havia apresentado variação da produção de biogás. O mesmo não foi realizado no Ensaio 4 por buscar-se não aumentar mais ainda a utilização de alcalinizante, visto que a relação se encontrava em 0,2. Contudo, o pH efluente dos três ensaios (Figura 5.30) foi mantido dentro da faixa ideal para a produção de metano. Nota-se, porém que mesmo a uma maior relação de alcalinizante por DQO, o Ensaio 4 apresentou menor pH efluente. A alcalinidade a bicarbonato no efluente se mostrou estável nos ensaios (Figura 5.31), tal que o aumento notado no Ensaio 3 deve-se ao aumento da relação $NaHCO_3$/DQO. Nos períodos em que a relação foi mantida sob um mesmo valor, não foi verificada variação desse aspecto. Foi também notado uma alta remoção dos ácidos voláteis totais sob as 3 condições. A baixa diminuição no valor de AVT efluente do Ensaio 2 para 3 e do 3 para o 4, deve-se ao fato das menores concentrações afluentes de ácidos e menores concentrações de substrato.

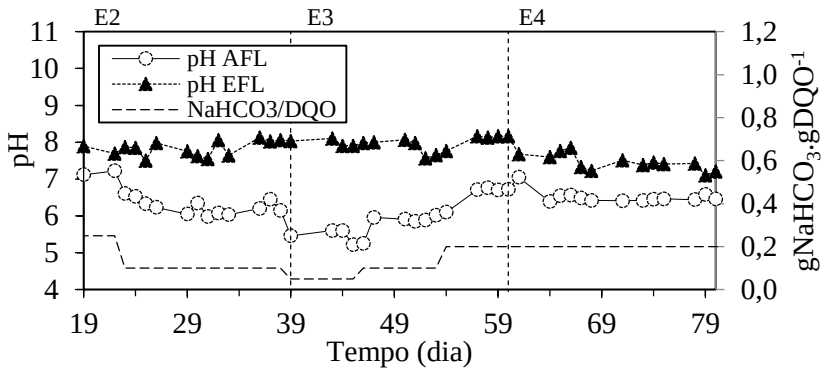

Figura 5.30 – Monitoramento do pH e da relação de bicarbonato de sódio por DQO dos Ensaios 2, 3 e 4

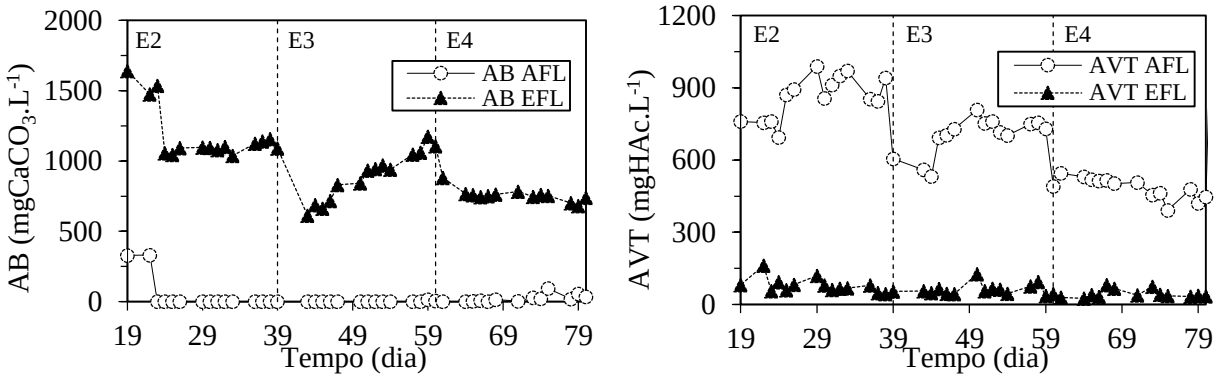

Figura 5.31 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato e dos ácidos voláteis totais dos Ensaios 2, 3 e 4

A diminuição da concentração afluente e do tempo de ciclo, mantendo-se a carga, resultou na diminuição das concentrações de ácidos intermediários nos efluentes (Figura 5.32), o que pode ser atribuído à menor quantidade de substrato para geração desses ácidos, assim como o menor aporte de ácido acético advindo da vinhaça. Outra mudança observada foi a diminuição do tempo de ciclo e concentração afluente ter resultado no aumento da proporção de ácido propiônico por ácido acético, sendo esses valores 0,33, 0,40 e 0,46 para os Ensaios 2, 3 e 4, respectivamente.

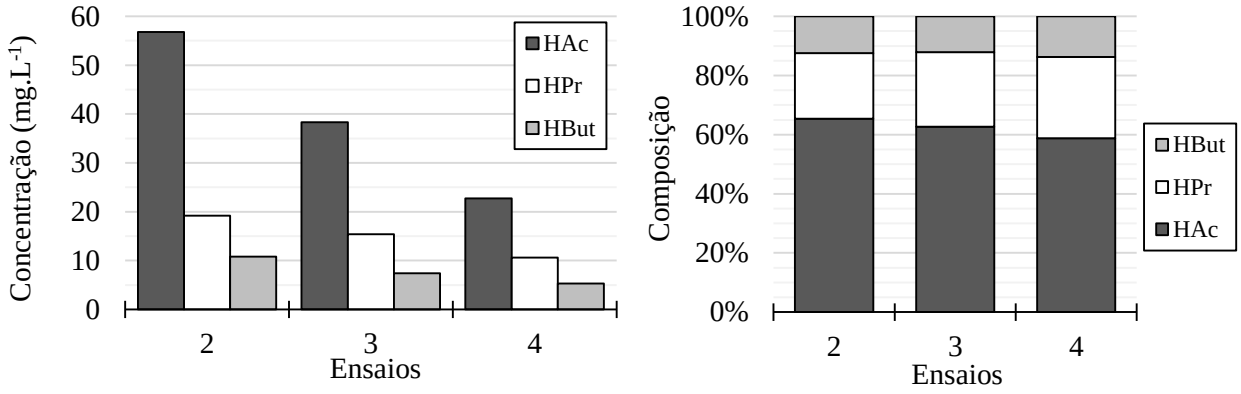

Figura 5.32 – Ácidos intermediários nos efluentes dos Ensaios 2, 3 e 4

Analisando a série de sólidos dos Ensaios 2, 3 e 4 (Tabela 5.8) nota-se que as duas primeiras condições não impuseram condições de estresse à biomassa, visto que a quantidade de sólidos no efluente, em todos os aspectos, foram menores do que no afluente. Já no Ensaio 4 observa-se que mesmo com uma quantidade menor de sólidos afluente, não houve uma diminuição proporcional de sólidos no efluente. Apesar dos sólidos voláteis totais ainda ser menor na saída do que na entrada, o mesmo não pode ser dito a respeito os sólidos suspensos voláteis, sugerindo, portanto, um leve carreamento de biomassa do reator.

Tabela 5.8 – Sólidos dos Ensaios 2, 3 e 4

Parâmetro	E2		E3		E4	
($mg.L^{-1}$)	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
ST	5986	2934	3775	2181	2857	2008
SVT	4028	1495	2518	1115	1786	1072
SST	423	103	143	111	64	80
SSV	366	57	109	76	45	60

A diminuição do tempo de ciclo e concentração afluente, resultou na queda da produção diária de biogás (Figura 5.33). O Ensaio 2 se sobrepôs sobre ao Ensaio 3 que por sua vez demonstrou melhor desempenho que o Ensaio 4, tal que as médias das produções diárias de metano dos Ensaios 2, 3 e 4 foram 3337, 2864 e 2531 CNTP-$mLCH_4.d^{-1}$, respectivamente.

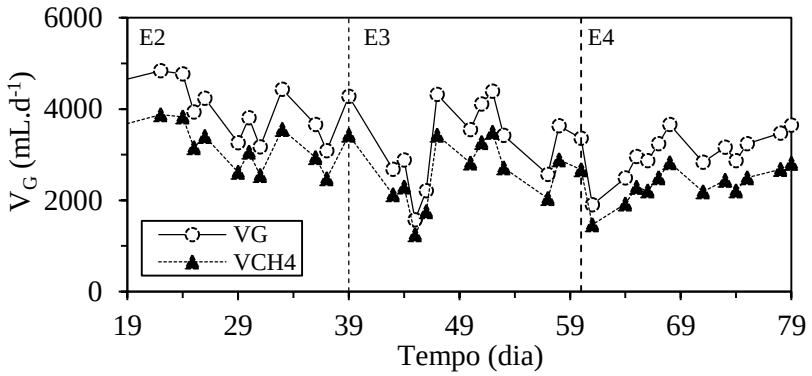

Figura 5.33 – Produção diária de biogás e de metano dos Ensaios 2, 3 e 4

Visto que a Figura 5.17 já demonstrou a adequação do modelo aos dados coletados no perfil do Ensaio 2, a Figura 5.34 detalha o ajuste para os Ensaios 3 e 4, pela qual pode-se notar eficiência do modelo em estimar os dados monitorados. Pelos parâmetros relatados na Tabela 5.9, nota-se que a redução do tempo de ciclo de 8 para 6 horas (do Ensaio 2 para o 3) acarretou na redução dos parâmetros cinéticos de geração de metano, destacado pela pior produtividade e rendimento alcançados no Ensaio 3. Já para o Ensaio 4, nota-se que houve aumento dos parâmetros cinéticos, no entanto a condição obteve uma menor eficiência de remoção de matéria orgânica e menor composição de metano no biogás, o que resultou na menor produtividade encontrada. Padrão similar foi relatado no modelo ajustado por Lovato et al. (2017).

Tabela 5.9 – Parâmetros do modelo cinético para o Ensaios 2, 3 e 4 (continua)

Etapa	Parâmetro	2	3	4
Hidrólise e acidogênese	K'_{1S} (h^{-1})	3,12	3,76	3,74
	K_{1HAC} (h^{-1})	2,36	2,11	0,00
	K_{1H} (h^{-1})	5,69	6,24	5,14
	K_{2HPR} (h^{-1})	7,29	3,96	1,74
	K_{2H} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00
	K_{3HBU} (h^{-1})	2,78	2,89	3,86
	K_{3H} (h^{-1})	5,69	6,24	5,14
Acetogênese	K_{4HBU} (h^{-1})	0,63	0,69	3,11
	K_{4HPR} (h^{-1})	1,89	0,00	0,94
	K_{4H} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00
	K_{5HPR} (h^{-1})	2,01	0,52	0,62

Tabela 5.9 – Parâmetros do modelo cinético para o Ensaios 2, 3 e 4 (continuação)

Etapa	Parâmetro	2	3	4
Acetogênese	K_{5HAC} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00
	K_{5H} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00
	K_{6ETOH} (h^{-1})	0,63	0,58	2,11
	K_{6HAC} (h^{-1})	0,00	0,00	3,24
	K_{6H} (h^{-1})	1,82	0,00	5,01
Metanogênese	K_{7HAC} (h^{-1})	0,19	0,20	0,54
	K_{7M} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00
	K_{8H} (h^{-1})	4,33	2,10	5,14
	K_{8M} (h^{-1})	6,65	5,78	7,87

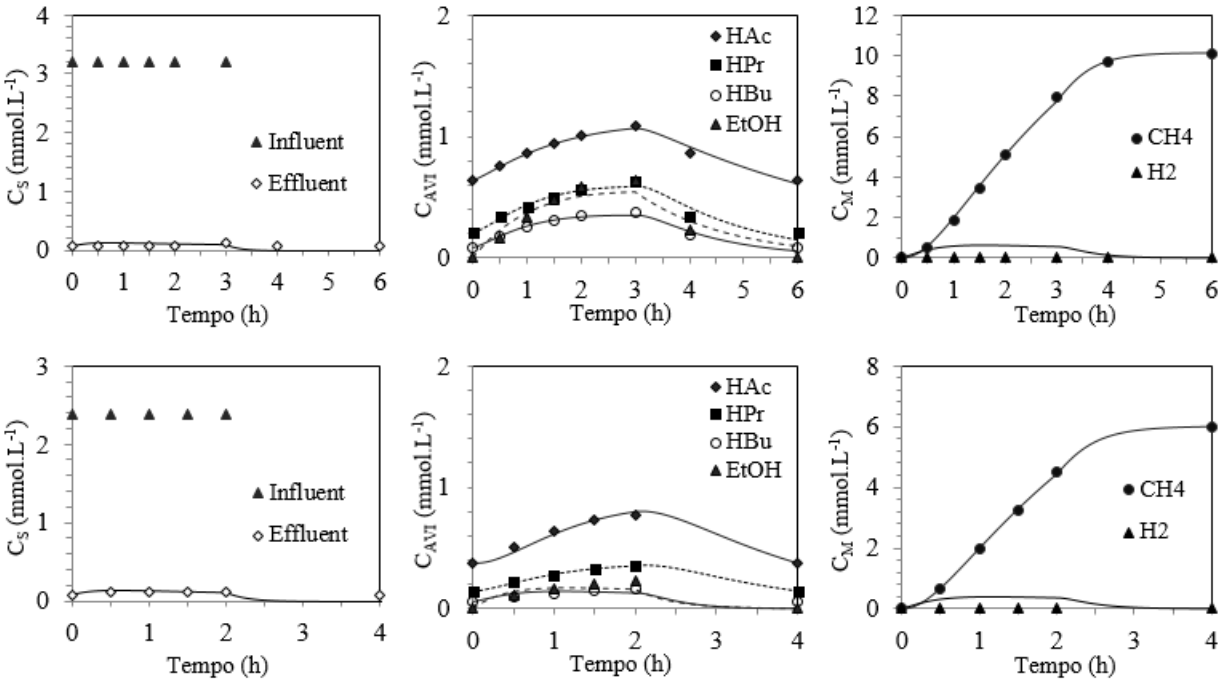

Figura 5.34 – Ajuste do modelo cinético (linhas) para os dados monitorados (marcadores) dos Ensaios 3 e 4

No panorama geral, as reduções das concentrações afluentes e tempos de ciclo não resultaram em falhas no sistema. As remoções de DQO e carboidratos se manteve sempre em padrões altos, acima de 90%, embora o sistema tenha demonstrado preferência neste aspecto por tempos de ciclo maiores, mesmo que em concentrações afluente proporcionalmente maiores. Apesar dos Ensaios 3 e 4, terem demonstrado menores concentrações efluente de matéria orgânica

e de ácidos, o que pode ser importante em casos para evitar inibições da etapa metanogênica, o desempenho de produção de biogás caiu nessas condições. Deste modo, o Ensaio 2, com tempo de ciclo de 8 horas, apresentou melhor rendimento de metano por DQO consumida, melhor composição do biogás, e, sobretudo, melhor produtividade de metano (Tabela 5.10).

Tabela 5.10 – Indicadores de desempenho dos Ensaios 2, 3 e 4

Parâmetro		2	3	4
$COVA_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	5,15	4,96	5,05
C_{MOTAFL}	($mgDQO.L^{-1}$)	5090 ± 262 (14)	3722 ± 123 (14)	2544 ± 99 (14)
ε_{MOF}	(%)	92,5 ± 0,5 (14)	92,4 ± 0,6 (14)	90,6 ± 0,9 (14)
C_{CTAFL}	($mgCarboidrato.L^{-1}$)	1430 ± 137 (14)	1125 ± 103 (14)	713 ± 54 (14)
ε_{CF}	(%)	97,1 ± 0,2 (14)	97,4 ± 0,3 (14)	96,7 ± 0,3 (14)
pH_{AFL}		6,3 ± 0,2 (12)	6,2 ± 0,4 (9)	6,5 ± 0,2 (14)
pH_{EFL}		7,8 ± 0,2 (12)	8,0 ± 0,2 (9)	7,4 ± 0,2 (14)
AVT_{AFL}	($mgHAc.L^{-1}$)	877 ± 86 (12)	746 ± 32 (9)	484 ± 28 (14)
AVT_{EFL}	($mgHAc.L^{-1}$)	72 ± 21 (12)	68 ± 28 (9)	46 ± 19 (14)
AB_{AFL}	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	0 ± 0 (12)	0 ± 0 (8)	21 ± 10 (14)
AB_{EFL}	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	1093 ± 36 (12)	1004 ± 101 (9)	747 ± 56 (14)
V_G	($mL\text{-}CNTP.ciclo^{-1}$)	1386 ± 128 (7)	917 ± 150 (8)	532 ± 53 (10)
V_{CH4}	($mL\text{-}CNTP\text{-}CH_4.ciclo^{-1}$)	1112 ± 102 (7)	716 ± 122 (7)	422 ± 108 (8)
X_{CH4}	(%)	80,2 ± 0,32 (7)	79,4 ± 0,26 (7)	77,1 ± 0,11 (8)
PrM	($molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$)	49,3	42,6	37,8
PrME	($molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1}$)	1,55	1,32	1,05
$RMCA_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	9,57	8,59	7,49
$RMCR_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	10,52	9,45	8,56

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão

Outros autores também relataram resultados similares quanto ao efeito positivo de maiores valores de tempo de ciclo ou de concentração afluente, a uma carga constante. Lovato et al. (2017), por exemplo, também fez uso de tempos de ciclo de 8, 6 e 4 horas, a uma carga de 5 $gDQO.L^{-1}$. O estudo avaliou a codigestão de soro e glicerina, com uma composição de 67 e 33%, respectivamente, em um AnSBBR com agitação mecânica a 30 ºC e operado em batelada alimentada. Assim como neste trabalho, o tempo de ciclo de 8 horas resultou em melhores remoções de matéria orgânica e melhores indicadores de rendimento e produtividade de metano. O estudo sugeriu ainda que o tempo de ciclo de 4 horas não foi suficiente para a biomassa assimilar o substrato alimentado ao reator mesmo que em concentrações proporcionalmente menores.

Siman et al. (2004) avaliaram o tratamento de esgoto sanitário sintético em um AnSBBR com agitação mecânica a 30 ºC e analisou a influência da variação da concentração afluente (500-2000 $mgDQO.L^{-1}$) e tempo de ciclo (8 e 12 horas), a cargas similares (1,5 a 6 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$). Foi

verificado melhor remoção de matéria orgânica e comportamento mais estável pela utilização do tempo de ciclo maior, no caso do estudo, de 12 horas.

Silva et al. (2013) também avaliaram tempos de ciclo de 8 ou 4 horas, a cargas de 1, 2 e 3 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$. O estudo avaliou o tratamento de água residuária da produção de biodiesel em um ASBR com agitação mecânica a 30 ºC, operado tanto em batelada como batelada alimentada. Em ambos os casos de estratégia de alimentação foram relatados melhores indicadores de produção de metano para maiores tempos de ciclo, de 8 horas.

O resultado aqui apresentado, quando analisado junto aos encontrados na literatura, sugere, portanto, que a diminuição do tempo de ciclo tende a promover uma limitação cinética ao processo, visto que, mantidas as demais condições (nutricionais, de agitação e disposição da biomassa), a redução do tempo de ciclo tende a desfavorecer a metanogênese. Portanto, a redução da produção de metano pode vir a ser resultado do não fornecimento de tempo de reação ideal para os microrganismos metanogênicos, uma vez que em concentrações proporcionalmente menores não foram obtidas produções proporcionalmente similares de metano.

Considerando significativa a diferença no desempenho de produção de metano entre os três ensaios analisados (Tabela 5.10), e que o foco do trabalho recai sobre este aspecto, o tempo de ciclo de 8 horas foi mantido e utilizado nas demais condições de aumento de carga e de variação da temperatura.

5.7 Ensaio 5 (7500 $mgDQO.L^{-1}$; 8h; Batelada Alimentada; 30 ºC)

O Ensaio 5 teve duração de 19 dias e foi iniciado com uma relação de bicarbonato por DQO de 0,2, sendo posteriormente reajustada para 0,1 por grande parte dos demais ensaios. Os dados de pH, alcalinidade e ácidos utilizados para obtenção das médias destes parâmetros no Ensaio 5 (Tabela 5.11) foram os referentes ao período em que a relação se encontrava em 0,1. A carga nominal foi de 7,5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, sendo o tempo de ciclo de 8 horas para essa e para os demais ensaios.

Tabela 5.11 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 5

Parâmetro		Afluente				Efluente			
C_{MOT}	($mgDQO.L^{-1}$)	7572	±	124	(13)	714	±	48	(13)
C_{MOF}	($mgDQO.L^{-1}$)	—		—		579	±	48	(13)
ε_{MOT}	(%)	—		—		90,6	±	0,7	(13)
ε_{MOF}	(%)	—		—		92,4	±	0,6	(13)
C_{CT}	($mgCarboidrato.L^{-1}$)	2239	±	171	(13)	68	±	4,9	(13)
C_{CF}	($mgCarboidrato.L^{-1}$)	—		—		57	±	4,6	(13)
ε_{CT}	(%)	—		—		96,9	±	0,2	(13)
ε_{CF}	(%)	—		—		97,4	±	0,2	(13)
pH		6,1	±	0,2	(8)	7,9	±	0,3	(8)
AP	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	112	±	44	(8)	1315	±	77	(8)
AI	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	554	±	74	(8)	417	±	34	(8)
AT	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	666	±	35	(8)	1732	±	98	(8)
AVT	($mgHAc.L^{-1}$)	1355	±	177	(8)	95	±	28	(8)
AB	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	0	±	0	(8)	1665	±	98	(8)
ST	($mg.L^{-1}$)	7611	±	253	(5)	3830	±	195	(5)
SVT	($mg.L^{-1}$)	4836	±	345	(5)	1407	±	26	(5)
SST	($mg.L^{-1}$)	212	±	59	(5)	114	±	24	(5)
SSV	($mg.L^{-1}$)	167	±	59	(5)	88	±	16	(5)
M_{SVT}	(g)	123,1		—		—		—	
C_X	($g.L^{-1}$)	40,7		—		—		—	
C_X'	($g.suporte^{-1}$)	2,62		—		—		—	
$COVA_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	7,69		—		—		—	
$COVR_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	—		—		6,96		—	
$COEA_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,19		—		—		—	
$COER_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		0,17		—	
$COVA_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	2,27		—		—		—	
$COVR_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	—		—		2,20		—	
$COEA_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,06		—		—		—	
$COER_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		0,05		—	
V_G	($CNTP\text{-}mL.ciclo^{-1}$)	—		—		2396	±	145	(7)
V_{CH4}	($CNTP\text{-}mLCH_4.ciclo^{-1}$)	—		—		1944	±	117	(7)
n_{CH4}	($molCH_4.d^{-1}$)	—		—		0,26		—	
X_{CH4}	(%)	—		—		81,1	±	0,15	(7)
PrM	($molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$)	—		—		86,1		—	
PrME	($molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		2,11		—	
PrV	($CNTP\text{-}mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$)	—		—		1929		—	
PrVE	($CNTP\text{-}mLCH_4.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—		—		47,4		—	
$RMCA_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	—		—		11,19		—	
$RMCR_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	—		—		12,36		—	
V_A	(mL)	1023	±	40	(14)	—		—	
V_{RES}	(mL)	1800		—		—		—	

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão

A COVA efetiva foi de 7,69 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, sendo removidos 6,96 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$. As eficiências médias de remoção de DQO foram de 90,6 e 92,4% para amostradas não filtradas e filtradas, respectivamente. O mesmo aspecto, para carboidratos apresentou eficiências de remoção

de 96,9 e 97,4%. O pH afluente foi 6,1, sendo o mesmo parâmetro no efluente 7,9. A alcalinidade a bicarbonato entrando no sistema foi nula, enquanto no efluente do reator apresentou valor de 1665 $mgCaCO_3.L^{-1}$. Os ácidos voláteis totais por sua vez sofreram uma redução de 1355 $mgHAc.L^{-1}$ do afluente para 95 $mgHAc.L^{-1}$ no efluente. O rendimento de metano por matéria orgânica removida foi de 12,36 $mmolCH_4.gDQO^{-1}$, a produtividade molar foi de 86,1 $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$ e composição de metano no biogás foi 81,1%.

5.7.1 Perfis do Ensaio 5

Nos perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 5 (Figura 5.35) percebe-se que os maiores valores ocorreram no ponto de 4 horas, ao final da alimentação, e os menores valores ao final do ciclo. A concentração de DQO variou de 595 a 1062 $mgDQO.L^{-1}$ e a de carboidrato de 59 a 92 $mgCarboidratos.L^{-1}$.

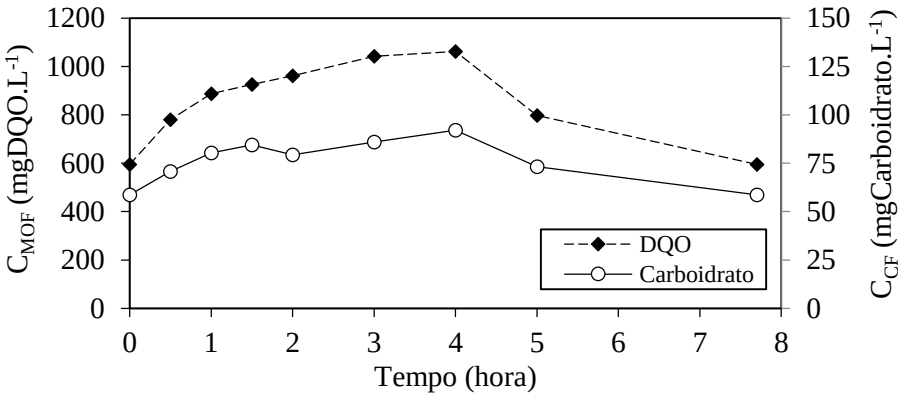

Figura 5.35 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 5

O pH durante o ciclo apresentou pouca variação de 7,4 para 7,1, sendo seu valor mais baixo encontrado no ponto de 4 horas (Figura 5.36). Os ácidos voláteis totais apresentaram variação de 72 a 416 $mgHAc.L^{-1}$ e a alcalinidade a bicarbonato, por sua vez, apresentou variação de 1802 a 1485 $mgCaCO_3.L^{-1}$.

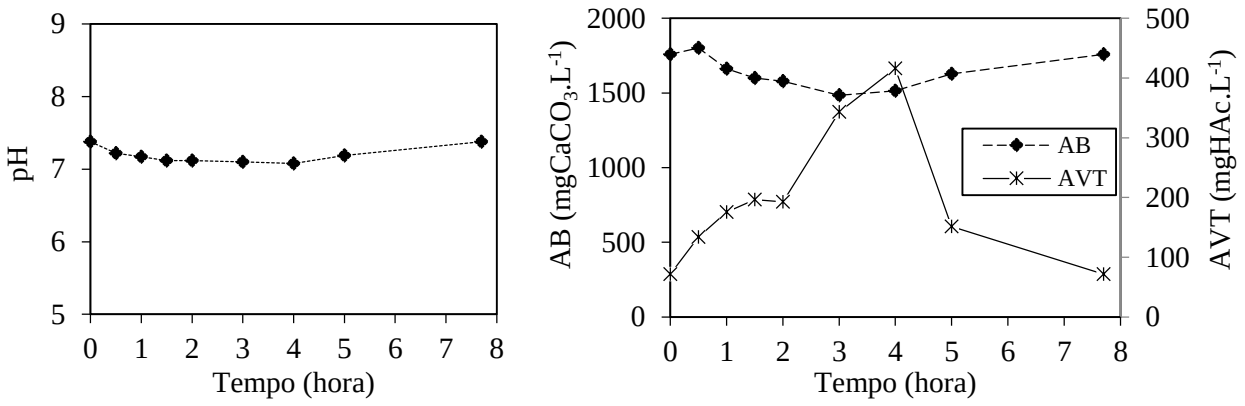

Figura 5.36 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 5

O etanol foi inteiramente consumido durante o período total do ciclo (Figura 5.37), apresentando pico de 45 $mg.L^{-1}$ no ponto de 4 horas, assim como os demais compostos intermediários analisados. Os ácidos acético, propiônico e butírico apresentaram, respectivamente, picos de 158, 98 e 71 $mg.L^{-1}$ e valores de 62, 24 e 13 $mg.L^{-1}$ ao final do ciclo.

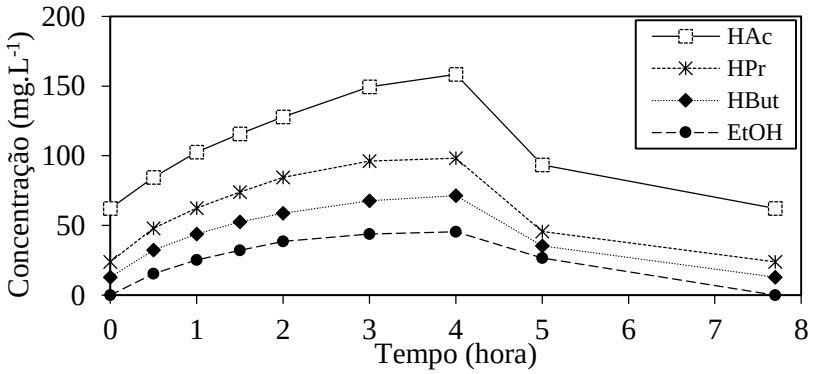

Figura 5.37 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 5

Os perfis de quantidade de biogás denotaram uma produção média de 2396 $mL.ciclo^{-1}$ (Figura 5.38). O perfil da composição do biogás denotou concentrações de 21,98 $mmolCH_4.L^{-1}$ e 5,17 $mmolCO_2.L^{-1}$ (Figura 5.39), representando 81% de metano no biogás.

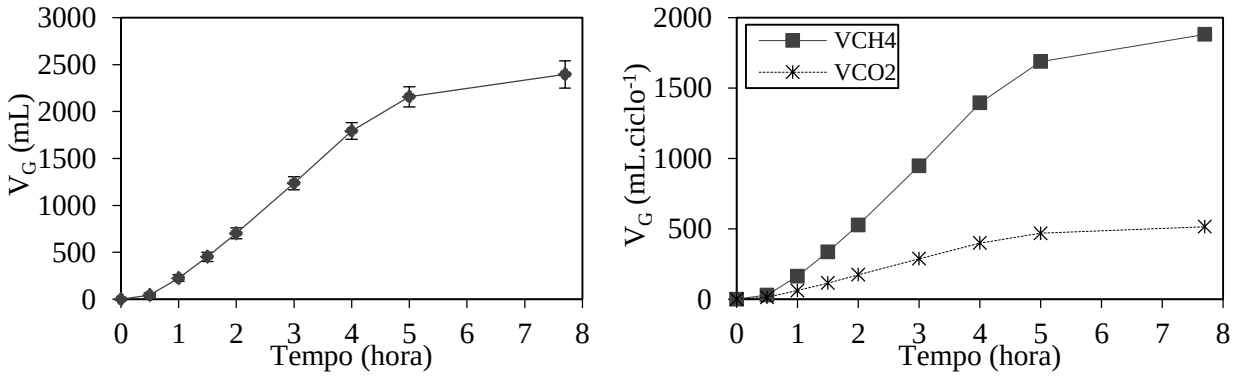

Figura 5.38 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 5

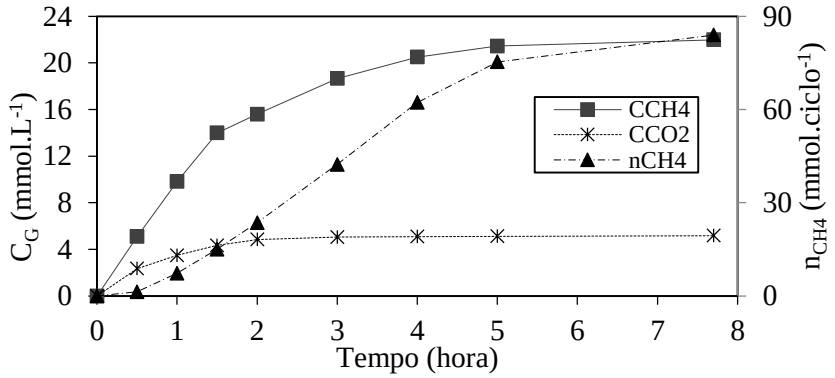

Figura 5.39 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 5

5.8 Ensaio 6 (10000 mgDQO.L^{-1}; 8h; Batelada Alimentada; 30 ºC)

O Ensaio 6 (Tabela 5.12) teve duração de 23 dias e operou por maior parte da condição sob uma relação de bicarbonato por matéria orgânica de 0,1. Por dois dias o reator foi alimentado com uma relação de 0,05, porém a relação foi reajustada para 0,1, mediante resultados obtidos. A carga nominal foi de 10 gDQO.L^{-1}.d^{-1}.

A carga efetiva foi de 10,14 gDQO.L^{-1}.d^{-1} e a carga removida foi de 9,02 gDQO.L^{-1}.d^{-1}. As eficiências de remoção de DQO foram de 88,9 e 91,3%, considerando amostras filtradas e não filtradas, respectivamente. O mesmo aspecto para carboidratos apresentou valores de 96,6 e 97,5%. O pH afluente médio foi de 6,1, sendo o valor aumentado para 7,9 no efluente. A alcalinidade a bicarbonato no afluente foi nula, sendo aumentada para 1996 mg$CaCO_3$.L^{-1}, em função da alcalinidade presente no volume residual, gerada durante o processo. O valor médio dos ácidos voláteis totais afluente foi de 1842 mgHAc.L^{-1}, sendo reduzidos para 199 mgHAc.L^{-1} no efluente.

A composição de metano no biogás foi de 78,9% com rendimento de metano por matéria removida de 13,57 mmolCH_4.gDQO^{-1} e produtividade de 122,4 molCH_4.m^{-3}.d^{-1}.

Tabela 5.12 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 6

Parâmetro		Afluente				Efluente			
C_{MOT}	(mgDQO.L^{-1})	10043	±	238	(17)	1113	±	300	(17)
C_{MOF}	(mgDQO.L^{-1})	—		—		878	±	196	(17)
ε_{MOT}	(%)	—		—		88,9	±	3,0	(17)
ε_{MOF}	(%)	—		—		91,3	±	1,9	(17)
C_{CT}	(mgCarboidrato.L^{-1})	2865	±	125	(17)	98	±	25,6	(17)
C_{CF}	(mgCarboidrato.L^{-1})	—		—		72	±	10,7	(17)
ε_{CT}	(%)	—		—		96,6	±	0,8	(17)
ε_{CF}	(%)	—		—		97,5	±	0,3	(17)
pH		6,1	±	0,3	(17)	7,9	±	0,4	(17)
AP	(mg$CaCO_3$.L^{-1})	133	±	111	(17)	1678	±	248	(17)
AI	(mg$CaCO_3$.L^{-1})	701	±	131	(17)	460	±	73	(17)
AT	(mg$CaCO_3$.L^{-1})	834	±	154	(17)	2138	±	268	(17)
AVT	(mgHAc.L^{-1})	1842	±	314	(17)	199	±	131	(17)
AB	(mg$CaCO_3$.L^{-1})	0	±	0	(17)	1996	±	303	(17)
ST	(mg.L^{-1})	9802	±	323	(6)	4881	±	842	(5)
SVT	(mg.L^{-1})	6513	±	165	(6)	1638	±	103	(5)
SST	(mg.L^{-1})	361	±	165	(6)	252	±	185	(5)
SSV	(mg.L^{-1})	298	±	150	(6)	177	±	164	(5)
M_{SVT}	(g)	124,5		—		—		—	
C_X	(g.L^{-1})	41,3		—		—		—	
C_X'	(g.suporte^{-1})	2,43		—		—		—	
$COVA_{MO}$	(gDQO.L^{-1}.d^{-1})	10,14		—		—		—	
$COVR_{MO}$	(gDQO.L^{-1}.d^{-1})	—		—		9,02		—	
$COEA_{MO}$	(gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1})	0,25		—		—		—	
$COER_{MO}$	(gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1})	—		—		0,22		—	
$COVA_C$	(gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1})	2,89		—		—		—	
$COVR_C$	(gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1})	—		—		2,79		—	
$COEA_C$	(gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1})	0,07		—		—		—	
$COER_C$	(gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1})	—		—		0,07		—	
V_G	(mL-CNTP.ciclo^{-1})	—		—		3444	±	200	(8)
V_{CH4}	(mL-CNTP-CH_4.ciclo^{-1})	—		—		2756	±	138	(6)
n_{CH4}	(molCH_4.d^{-1})	—		—		0,37		—	
X_{CH4}	(%)	—		—		78,9	±	1,04	(8)
PrM	(molCH_4.m^{-3}.d^{-1})	—		—		122,4		—	
PrME	(molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1})	—		—		2,96		—	
PrV	(mL-CNTP CH_4.L^{-1}.d^{-1})	—		—		2743		—	
PrVE	(mL-CNTP CH_4.gSVT^{-1}.d^{-1})	—		—		66,4		—	
$RMCA_{MO}$	(mmolCH_4.gDQO^{-1})	—		—		12,07		—	
$RMCR_{MO}$	(mmolCH_4.gDQO^{-1})	—		—		13,57		—	
V_A	(mL)	1014	±	87	(18)	—		—	
V_{RES}	(mL)	1650		—		—		—	

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão

5.8.1 Perfis do Ensaio 6

Assim como no Ensaio 5, os perfis de DQO e de carboidratos (Figura 5.40) denotaram pontos de maiores concentrações ao final da alimentação, retornando aos valores iniciais ao final do ciclo. Deste modo, a concentração de DQO apresentou variação de 1115 a 2158 mgDQO.L^{-1}. A concentração de carboidratos, por sua vez, variou de 65 a 117 mgCarboidratos.L^{-1}.

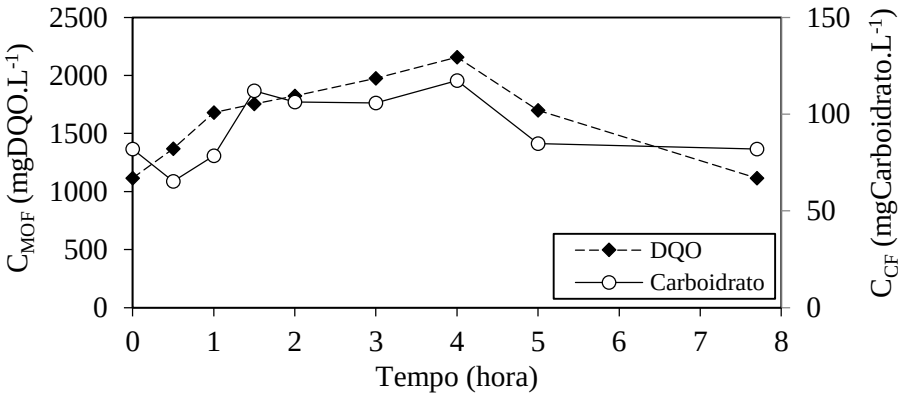

Figura 5.40 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 6

O pH no perfil apresentou decaimento enquanto ainda houve alimentação, tal que seu valor variou de 6,9 a 7,4 (Figura 5.41). A alcalinidade a bicarbonato variou de 1428 a 1751 mg$CaCO_3$.L^{-1}, enquanto os ácidos voláteis totais variaram de 398 a 823 mgHAc.L^{-1}.

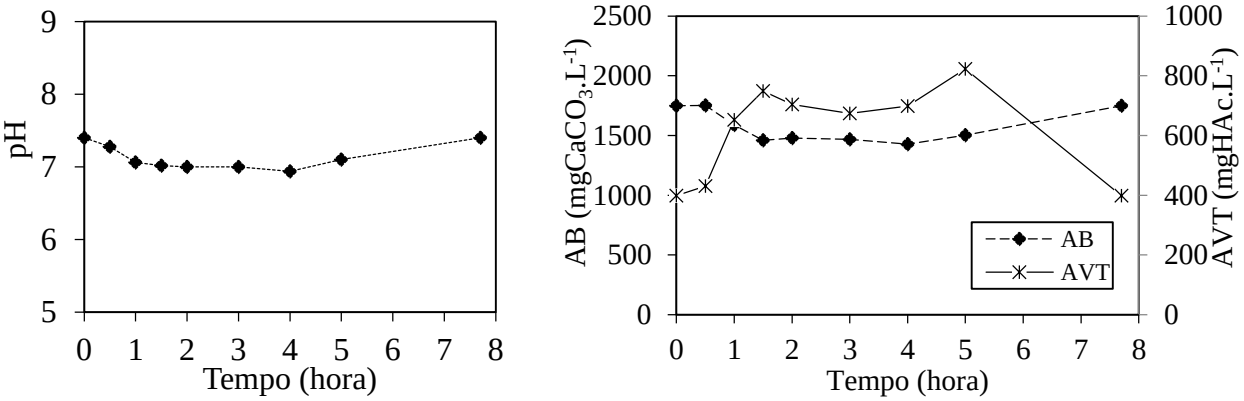

Figura 5.41 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 6

No Ensaio 6 também houve consumo total do etanol, advindo da vinhaça, apresentando pico de 98 mg.L^{-1}, no ponto final da alimentação (Figura 5.42). O mesmo padrão de pico de concentração foi notado para os ácidos acético, propiônico e butírico, respectivamente com valores de 350, 220 e 143 mg.L^{-1}, reduzidos a 132, 51 e 26 mg.L^{-1} ao final do ciclo.

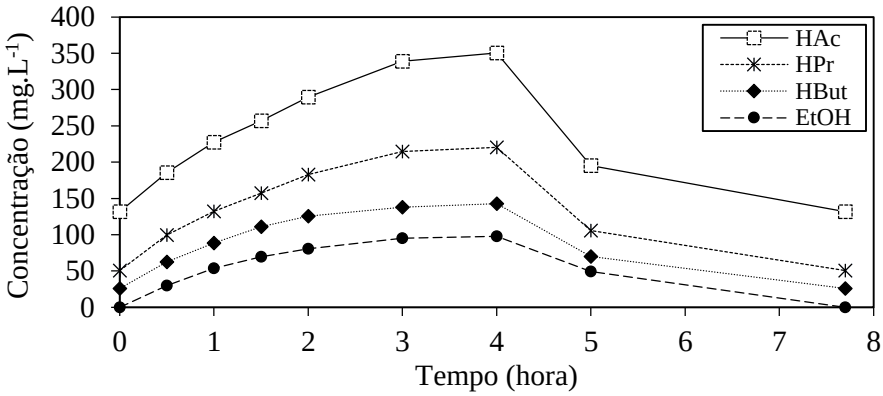

Figura 5.42 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 6

A média da produção de biogás nos perfis foi de 3444 mL.ciclo^{-1} (Figura 5.43). As concentrações de metano e dióxido de carbono no perfil de composição foram de 22,99 mmolCH_4.L^{-1} e 6,35 mmolCO_2.L^{-1} (Figura 5.44), totalizando 78% de metano no biogás.

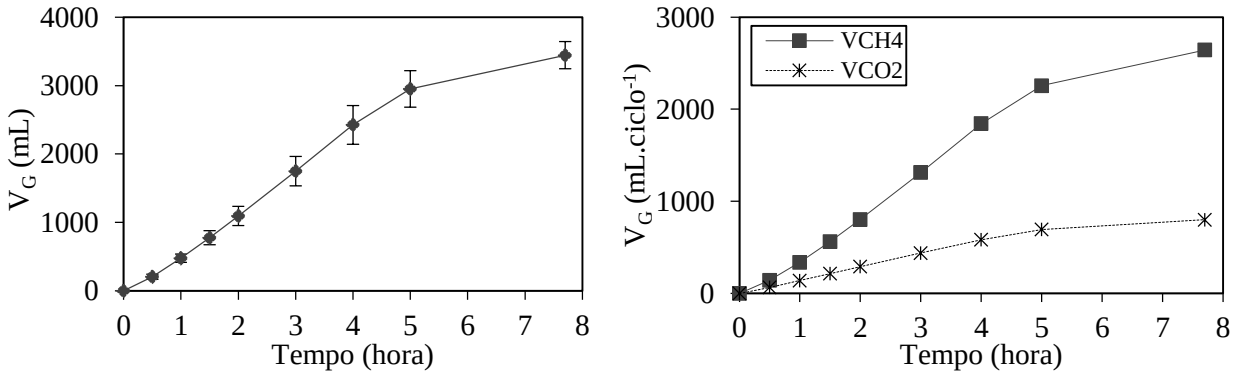

Figura 5.43 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 6

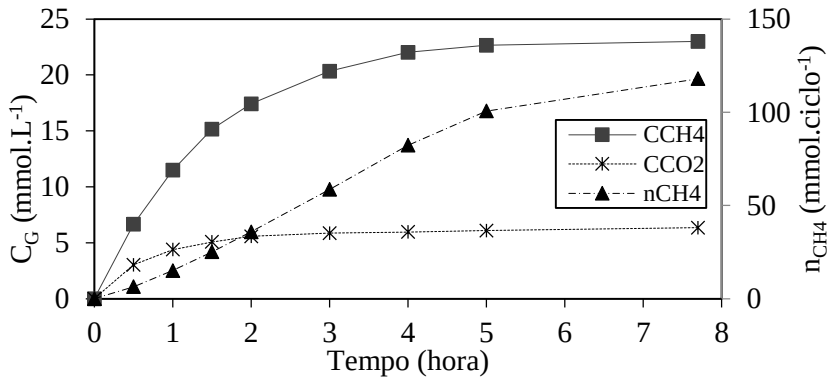

Figura 5.44 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 6

5.9 Ensaio 7 (15000 mgDQO.L^{-1}; 8h; Batelada Alimentada; 30 ºC)

O Ensaio 7 (Tabela 5.13) teve duração de 20 dias e utilizou uma relação de 0,1 $gNaHCO_3.gDQO^{-1}$. A carga nominal foi de 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, com tempo de ciclo de 8 horas. A carga efetiva foi 15,27 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ sendo removidos 13,22 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$. A eficiência de remoção de DQO foi de 86,5 e 88,8% para amostras não filtradas e filtradas, respectivamente. A eficiência de remoção de carboidratos foi de 96,6 e 97,5%, considerando o mesmo aspecto. O pH afluente foi 6,3, sendo aumentado para 7,6 no efluente. Os ácidos voláteis totais no afluente foram 2454 $mgHAc.L^{-1}$, reduzidos para 515 $mgHAc.L^{-1}$ no efluente. A alcalinidade a bicarbonato, nula no afluente, aumentou para 2855 $mgCaCO_3.L^{-1}$ no efluente. A condição apresentou rendimento de metano por matéria removida de 15,76 $mmolCH_4.gDQO^{-1}$, produtividade molar de 208 $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$ e composição de metano no biogás de 72,0%. O rendimento acima de valor teórico de 15,6 $mmolCH_4.gDQO^{-1}$ é supostamente devido à presença biomassa morta dentro do reator e de sólidos acumulados dentro do mesmo, os quais podem ter gradualmente servido como substrato para a geração de metano, superestimando o valor que tem por base a diferença entre a matéria orgânica que entra e a que sai do reator.

Tabela 5.13 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 7

Parâmetro		Afluente				Efluente			
C_{MOT}	(mgDQO.L^{-1})	15213	±	316	(15)	2042	±	399	(9)
C_{MOF}	(mgDQO.L^{-1})	—		—		1706	±	353	(9)
ε_{MOT}	(%)	—		—		86,5	±	2	(9)
ε_{MOF}	(%)	—		—		88,8	±	2	(9)
C_{CT}	(mgCarboidrato.L^{-1})	4512	±	89	(15)	155	±	29	(11)

Tabela 5.13 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 7 (continuação)

Parâmetro		Afluente				Efluente			
C_{CF}	(mgCarboidrato.L^{-1})	—		—		111	±	20	(11)
ε_{CT}	(%)	—		—		96,6	±	1	(11)
ε_{CF}	(%)	—		—		97,5	±	0	(11)
pH		6,3	±	0,1	(13)	7,6	±	0,2	(8)
AP	(mgCaCO$_3$.L^{-1})	395	±	82	(13)	2454	±	150	(8)
AI	(mgCaCO$_3$.L^{-1})	993	±	94	(13)	766	±	134	(8)
AT	(mgCaCO$_3$.L^{-1})	1388	±	164	(13)	3220	±	98	(8)
AVT	(mgHAc.L^{-1})	2472	±	323	(13)	515	±	91	(8)
AB	(mgCaCO$_3$.L^{-1})	0	±	0	(13)	2855	±	121	(8)
ST	(mg.L^{-1})	14464	±	363	(5)	6272	±	981	(5)
SVT	(mg.L^{-1})	9753	±	290	(5)	2367	±	239	(5)
SST	(mg.L^{-1})	476	±	257	(5)	274	±	106	(5)
SSV	(mg.L^{-1})	419	±	232	(5)	220	±	88	(5)
M_{SVT}	(g)	130,3		—		—		—	
C_X	(g.L^{-1})	43,4		—		—		—	
C_X'	(g.suporte^{-1})	2,42		—		—		—	
$COVA_{MO}$	(gDQO.L^{-1}.d^{-1})	15,27		—		—		—	
$COVR_{MO}$	(gDQO.L^{-1}.d^{-1})	—		—		13,22		—	
$COEA_{MO}$	(gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1})	0,35		—		—		—	
$COER_{MO}$	(gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1})	—		—		0,31		—	
$COVA_C$	(gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1})	4,5		—		—		—	
$COVR_C$	(gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1})	—		—		4,4		—	
$COEA_C$	(gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1})	0,10		—		—		—	
$COER_C$	(gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1})	—		—		0,10		—	
V_G	(CNTP-mL.ciclo^{-1})	—		—		6537	±	483	(10)
V_{CH4}	(CNTP-mLCH$_4$.ciclo^{-1})	—		—		4682	±	346	(9)
n_{CH4}	(molCH$_4$.d^{-1})	—		—		0,63		—	
X_{CH4}	(%)	—		—		72,0	±	0,69	(10)
PrM	(molCH$_4$.m^{-3}.d^{-1})	—		—		208		—	
PrME	(molCH$_4$.kgSVT^{-1}.d^{-1})	—		—		4,8		—	
PrV	(CNTP-mLCH$_4$.L^{-1}.d^{-1})	—		—		4672		—	
PrVE	(CNTP-mLCH$_4$.gSVT^{-1}.d^{-1})	—		—		108		—	
$RMCA_{MO}$	(mmolCH$_4$.gDQO^{-1})	—		—		13,65		—	
$RMCR_{MO}$	(mmolCH$_4$.gDQO^{-1})	—		—		15,76		—	
V_A	(mL)	1006	±	40	(15)	—		—	
V_{RES}	(mL)	1600		—		—		—	

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão

5.9.1 Perfis do Ensaio 7

Assim como nos ensaios anteriores, o ponto de maior concentração de DQO no perfil foi no ponto de 4 horas, 3680 mgDQO.L^{-1}, sendo o menor valor 1886 mgDQO.L^{-1}, registrado no efluente (Figura 5.45). Já no caso de carboidratos, o maior valor foi registrado em 2 horas, 236 mgCarboidrato.L^{-1}, e o menor valor 135 mgCarboidrato.L^{-1}.

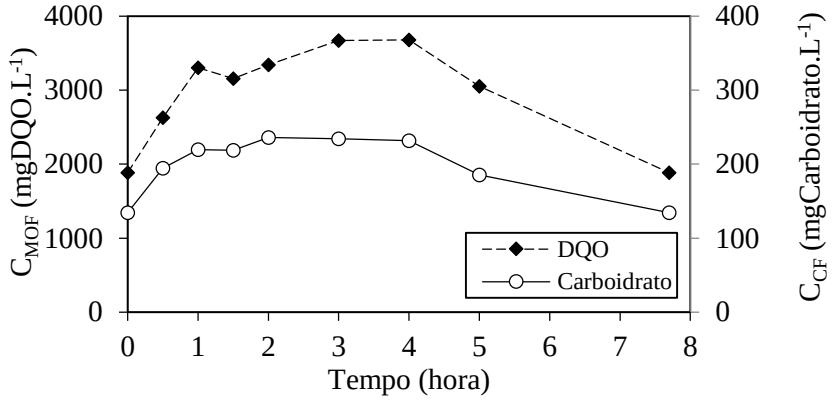

Figura 5.45 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 7

O pH durante o perfil variou de 7,25 a 7,95, sendo o menor ponto as 3 horas, e o maior no efluente (Figura 5.46). A alcalinidade a bicarbonato variou de 1664 a 2737 mg$CaCO_3$.L^{-1}, enquanto os ácidos variaram de 595 a 1518 mgHac.L^{-1}.

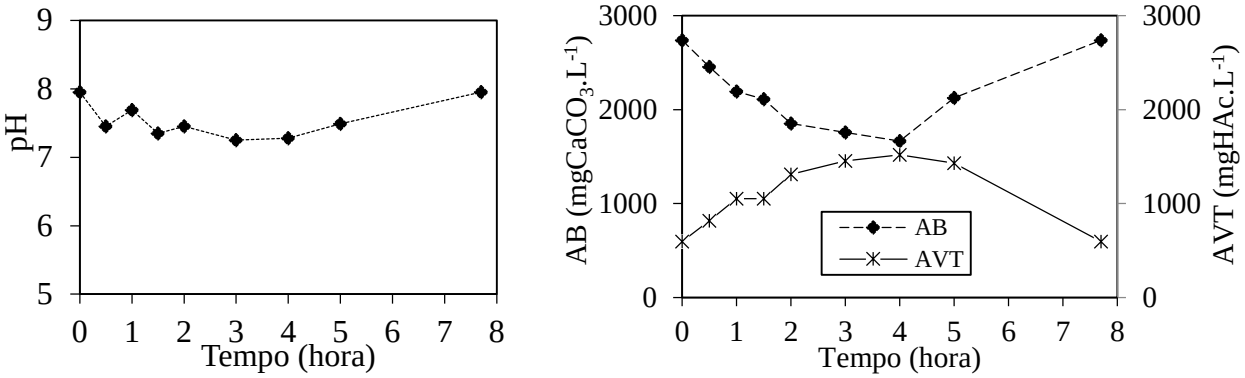

Figura 5.46 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 7

Do mesmo modo que nos demais ensaios, todo o etanol alimentado foi consumido durante o ciclo (Figura 5.47), atingindo no entanto um pico 82 mg.L^{-1}. Os demais metabólitos intermediários, ácidos acético, propiônico e butírico, atingiram concentrações de 713, 335 e 202 mg.L^{-1}, respectivamente, sendo reduzidos a 288, 135 e 53 mg.L^{-1} no efluente.

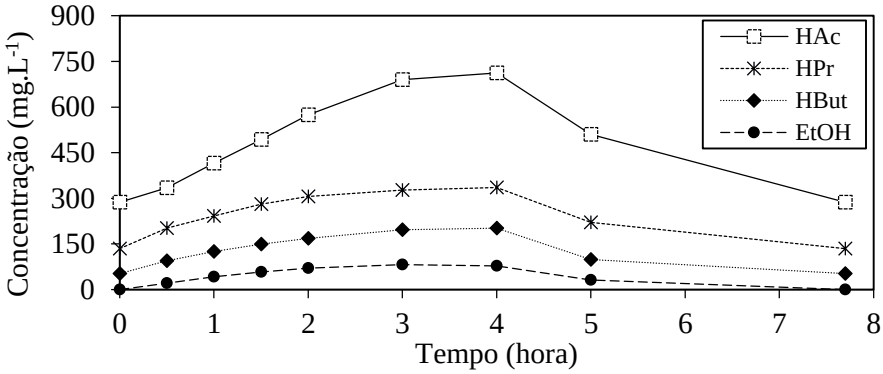

Figura 5.47 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 7

A média dos perfis de produção de biogás destacou uma produção de 6537 mL.ciclo^{-1} (Figura 5.48). O perfil da composição do biogás, relatou concentrações de 21,88 mmolCH_4.L^{-1} e 8,45 mmolCO_2.L^{-1} (Figura 5.49), representando 72% de metano no biogás.

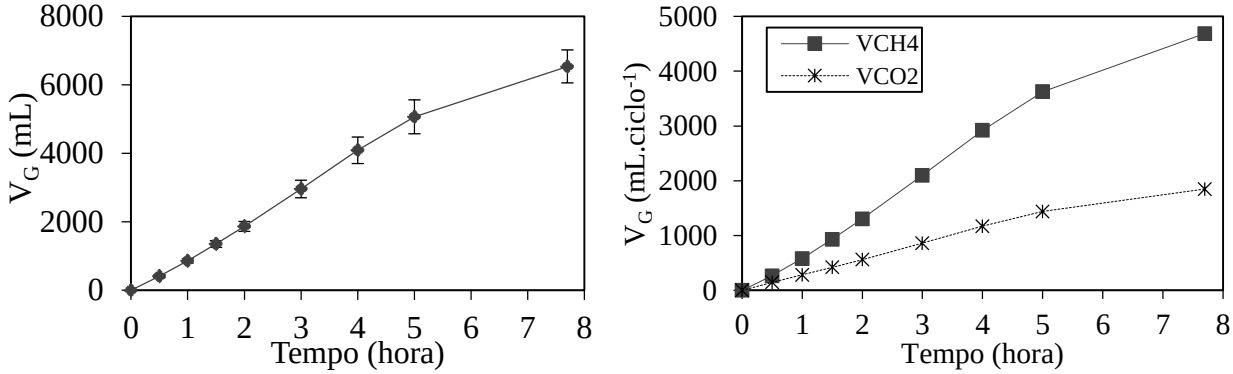

Figura 5.48 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 7

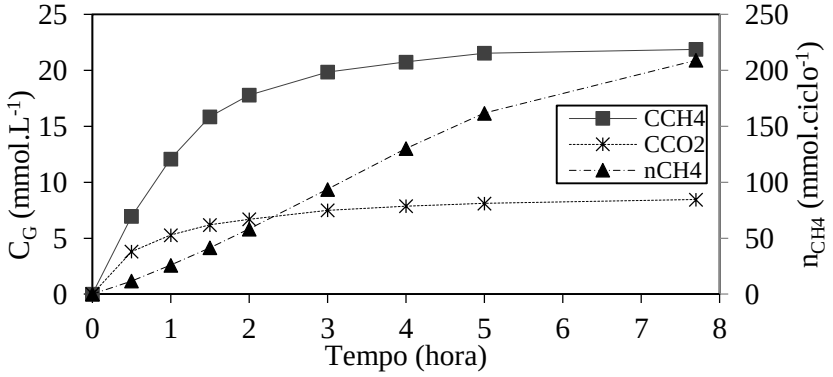

Figura 5.49 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 7

5.10 **Análise da carga orgânica volumétrica aplicada (Ensaios 2, 5, 6 e 7)**

Os quatro ensaios (2, 5, 6 e 7) foram operados com tempo de ciclo de 8 horas, alterando-se a concentração afluente (5000, 7500, 10000, 15000 mgDQO.L^{-1}) e, portanto, a carga (5, 7,5, 10 e 15 gDQO.L^{-1}.d^{-1}). Ressalta-se que os Ensaios 5, 6 e 7 não foram realizadas cronologicamente em seguida do Ensaio 2. Deste modo, a fim de facilitar a visualização dos dados de interesse, os gráficos apresentados nessa subseção (5.10) apresentam em seu eixo horizontal um espaçamento vazio condizente ao período dos Ensaios 3 e 4. Em função das concentrações de DQO afluente terem sido maiores, as concentrações efluente também foram maiores. O aumento da carga de 5 para 7,5 gDQO.L^{-1}.d^{-1} não resultou em alteração da eficiência, no entanto, os aumentos para 10 e para 15 gDQO.L^{-1}.d^{-1}, resultaram na diminuição deste parâmetro (Figura 5.50), de modo que os Ensaios 2, 5, 6 e 7 apresentaram eficiências médias de remoção DQO de 92,5, 92,4, 91,3 e 88,8%, respectivamente.

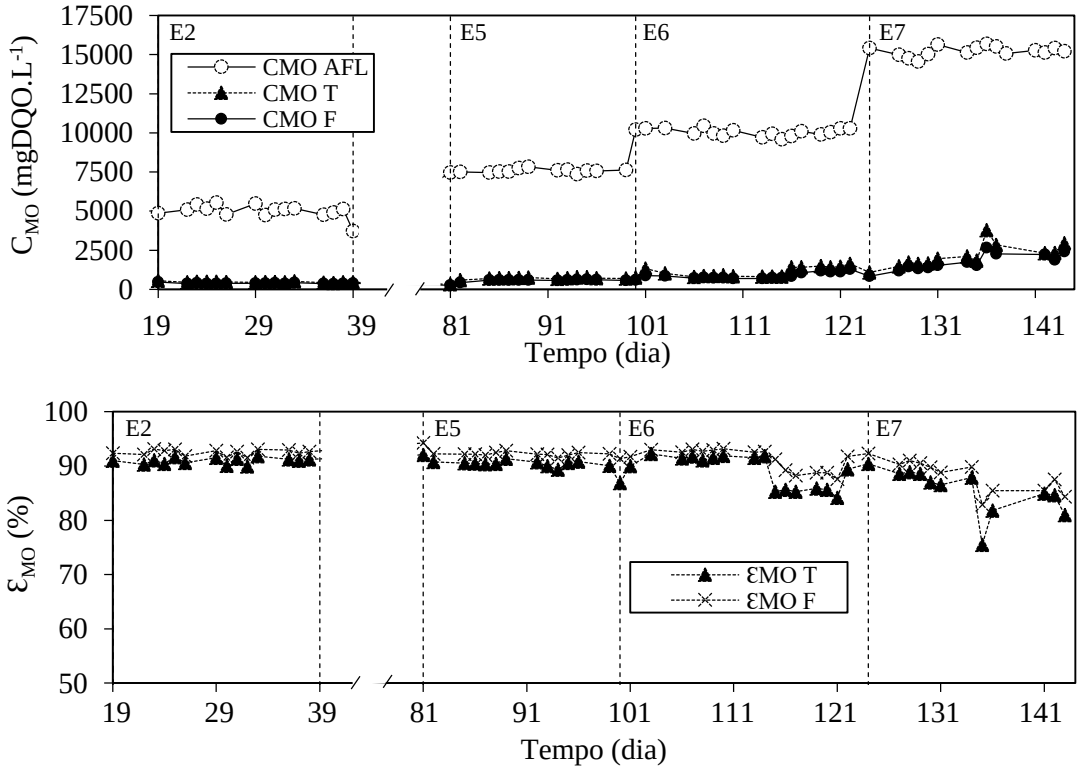

Figura 5.50 – Monitoramento das concentrações de DQO dos Ensaios 2, 5, 6 e 7 e respectivas eficiências de remoção

O mesmo padrão apresentado pelo parâmetro de DQO foi também apresentado para os carboidratos, no sentido de maiores concentrações afluente resultarem em maiores valores efluente, no entanto em proporção menor à da diferença da DQO. Já com relação à eficiência de remoção, o aumento de carga não resultou no decaimento do parâmetro, apresentando valores médios similares (Figura 5.51), de modo que os Ensaios 2, 5, 6 e 7 apresentaram eficiências média de 97,1, 97,4, 97,5 e 97,5%, respectivamente.

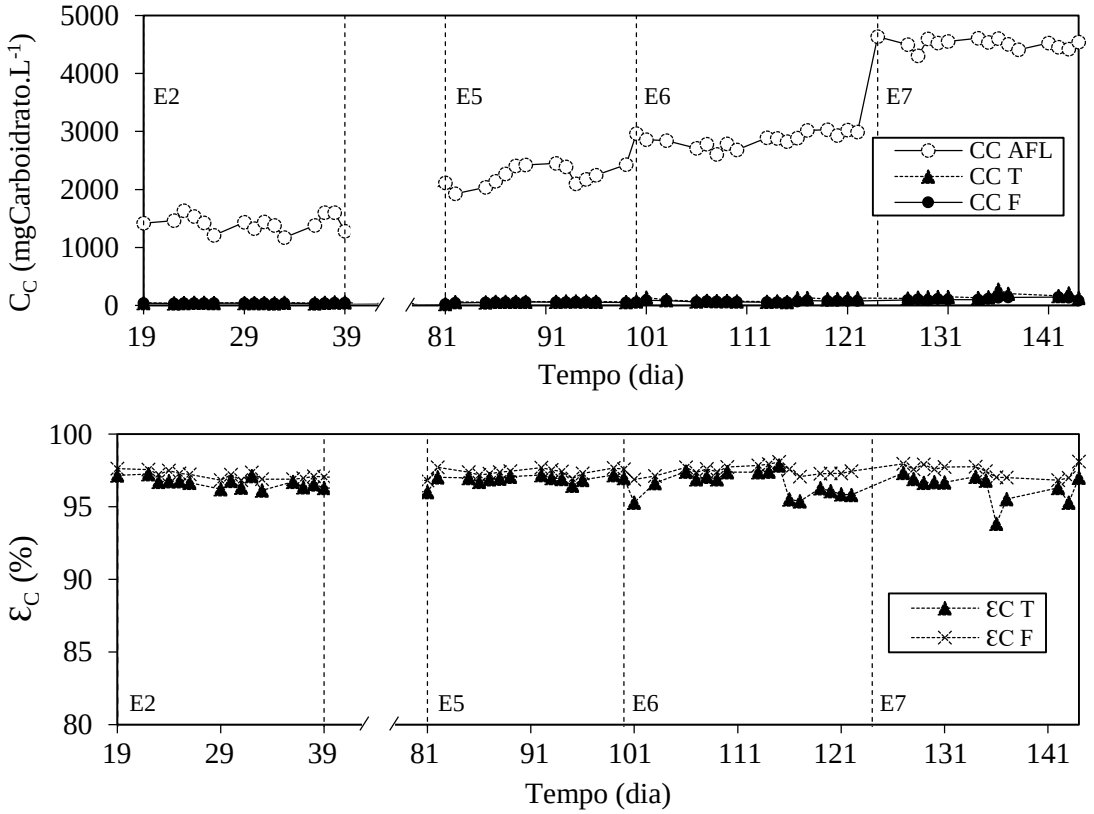

Figura 5.51 – Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 2, 5, 6 e 7 e respectivas eficiências de remoção

Uma vez que as cargas foram aumentadas, e, portanto, as diluições foram menores, foram realizadas lavagens do reator, dado que a vinhaça apresenta grande quantidade de sólidos totais. As lavagens foram realizadas próximas à metade do tempo de duração de cada ensaio, a fim de evitar o acúmulo de sólidos no leito do reator e na parte inferior do reservatório de recirculação. No entanto, nos Ensaios 6 e 7, nota-se, na Figura 5.50, que a lavagem do reator resultou em um pequeno distúrbio no sistema, reduzindo a eficiência de remoção e aumentando a diferença entre

as eficiências para amostras filtradas e não filtradas, mas não a ponto de desestabilizar o processo. Este distúrbio apresentado é creditado ao fato de que após a lavagem do reator e do reservatório, parte do meio líquido do volume residual, o qual continha grande concentração de sólidos, era substituído pelo mesmo meio que alimentava o reator, sendo este diluído de modo a manter a mesma concentração de DQO apresentada no efluente, e, portanto, no interior do reator. No entanto, a diluição não era acompanhada de suplemento de alcalinizante, fazendo com que o meio líquido substituído apresentasse ausência de alcalinidade a bicarbonato e, apesar da diluição, considerável presença de ácidos, diferentemente do meio removido, que apesar do alto conteúdo de sólidos, apresentava alta alcalinidade a bicarbonato e baixa concentração de ácidos.

As condições em questão apresentaram pouca variação do pH afluente, visto que a relação de alcalinizante por matéria orgânica foi mantida em 0,1 na maior parte do tempo (Figura 5.52). Apesar do aumento de carga, o pH efluente apresentou baixa variação, sendo a variação apresentada creditada à lavagem do reator, e consequente aumento de ácidos no sistema. Os valores médios de pH dos efluentes dos Ensaios 2, 5, 6 e 7 foram de 7,8, 7,9, 7,9 e 7,6, respectivamente, mantendo-se, portanto, próximo aos valores ideais para a produção de metano, e sempre maiores do que os valores de pH afluentes, mesmo que para cargas maiores.

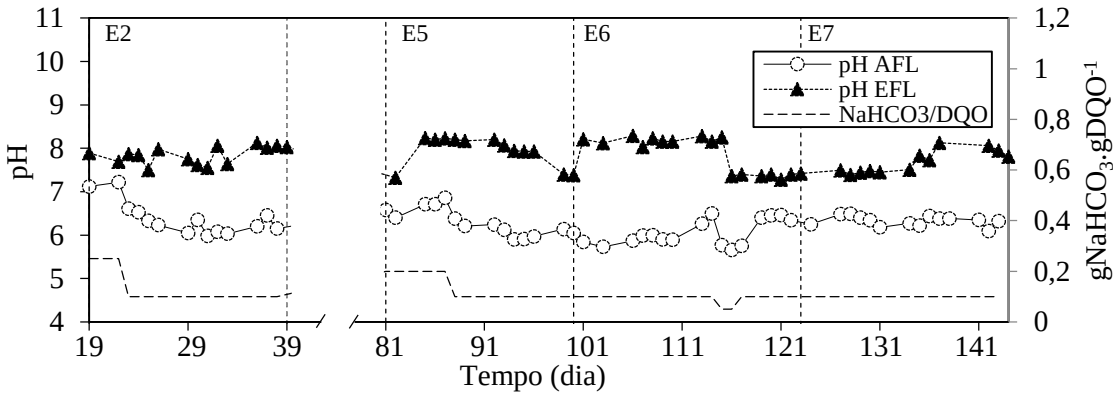

Figura 5.52 – Monitoramento do pH e da relação de bicarbonato de sódio por DQO dos Ensaios 2, 5, 6 e 7

A redução da alcalinidade a bicarbonato e aumento de ácidos no efluente pós lavagem do reator podem ser observados na Figura 5.53. No entanto, nota-se que o sistema tende a retornar ao valor anterior, de modo que a acalinidade tende a aumentar, e os ácidos a reduzirem. Em termos de valores médios, o aumento de carga resultou no aumento da alcalinidade a bicarbonato do meio,

tal que os Ensaios 2, 5, 6 e 7 apresentaram valores de 1093, 1665, 1996 e 2855 $mgCaCO_3.L^{-1}$. No entanto, também ocorreu aumento dos ácidos no efluente com valores médios de 72, 95, 199 e 515 $mgHAc.L^{-1}$. Apesar do aumento do valor médio dos ácidos ter sido mais acentuado no Ensaio 7, vale lembrar que o mesmo foi mais afetado pela lavagem do reator.

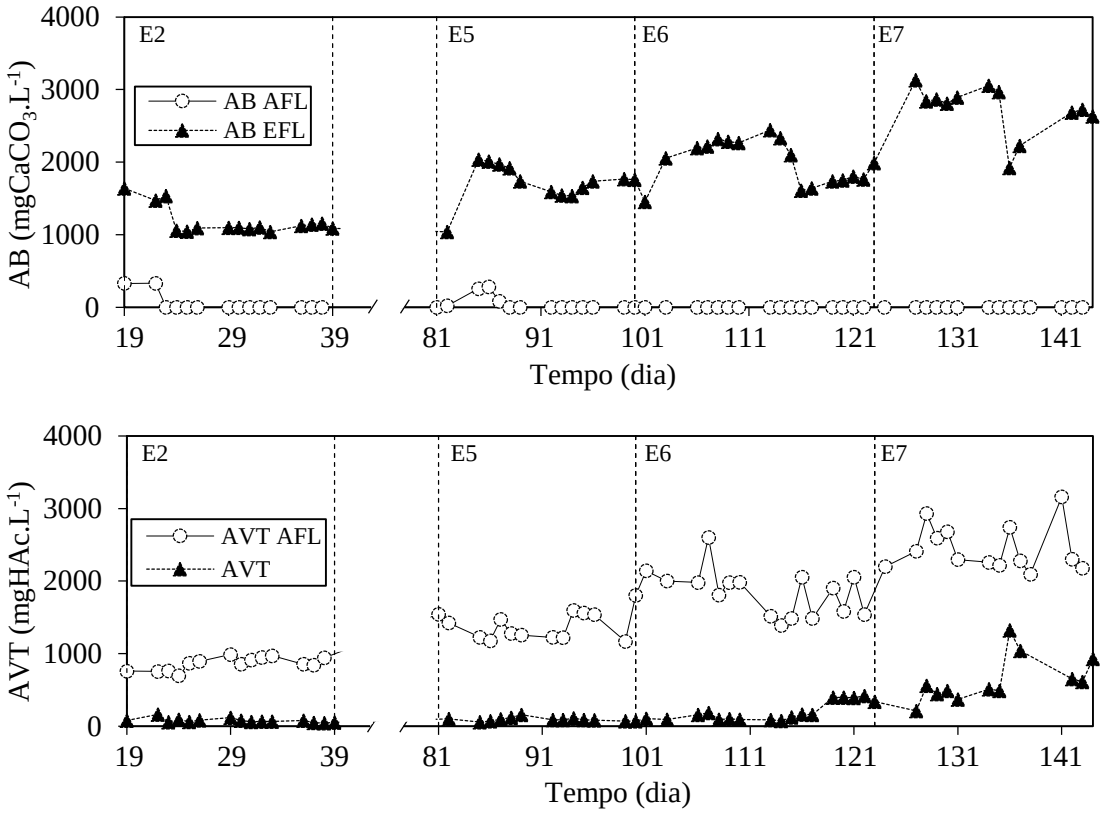

Figura 5.53 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato e dos ácidos voláteis totais dos Ensaios 2, 5, 6 e 7

O aumento da carga resultou no aumento das concentrações de ácidos intermediários no efluente (Figura 5.54). No entanto, nota-se que esse aumento não foi proporcional ao aumento da carga, uma vez que do Ensaio 2 para o 5, da carga de 5 para 7,5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, pouco foi o acréscimo desses ácidos. Já da carga de 10 para 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ o aumento dos ácidos foi maior do que 50%. As relações de ácido propiônico por ácido acético para os Ensaio 2, 5, 6 e 7 foram de 0,33, 0,38 0,38 e 0,47, respectivamente.

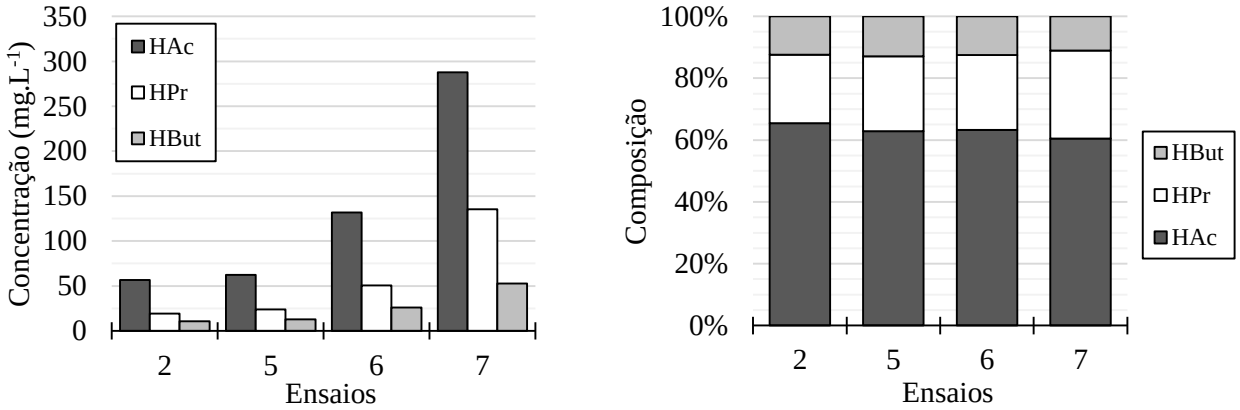

Figura 5.54 – Ácidos intermediários nos efluentes dos Ensaios 2, 5, 6 e 7

Pela série de sólidos dos ensaios (Tabela 5.14), nota-se que o aumento da carga não induziu a perda de biomassa do sistema, indicado pela manutenção de valores de sólidos menores no efluente do reator. Estes parâmetros sugerem, portanto, que a carga imposta à biomassa do reator não impôs condições agravantes.

Tabela 5.14 – Sólidos dos Ensaios 2, 5, 6 e 7

Parâmetro	E2		E5		E6		E7	
($mg.L^{-1}$)	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
ST	5986	2934	7611	3830	9802	4881	14464	6272
SVT	4028	1495	4836	1407	6513	1638	9753	2367
SST	423	103	212	114	361	252	476	274
SSV	366	57	167	88	298	177	419	220

O aumento da carga, e consequentemente do substrato, resultou no aumento da produção de biogás (Figura 5.55), sendo esse aumento ainda mais acentuado no ensaio a 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$. No entanto, resultou também na variação da composição de metano no biogás, porém não a ponto de reduzir a produção de metano. Desse modo, os Ensaios 2, 5, 6 e 7 apresentaram produções diárias de metano de 3337, 5831, 8268 e 14045 CNTP-$mLCH_4.d^{-1}$.

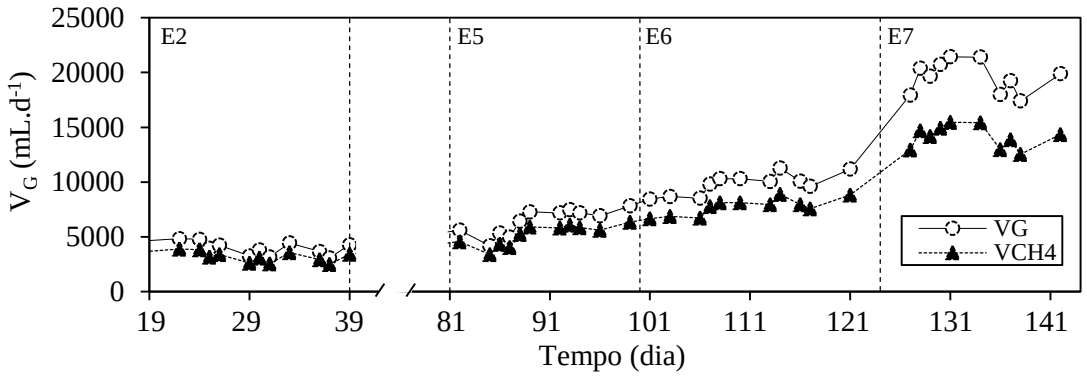

Figura 5.55 – Produção diária de biogás e de metano dos Ensaios 2, 5, 6 e 7

Dado que o ajuste para o Ensaio 2 já foi ilustrado anteriormente, a Figura 5.56 ilustra os ajustes do modelo cinético para os Ensaios 5, 6 e 7. Todos os ajustes resultaram em parâmetros indicando preferência pela rota hidrogenotrófica na metanogênese (Tabela 5.15). O aumento da carga resultou no aumento dos parâmetros cinéticos da metanogênese.

Tabela 5.15 – Parâmetros do modelo cinético para os Ensaios 2, 5, 6 e 7 (continua)

Etapa	Constante	2	5	6	7
Hidrólise e acidogênese	K'_{1S} (h^{-1})	3,12	3,73	3,26	2,80
	K_{1HAC} (h^{-1})	2,36	3,51	14,21	6,23
	K_{1H} (h^{-1})	5,69	5,21	9,36	9,42
	K_{2HPR} (h^{-1})	7,29	5,39	14,38	8,64
	K_{2H} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00	0,00
	K_{3HBU} (h^{-1})	2,78	2,12	2,89	1,17
	K_{3H} (h^{-1})	5,69	5,21	9,36	9,42
Acetogênese	K_{4HBU} (h^{-1})	0,63	0,47	0,32	0,11
	K_{4HPR} (h^{-1})	1,89	2,40	4,47	1,99
	K_{4H} (h^{-1})	0,00	0,34	0,00	3,35
	K_{5HPR} (h^{-1})	2,01	2,29	3,75	1,46
	K_{5HAC} (h^{-1})	0,00	0,00	7,59	5,12
	K_{5H} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00	0,00
	K_{6ETOH} (h^{-1})	0,63	0,50	0,19	0,18
	K_{6HAC} (h^{-1})	0,00	0,00	4,22	5,80
	K_{6H} (h^{-1})	1,82	0,00	0,00	0,00

Tabela 5.15 – Parâmetros do modelo cinético para os Ensaios 2, 5, 6 e 7 (continuação)

Etapa	Constante	2	5	6	7
Metanogênese	K_{7HAC} (h^{-1})	0,19	0,29	5,34	2,72
	K_{7M} (h^{-1})	0,00	0,00	0,79	0,00
	K_{8H} (h^{-1})	4,33	1,49	10,78	12,58
	K_{8M} (h^{-1})	6,65	4,27	10,28	13,36

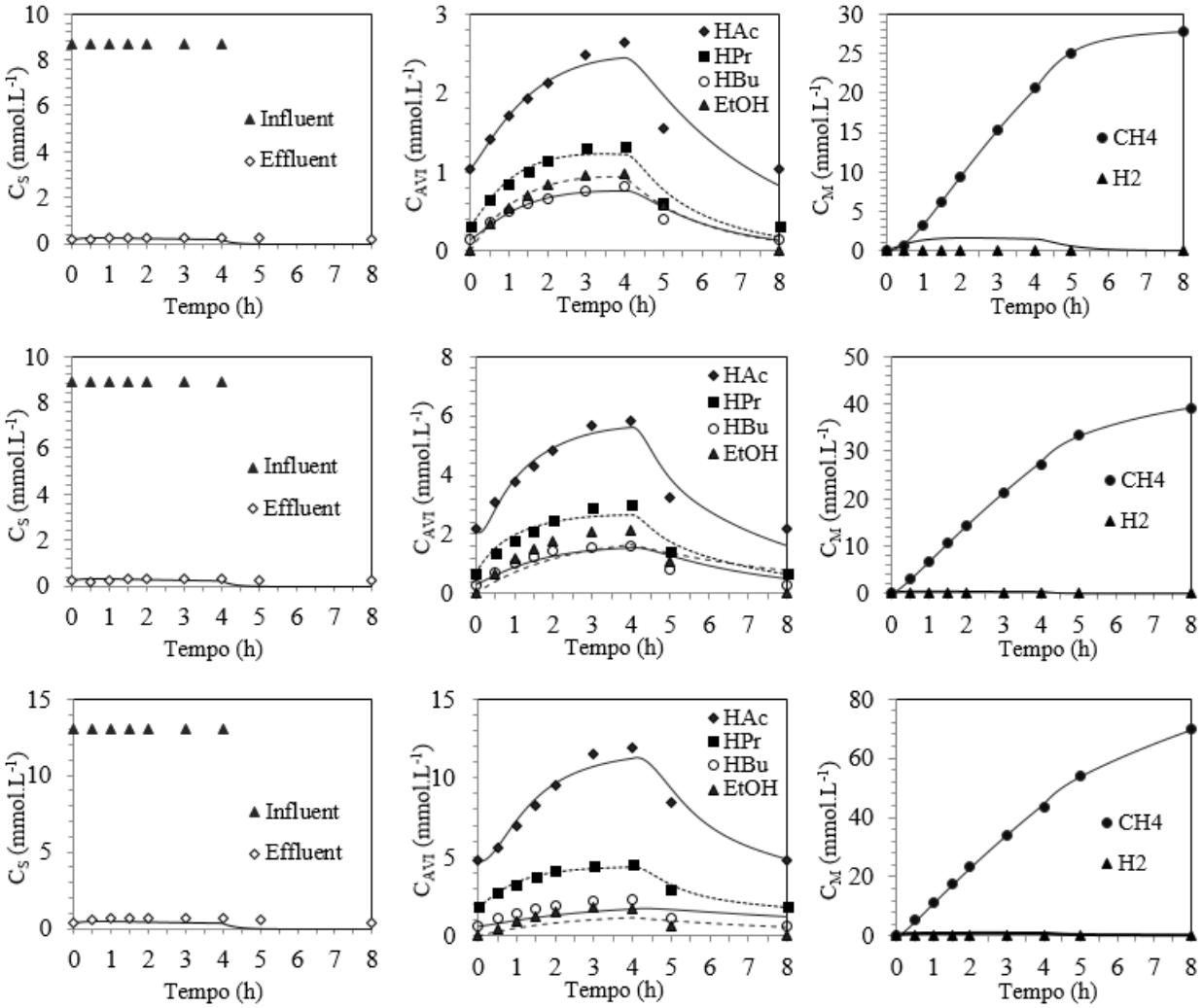

Figura 5.56 – Ajuste do modelo cinético (linhas) para os dados monitorados (marcadores) dos Ensaios 5, 6 e 7

Todos os ensaios analisados nesta seção apresentaram remoções de DQO acima de 88%, e considerando que as variações mais destacadas de alcalinidade e ácidos apresentadas foram induzidas pela lavagem do reator, o processo em si não apresentou sinais de instabilidade de modo

que resultasse em acúmulo de ácidos. Considerando o foco do trabalho residir em melhores condições de produção de metano, o aumento da carga melhorou o desempenho do reator de modo que a carga de 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, apesar de não ter apresentado a melhor composição de metano no biogás ou melhor eficiência de remoção de matéria orgânica, apresentou os melhores resultados (Tabela 5.16) tanto no quesito de rendimento de metano por matéria orgânica removida ou aplicada, quanto de produtividade de metano.

Tabela 5.16 – Indicadores de desempenho dos Ensaios 2, 5, 6 e 7

Parâmetro	2			5			6			7		
$COVA_{MO}$	5,15			7,69			10,14			15,27		
C_{MOTAFL}	5090 ± 262	(14)		7572 ± 124	(13)		10043 ± 238	(17)		15213 ± 316	(15)	
ε_{MOF}	92,5 ± 0,5	(14)		92,4 ± 0,6	(13)		91,3 ± 1,9	(17)		88,8 ± 2,1	(9)	
C_{CTAFL}	1430 ± 137	(14)		2239 ± 171	(13)		2865 ± 125	(17)		4512 ± 89	(15)	
ε_{CF}	97,1 ± 0,2	(14)		97,4 ± 0,2	(13)		97,5 ± 0,3	(17)		97,5 ± 0,4	(11)	
pH_{AFL}	6,3 ± 0,2	(12)		6,1 ± 0,2	(8)		6,1 ± 0,3	(17)		6,3 ± 0,1	(13)	
pH_{EFL}	7,8 ± 0,2	(12)		7,9 ± 0,3	(8)		7,9 ± 0,4	(17)		7,6 ± 0,3	(8)	
AVT_{AFL}	877 ± 86	(12)		1355 ± 177	(8)		1842 ± 314	(17)		2472 ± 323	(13)	
AVT_{EFL}	72 ± 21	(12)		95 ± 28	(8)		199 ± 131	(17)		515 ± 91	(8)	
AB_{AFL}	0 ± 0	(12)		0 ± 0	(8)		0 ± 0	(17)		0 ± 0	(13)	
AB_{EFL}	1093 ± 36	(12)		1665 ± 98	(8)		1996 ± 303	(17)		2855 ± 121	(8)	
V_G	1386 ± 128	(7)		2396 ± 145	(7)		3444 ± 200	(8)		6537 ± 483	(10)	
V_{CH4}	1112 ± 102	(7)		1944 ± 117	(7)		2756 ± 138	(6)		4682 ± 346	(9)	
X_{CH4}	80,2 ± 0,32	(7)		81,1 ± 0,15	(7)		78,9 ± 1,04	(8)		72,0 ± 0,69	(10)	
PrM	49,3			86,1			122,4			208,5		
PrME	1,55			2,11			2,96			4,81		
$RMCA_{MO}$	9,57			11,19			12,07			13,65		
$RMCR_{MO}$	10,52			12,36			13,57			15,76		

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão. $COVA_{MO}$ ($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$); C_{MOTAFL} ($mgDQO.L^{-1}$); C_{CTAFL} ($mgCarboidrato.L^{-1}$); ε_{MOF} e ε_{CF} (%); AVT ($mgHAc.L^{-1}$); AB ($mgCaCO_3.L^{-1}$); V_G ($CNTP\text{-}mL.ciclo^{-1}$); V_{CH4} ($CNTP\text{-}mLCH_4.ciclo^{-1}$); X_{CH4} (%); PrM ($molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$); PrME ($molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1}$); $RMCA_{MO}$ e $RMCR_{MO}$ ($mmolCH_4.gDQO^{-1}$).

Por definição, a análise da COVA permite relacionar o quanto de massa é aplicada por volume de reator por um determinado tempo. Em termos práticos permite a comparação entre reatores com diferentes dimensões a fim de definir quanto de tempo é necessário para tratar uma certa quantidade de matéria orgânica, e por consequência o quanto de volume de reator, ou espaço, é necessário em uma estação de tratamento. Considerando que tanto a vinhaça quanto o soro apresentam elevados conteúdos de matéria orgânica, grande parte dos estudos envolvendo essas águas residuárias se dedicam direta ou indiretamente à análise da influência da carga orgânica, de

modo a buscar melhores desempenhos em altas cargas e, por consequência, a possibilidade da utilização reatores menores. Esses fatores fazem com que a influência da COVA seja talvez o parâmetro mais explanado na literatura, seja pela variação da concentração afluente ou do tempo de detenção.

Bezerra et al. (2009) investigaram diferentes cargas (3, 6 e 12 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$) em um AnSBBR com recirculação da fase líquida tratando soro de queijo a 30 ºC. Foi destacada uma tendência de redução da eficiência de remoção de matéria orgânica conforme o aumento da carga. O mesmo padrão foi notado por Damasceno et al. (2007), o qual analisou o tratamento de soro em um AnSBBR com agitação mecânica a 30 ºC, para as cargas de 2, 4, 8 e 12 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$.

Lovato et al. (2017) avaliaram a codigestão de soro e glicerina, com uma composição de 67 e 33%, respectivamente, em um AnSBBR com agitação mecânica a 30 ºC, operando em batelada alimentada com cargas 5 e 7,5 $gDQO.L^{-1}$. O trabalho relatou impactos negativos do aumento da carga, com redução da eficiência de remoção de matéria orgânica, do rendimento e da produtividade de metano.

Siqueira et al. (2018) examinaram o aumento da COVA, de 6,20 a 30,34 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, na digestão de soro em um AnSBBR com agitação mecânica, operado em batelada, a 55 ºC. O estudo relatou aumento da produtividade de metano (324 $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$) até a carga de 24,68 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, tal que cargas maiores resultaram em menores valores de carga removida e menores produtividades e rendimentos de metano. Apesar deste resultado, o melhor rendimento foi obtido para a carga de 12,81 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, apesar de estar acima do teórico. No entanto, mesmo que com um rendimento menor, a carga de 24,68 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ compensou a produtividade devido à quantidade matéria orgânica convertida. Pela correlação entre carga aplicada e removida, os resultados indicaram nesta carga a máxima capacidade de assimilação de matéria orgânica do reator.

Albanez et al. (2016a) observaram a digestão anaeróbia de vinhaça em um AnSBBR com agitação mecânica a 30ºC, com aumento da COVA de 1,18 a 5,54 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$. Os melhores resultados foram obtidos para a maior carga testada com eficiência de remoção de matéria orgânica de 83%, produtividade de metano de 43,43 $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$ e composição de metano de 77%. O melhor rendimento, no entanto, foi relatado para a carga de 4,41 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$.

Almeida et al. (2017) estudaram o aumento da COVA (1,09 a 10,07 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$) na digestão de vinhaça em um AnSBBR com agitação mecânica, operado em batelada, a 30 ºC. Assim

como neste trabalho, a maior produtividade (123 $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$) foi relatada na maior carga testada. No entanto, o melhor rendimento e composição de metano no biogás foram encontrados a uma carga de 8,18 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$.

Siqueira, Damiano e Silva (2013) verificaram a influência do aumento da COVA (3,33 a 26,19 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$) na digestão da vinhaça em um AFBR operado a 30 ºC. Apesar de uma carga de 19,87 ter apresentado a melhor remoção de matéria orgânica, a maior carga testada apresentou a melhor produtividade de metano (5,37 $m^3CH_4.m^{-3}.d^{-1}$).

Fuess et al. (2017) avaliaram o aumento da carga tratando vinhaça em um sistema combinado a 55 ºC. O sistema composto por um APBR operando a fase acidogênica e um ASTBR na fase metanogênica foi submetido a cargas de 15 a 30 $gDQO.L^{-1}$, tal que os melhores resultados foram obtidos para a carga de 25 $gDQO.L^{-1}$ com eficiência de remoção de matéria orgânica de 80,7%, produtividade de metano de 4505 $mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$ e rendimento de metano por matéria removida de 301 $mLCH_4.gDQO^{-1}$.

Com base na literatura detalhada e neste trabalho é possível notar, portanto, que o aumento da carga tende a aumentar a produção de biogás, e de metano no caso, uma vez que há o aumento do substrato. E que o aumento da carga além de certa capacidade do reator, tende a diminuir o rendimento, por imposição de concentração excessiva de substrato ou por não delimitação do tempo de reação suficiente. Vale ressaltar que vários fatores influem na carga orgânica tolerável, considerando a manutenção do desempenho do sistema. Speece (1996), por exemplo, lista os seguintes fatores: concentração de biomassa retida no reator; transferência de massa; biodegradabilidade do substrato; temperatura; toxicidade do substrato; pH; e configuração do reator.

A partir da queda do rendimento é esperado que em algum momento o aumento da carga, e, portanto, do substrato, não compense a queda do rendimento e então a produtividade também comece a cair. Neste trabalho, no entanto, não foi encontrado este ponto de inflexão no desempenho do reator. A partir de então é possível inferir que o reator possa vir a operar em uma carga maior. No entanto, vale lembrar mais uma vez que o rendimento da melhor condição ultrapassou o teórico, indicando alguma influência inerente à matéria orgânica afluente utilizada para o cálculo, seja essa o acúmulo de sólidos afluentes e/ou consumo da própria biomassa. Porém, é de se esperar que o aumento da carga, em algum ponto, resulte em queda do desempenho, tal que desse ponto seja determinado um ponto ótimo para a configuração de reator aqui utilizada.

Contudo vale destacar a expressividade do resultado aqui encontrado. A uma carga de 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, valor considerado alto para sistemas mesofílicos, o reator apresentou uma alta remoção de matéria orgânica e alta produtividade, conciliando, portanto, a adequação ambiental do resíduo a um bom aproveitamento energético.

5.11 Ensaio 8 (15000 $mgDQO.L^{-1}$; 8h; Batelada Alimentada; 25ºC)

O Ensaio 8 (Tabela 5.17) teve duração de 25 dias e operou a uma adição de bicarbonato por DQO com relação de 0,1. A carga nominal foi de 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ e a temperatura foi reduzida para 25 ºC. A carga efetiva foi de 14,89 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ e a removida foi de 10,99 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$. A eficiência de remoção de DQO foi de 73,7 e 78,2% para amostras não filtradas e filtradas, respectivamente. O mesmo quesito para carboidratos apresentou eficiência de 93,9 e 96,0%. O pH afluente foi de 6,3, sendo este parâmetro no efluente 7,5. Foram contabilizados uma média de 2383 $mgHAc.L^{-1}$ de ácidos no afluente, sendo reduzidos para 1426 $mgHAc.L^{-1}$ no efluente. A alcalinidade a bicarbonato aumentou de uma média de 35 para 2075 $mgCaCO_3.L^{-1}$. O rendimento de metano por matéria orgânica consumida foi 16,05, a produtividade foi de 176,4 e a composição de metano no biogás foi de 72,2%.

Tabela 5.17 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 8 (continua)

Parâmetro		Afluente				Efluente			
C_{MOT}	($mgDQO.L^{-1}$)	15006	±	342	(16)	3933	±	778	(15)
C_{MOF}	($mgDQO.L^{-1}$)	—		—		3260	±	627	(15)
ε_{MOT}	(%)	—		—		73,7	±	5,4	(15)
ε_{MOF}	(%)	—		—		78,2	±	4,4	(15)
C_{CT}	($mgCarboidrato.L^{-1}$)	4430	±	158	(16)	267	±	43,9	(15)
C_{CF}	($mgCarboidrato.L^{-1}$)	—		—		175	±	33,0	(15)
ε_{CT}	(%)	—		—		93,9	±	1,2	(15)
ε_{CF}	(%)	—		—		96,0	±	0,9	(15)
pH		6,3	±	0,1	(16)	7,5	±	0,4	(16)
AP	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	423	±	52	(16)	1983	±	329	(16)
AI	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	971	±	76	(16)	1105	±	112	(16)
AT	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	1394	±	114	(16)	3087	±	321	(16)
AVT	($mgHAc.L^{-1}$)	2382	±	191	(16)	1426	±	335	(16)
AB	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	35	±	0	(16)	2075	±	423	(16)
ST	($mg.L^{-1}$)	14727	±	418	(6)	7712	±	304	(6)
SVT	($mg.L^{-1}$)	10036	±	334	(6)	3309	±	182	(6)
SST	($mg.L^{-1}$)	315	±	93	(6)	588	±	224	(6)
SSV	($mg.L^{-1}$)	263	±	87	(6)	483	±	198	(6)

Tabela 5.17 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 8 (continuação)

Parâmetro		Afluente		Efluente	
M_{SVT}	(g)	133,7	—	—	—
C_X	($g.L^{-1}$)	44,7	—	—	—
C_X'	($g.suporte^{-1}$)	2,66	—	—	—
$COVA_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	14,89	—	—	—
$COVR_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	—	—	10,99	—
$COEA_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,33	—	—	—
$COER_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—	—	0,25	—
$COVA_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	4,40	—	—	—
$COVR_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	—	—	4,13	—
$COEA_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,10	—	—	—
$COER_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—	—	0,09	—
V_G	($CNTP\text{-}mL.ciclo^{-1}$)	—	—	5374 ± 414	(12)
V_{CH4}	($CNTP\text{-}mLCH_4.ciclo^{-1}$)	—	—	3939 ± 313	(9)
n_{CH4}	($molCH_4.d^{-1}$)	—	—	0,53	—
X_{CH4}	(%)	—	—	72,2 ± 0,40	(10)
PrM	($molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$)	—	—	176,4	—
PrME	($molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1}$)	—	—	3,94	—
PrV	($CNTP\text{-}mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$)	—	—	3953	—
PrVE	($CNTP\text{-}mLCH_4.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	—	—	88,4	—
$RMCA_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	—	—	11,84	—
$RMCR_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	—	—	16,05	—
V_A	(mL)	989 ± 69	(17)	—	—
V_{RES}	(mL)	1740	—	—	—

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão

5.11.1 Perfis do Ensaio 8

Diferente dos demais ensaios, em que o ponto de maior valor de DQO e carboidratos se deu ao término da alimentação, no Ensaio 8 os pontos com maiores valores foram relatados no ponto referente a 1 hora e meia de ciclo (Figura 5.57). A DQO variou de 3189 a 4758 $mgDQO.L^{-1}$ e os carboidratos variaram de 160 a 395 $mgCarboidratos.L^{-1}$.

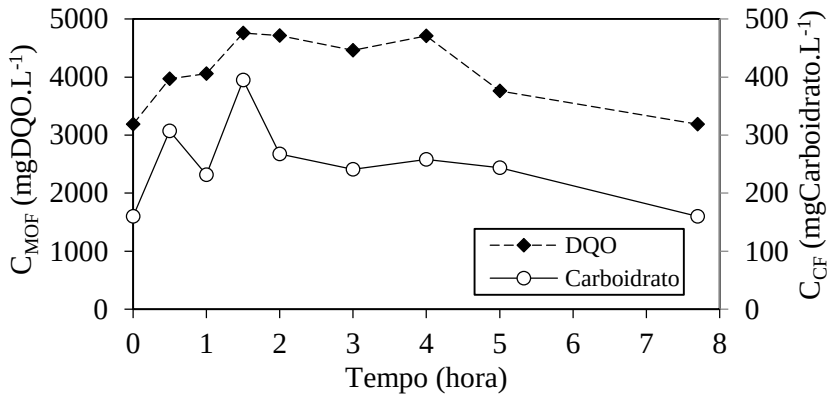

Figura 5.57 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 8

O perfil do pH revelou variação do valor de 6,8 a 7,2, sendo o menor valor encontrado em 4 horas do tempo de ciclo (Figura 5.58). Durante o perfil a concentração de ácidos superou a concentração de alcalinidade a bicarbonato, tal que os ácidos variaram de 1579 a 2353 $mgHAc.L^{-1}$ e a alcalinidade a bicarbonato de 1236 a 2056 $mgCaCO_3.L^{-1}$.

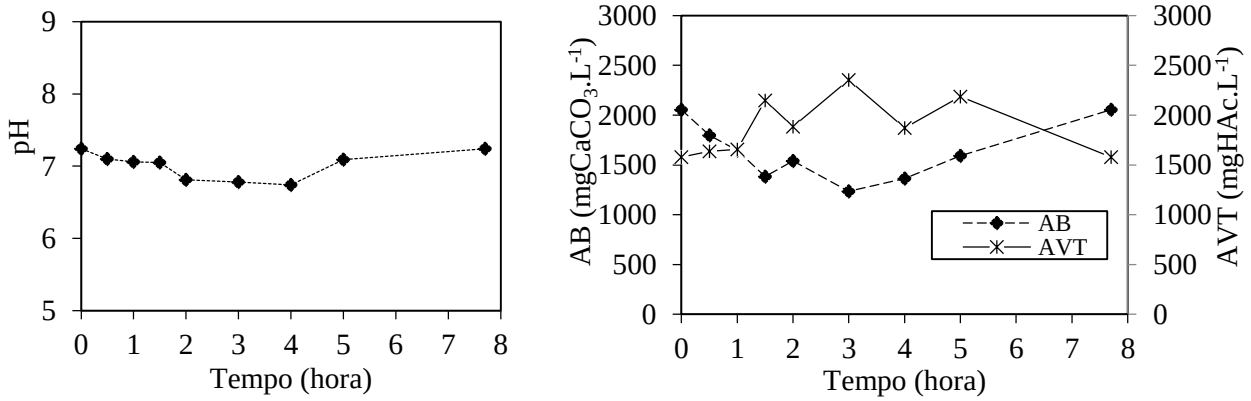

Figura 5.58 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 8

O etanol foi completamente consumido durante o ciclo atingindo um valor máximo de 88 $mg.L^{-1}$ (Figura 5.59). O demais compostos, ácido acético, propiônico e butírico apresentaram pico de concentrações de 1090, 671 e 250 $mg.L^{-1}$, respectivamente, e valores de 581, 261 e 105 $mg.L^{-1}$ no efluente.

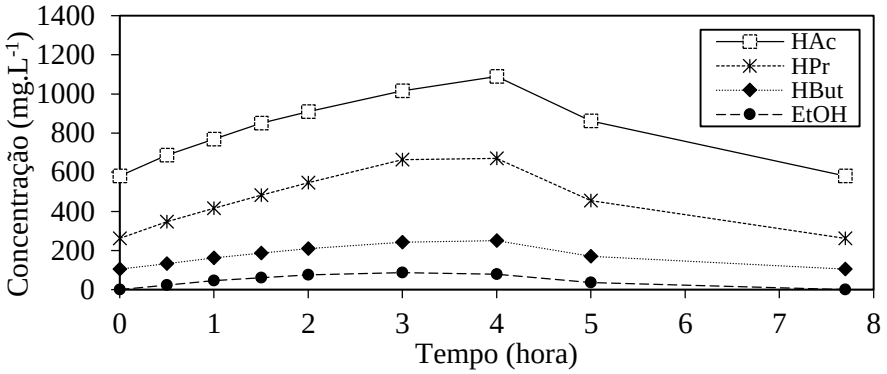

Figura 5.59 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 8

Os perfis de quantidade de biogás denotaram uma produção média de 5374 mL.ciclo^{-1} (Figura 5.60). O perfil da composição do biogás indicou concentrações de 22,44 mmolCH_4.L^{-1} e 8,74 mmolCO_2.L^{-1} (Figura 5.61), representando 72% de metano no biogás.

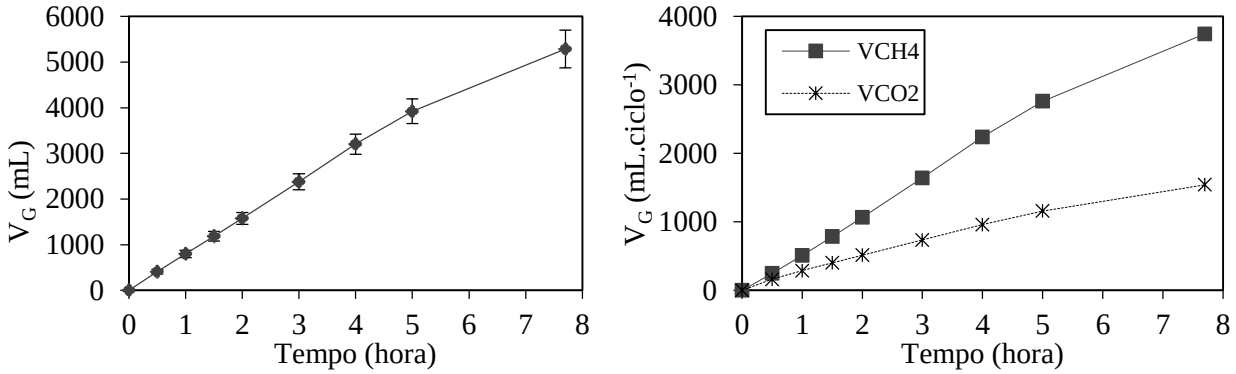

Figura 5.60 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 8

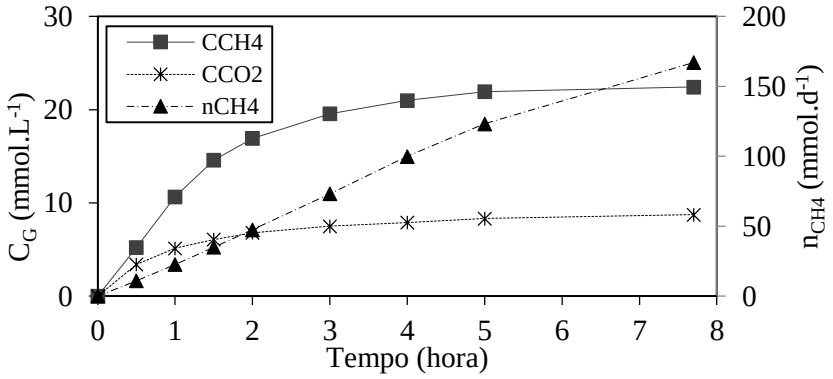

Figura 5.61 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 8

5.12 Ensaio 9 (15000 mgDQO.L^{-1}; 8h; Batelada Alimentada; 35ºC)

O Ensaio 9 (Tabela 5.18) teve duração de 18 dias e foi operado a 35 ºC. A carga nominal foi de 15 gDQO.L^{-1}.d^{-1} e foi utilizada uma relação de bicarbonato por DQO de 0,1 g$NaHCO_3$.gDQO^{-1}. A carga efetiva foi 14,82 gDQO.L^{-1}.d^{-1} tal que a removida foi de 12,45 gDQO.L^{-1}.d^{-1}. A média do pH afluente foi de 6,3 sendo este valor no efluente 7,6. Os ácidos no afluente foram de 2458 mgHac.L^{-1} sendo reduzidos para 576 mgHac.L^{-1} no efluente. A alcalinidade a bicarbonato, nula no afluente, apresentou valor de 2927 mg$CaCO_3$.L^{-1} no efluente. O rendimento de metano por matéria consumida foi de 15,53 mmolCH_4.DQO^{-1}, a produtividade foi de 193,4 mmolCH_4.m^{-3}.d^{-1} e a composição de metano no biogás foi de 74,1 %.

Tabela 5.18 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 9 (continua)

Parâmetro		Afluente				Efluente			
C_{MOT}	(mgDQO.L^{-1})	15262	±	320	(13)	2442	±	293	(12)
C_{MOF}	(mgDQO.L^{-1})	—		—		1842	±	236	(12)
ε_{MOT}	(%)	—		—		84,0	±	1,8	(12)
ε_{MOF}	(%)	—		—		87,9	±	1,5	(12)
C_{CT}	(mgCarboidrato.L^{-1})	4505	±	103	(13)	209	±	40,7	(13)
C_{CF}	(mgCarboidrato.L^{-1})	—		—		135	±	39,0	(13)
ε_{CT}	(%)	—		—		95,4	±	0,9	(13)
ε_{CF}	(%)	—		—		97,0	±	0,8	(13)
pH		6,3	±	0,1	(13)	7,6	±	0,1	(10)
AP	(mg$CaCO_3$.L^{-1})	380	±	82	(13)	2536	±	178	(10)
AI	(mg$CaCO_3$.L^{-1})	970	±	154	(13)	800	±	145	(10)
AT	(mg$CaCO_3$.L^{-1})	1349	±	223	(13)	3336	±	58	(10)
AVT	(mgHAc.L^{-1})	2458	±	365	(13)	576	±	164	(10)
AB	(mg$CaCO_3$.L^{-1})	0	±	0	(13)	2927	±	150	(10)
ST	(mg.L^{-1})	15111	±	470	(5)	7550	±	194	(5)
SVT	(mg.L^{-1})	10212	±	400	(5)	3032	±	327	(5)
SST	(mg.L^{-1})	280	±	47	(5)	558	±	217	(5)
SSV	(mg.L^{-1})	237	±	40	(5)	442	±	182	(5)
M_{SVT}	(g)	114,7		—		—		—	
C_X	(g.L^{-1})	38,8		—		—		—	
C_X'	(g.suporte^{-1})	2,51		—		—		—	
$COVA_{MO}$	(gDQO.L^{-1}.d^{-1})	14,82		—		—		—	
$COVR_{MO}$	(gDQO.L^{-1}.d^{-1})	—		—		12,45		—	
$COEA_{MO}$	(gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1})	0,38		—		—		—	
$COER_{MO}$	(gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1})	—		—		0,32		—	
$COVA_C$	(gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1})	4,37		—		—		—	
$COVR_C$	(gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1})	—		—		4,17		—	
$COEA_C$	(gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1})	0,11		—		—		—	
$COER_C$	(gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1})	—		—		0,11		—	
V_G	(CNTP-mL.ciclo^{-1})	—		—		5651	±	488	(9)

Tabela 5.18 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 9 (continuação)

Parâmetro		Afluente		Efluente	
V_{CH4}	(CNTP-mLCH_4.ciclo^{-1})	—	—	4272 ± 366	(7)
n_{CH4}	(molCH_4.d^{-1})	—	—	0,57	—
X_{CH4}	(%)	—	—	74,1 ± 0,39	(8)
PrM	(molCH_4.m^{-3}.d^{-1})	—	—	193,4	—
PrME	(molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1})	—	—	4,98	—
PrV	(CNTP-mLCH_4.L^{-1}.d^{-1})	—	—	4334	—
PrVE	(CNTP-mLCH_4.gSVT^{-1}.d^{-1})	—	—	111,7	—
$RMCA_{MO}$	(mmolCH_4.gDQO^{-1})	—	—	13,05	—
$RMCR_{MO}$	(mmolCH_4.gDQO^{-1})	—	—	15,53	—
V_A	(mL)	957 ± 50	(14)	—	—
V_{RES}	(mL)	1660	—	—	—

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão

5.12.1 Perfis do Ensaio 9

O perfil de DQO apresentou pico de concentração em 1 hora de ciclo, enquanto o perfil de carboidratos, a 2 horas de ciclo (Figura 5.62). A concentração de DQO variou de 1469 a 3630 mgDQO.L^{-1} e a concentração de carboidratos variou de 109 a 198 mgCarboidrato.L^{-1}.

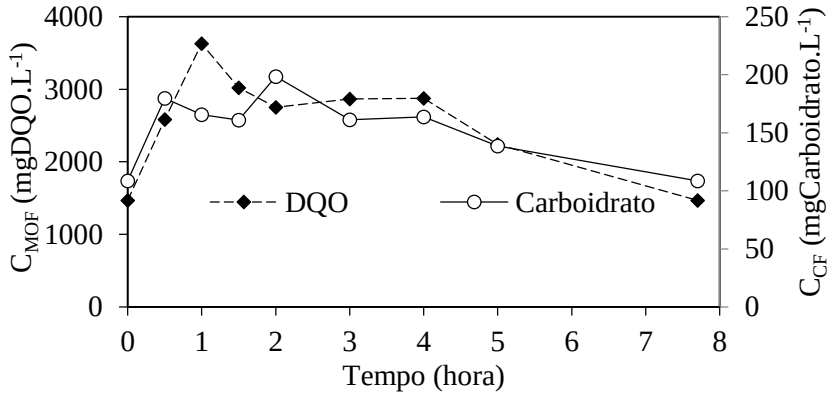

Figura 5.62 – Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 9

O pH durante o perfil variou de 7,4 a 7,1, sendo o menor ponto relatado a 4 horas de ciclo (Figura 5.63). Dos ensaios com carga de 15 gDQO.L^{-1}.d^{-1}, neste foi notado um maior distanciamento entre as concentrações de ácidos e de alcalinidade a bicarbonato. Os ácidos variaram de 446 a 1106 mgHAc.L^{-1} enquanto a alcalinidade a bicarbonato variou de 2284 a 3035 mg$CaCO_3$.L^{-1}.

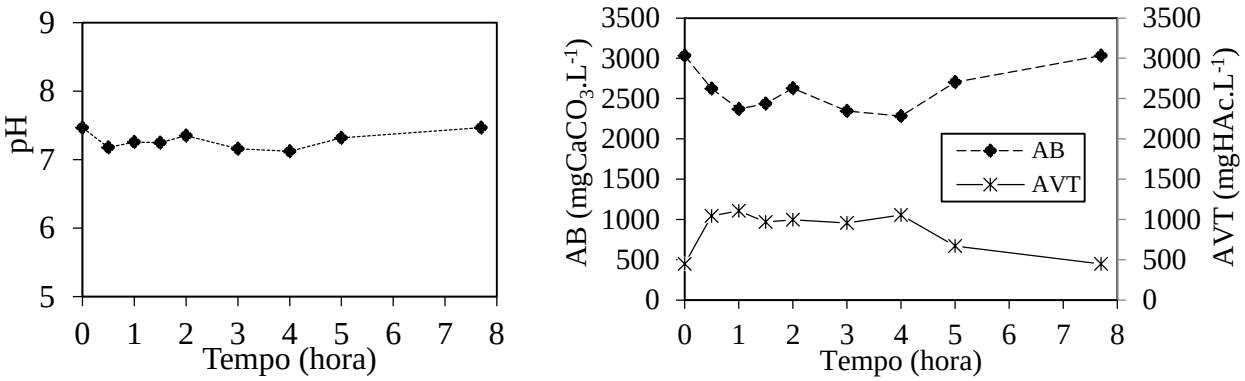

Figura 5.63 – Perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do Ensaio 9

Assim como no restante dos ensaios, houve consumo do total de etanol alimentado (Figura 5.64), sendo o pico de concentração, 74 $mg.L^{-1}$, alcançado em 3 horas de ciclo. Os ácidos acético, propiônico e butírico variaram de 250, 131 e 44 $mg.L^{-1}$ a 553, 262 e 151 $mg.L^{-1}$, respectivamente, com pico de concentração a 4 horas de ciclo.

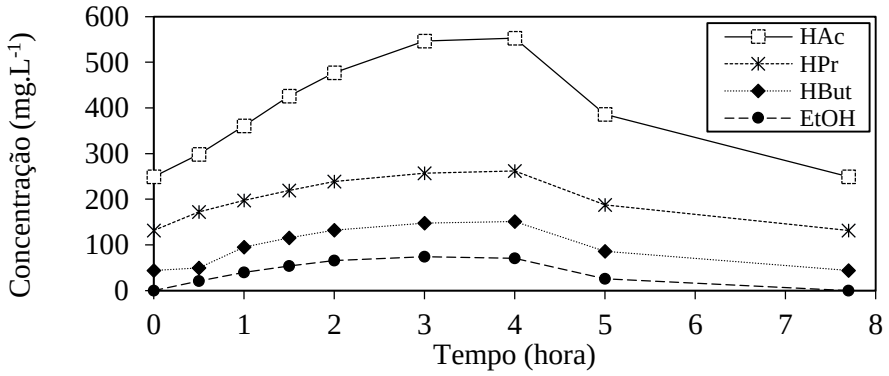

Figura 5.64 – Perfis dos compostos intermediários do Ensaio 9

Os perfis de biogás ao longo do ensaio demonstraram uma média de produção de biogás de 5651 $mL.ciclo^{-1}$ (Figura 5.65). O perfil do gás apresentou concentrações de 25,09 $mmolCH_4.L^{-1}$ e 8,86 $mmolCO_2.L^{-1}$ (Figura 5.66), representando uma proporção de 74% de metano no biogás.

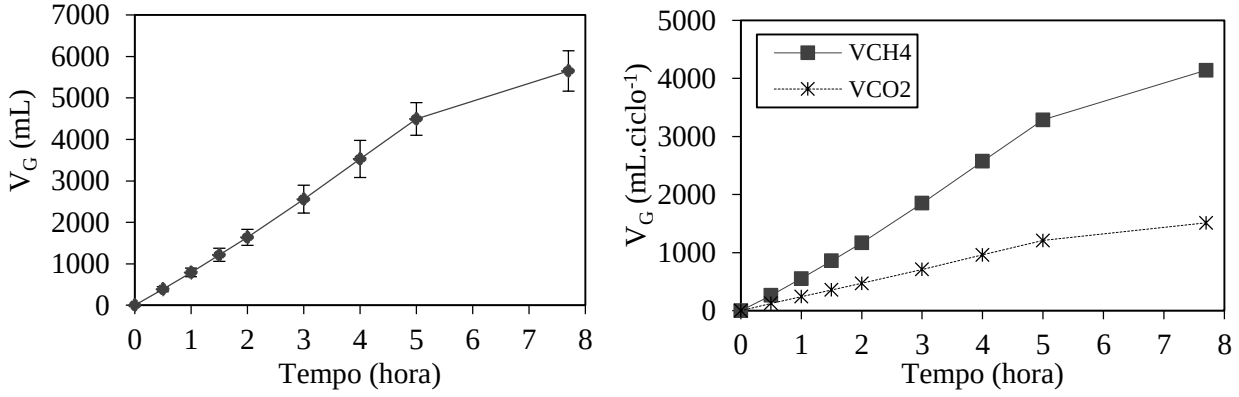

Figura 5.65 – Perfis da produção volumétrica de biogás total e de CH_4 e CO_2 no Ensaio 9

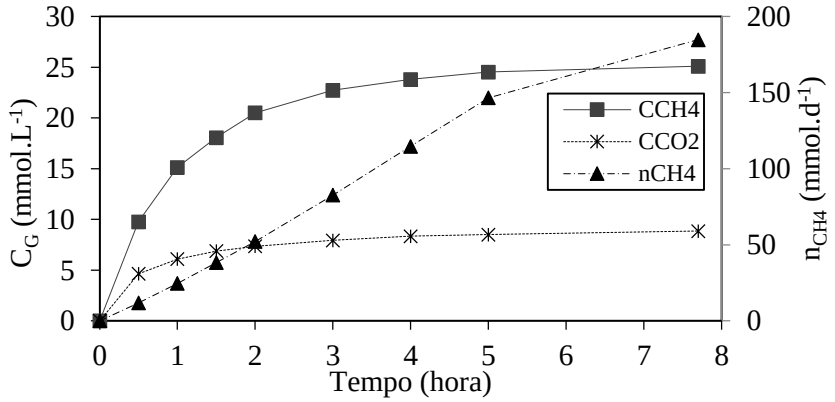

Figura 5.66 – Perfis das concentrações de CH_4 e CO_2, e vazão molar de metano no Ensaio 9

5.13 **Análise da temperatura (Ensaios 7, 8 e 9)**

O três ensaios (7, 8 e 9) foram operados a uma mesma carga de 15 gDQO.L^{-1}.d^{-1}, com tempo de ciclo de 8 horas, alternando-se a temperatura de 30 para 25 e 35 ºC, respectivamente. Diferente dos ensaios referentes ao aumento de carga, em que foi realizada a lavagem do reator, nos dois últimos ensaios, 8 e 9, foi realizada apenas uma descarga de fundo no reservatório visto que, após a mudança de temperatura, houve acumulo de sólidos no interior do reservatório (Figura 5.67). No entanto, no Ensaio 8 o meio líquido substituído no reservatório foi o afluente diluído, como realizado nos ensaios anteriores, enquanto no Ensaio 9 o meio substituído foi o efluente do ciclo anterior, mantendo assim condições mais similares, ou até mesmo iguais, às condições do meio no interior do reator.

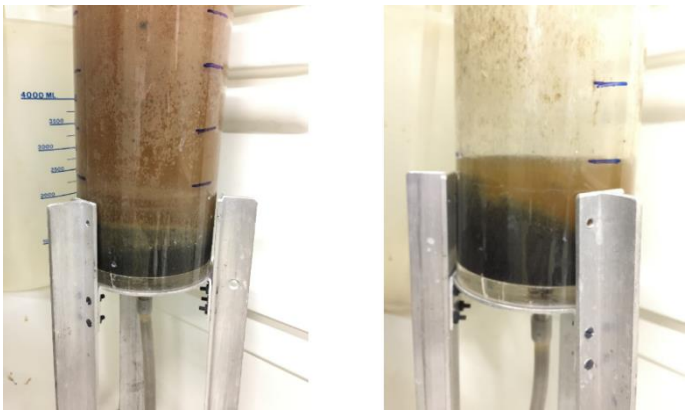

Figura 5.67 – Acúmulo de sólidos na parte inferior do reservatório após as mudanças de temperatura para 25 ºC (esquerda) e para 35 ºC (direita).

A redução da temperatura de 30 para 25 ºC resultou na queda da eficiência de remoção de DQO no sistema em 10 %. Já o aumento para 35 ºC não resultou em diferenças notáveis, tal que para as temperaturas de 30, 25 e 35 ºC as eficiências de remoção foram de 88,8, 78,2 e 87,9 %, considerando amostras filtradas (Figura 5.68). Os carboidratos, por outro lado, não demonstraram sofrer variação na mesma proporção. Os ensaios apresentaram médias de eficiência de remoção de carboidratos de 97,5, 97,4 e 96,7 % (Figura 5.69), também considerando amostras filtradas. Pelas Figuras 5.68 e 5.69 nota-se que que a lavagem, apenas, de fundo do reservatório afetou menos o sistema do que uma lavagem geral, do reservatório e reator. Sobretudo, é possível notar que a substituição do meio removido durante a lavagem pelo efluente do ciclo anterior, eliminou o distúrbio causado ao reator pela substituição com meio afluente diluído.

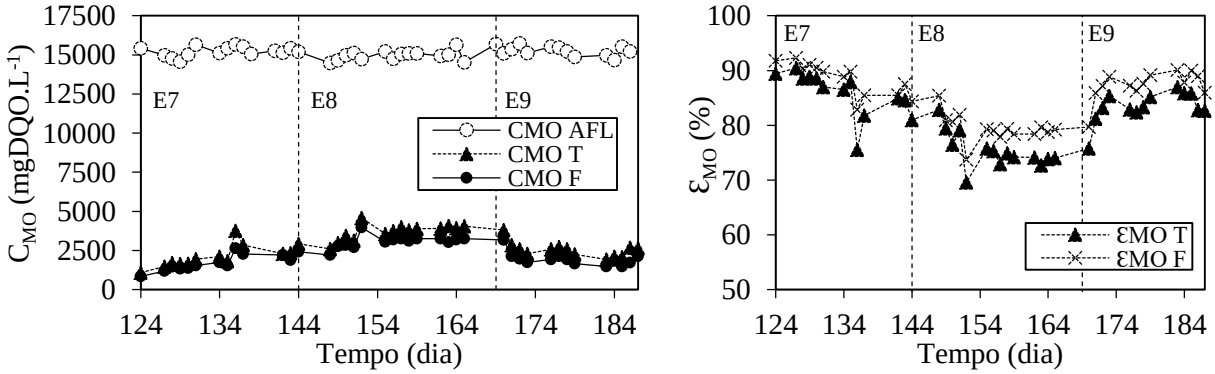

Figura 5.68 – Monitoramento das concentrações de DQO dos Ensaios 7, 8 e 9 e respectivas eficiências de remoção

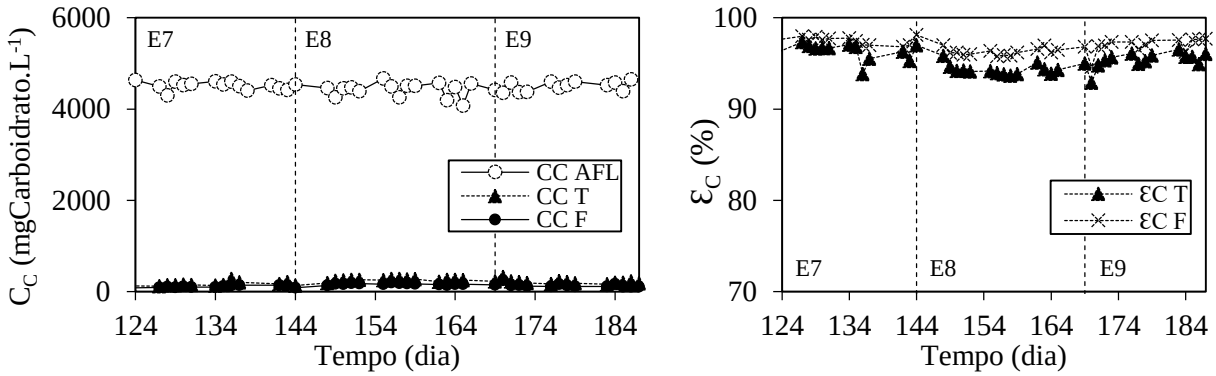

Figura 5.69 – Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 7, 8 e 9 e respectivas eficiências de remoção

Os três ensaios foram operados sob a adição da mesma quantidade de bicarbonato, uma vez que foi mantida a mesma carga e a mesma relação $gNaHCO_3.gDQO^{-1}$ de 0,1. O pH afluente, portanto, apresentou pouca variação com valor médio de 6,3 para os três ensaios. O pH efluente também apresentou pouca variação com valores médios de 7,6, 7,5 e 7,6 (Figura 5.70). A redução da temperatura de 30 para 25 ºC resultou na queda da alcalinidade a bicarbonato e aumento dos ácidos voláteis totais. Efeito contrário foi observado de 25 para 35 ºC, de modo que a temperatura de 35 ºC resultou ainda em uma média ligeiramente menor de ácidos no efluente do que a observada a 30 ºC. Os dois picos de ácidos observados nos Ensaios 7 e 8 refletem a substituição de meio do reator/reservatório com sólidos por meio afluente diluído (Figura 5.71). Nota-se que o mesmo não ocorreu para o Ensaio 9 em que efluente do ciclo anterior foi guardado para substituição.

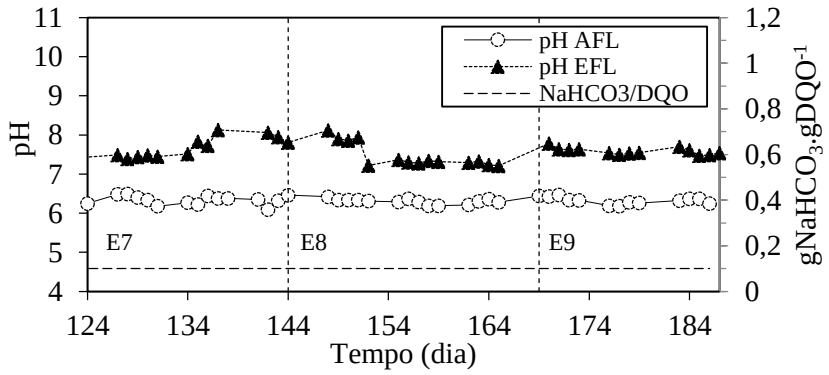

Figura 5.70 – Monitoramento do pH e da relação de bicarbonato de sódio por DQO dos Ensaios 7, 8 e 9

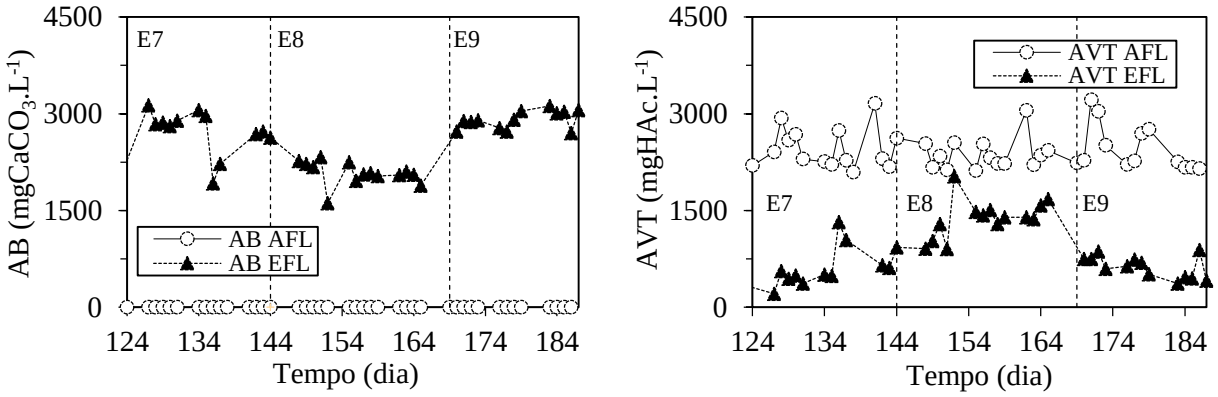

Figura 5.71 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato e dos ácidos voláteis totais dos Ensaios 7, 8 e 9

Apesar da redução na temperatura ter causado aumento dos ácidos intermediários, não houve mudança na composição dos mesmos (Figura 5.72). O aumento da temperatura, por outro lado, reduziu a quantidade de ácidos intermediários, porém acarretou em um aumento da proporção de ácido propiônico no efluente. Segundo Speece (1996), o metabolismo dos microrganismos metanogênicos tende a ser mais favorecido pelo aumento de temperatura do que o dos acetogênicos. Esse fator é uma possível explicação do menor conteúdo de ácidos observados no efluente da condição de 35 e 30 ºC quando comparadas com a condição a 25 ºC.

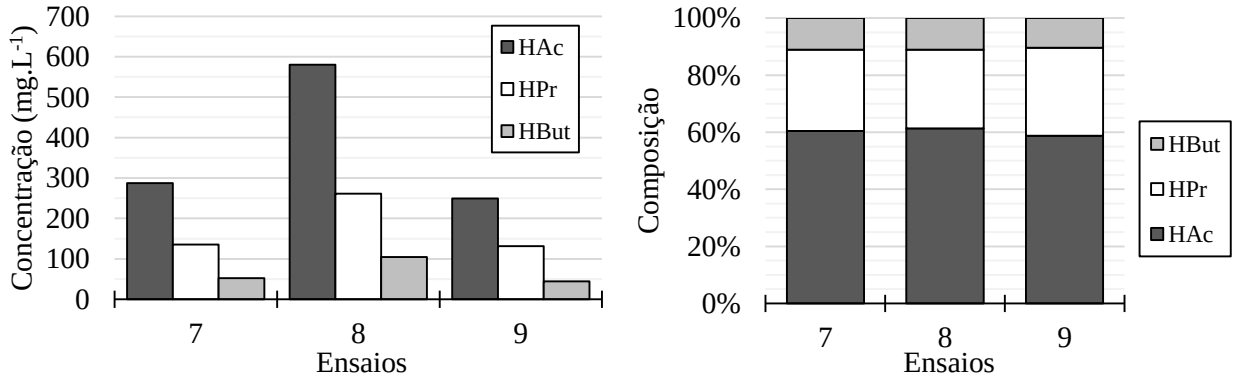

Figura 5.72 – Ácidos intermediários nos efluentes dos Ensaios 7, 8 e 9

Na série de sólidos dos Ensaios 7, 8 e 9 (Tabela 5.19) é possível notar que tanto a diminuição, quanto o aumento da temperatura resultou no aumento dos sólidos voláteis totais no

efluente e que nos dois ensaios, com temperatura de 25 e 35 ºC os sólidos suspensos voláteis no efluente superaram o parâmetro afluente sugerindo, portanto, perda da biomassa.

Tabela 5.19 – Sólidos dos Ensaios 7, 8 e 9

Parâmetro	E7		E8		E9	
($mg.L^{-1}$)	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
ST	14464	6272	14727	7712	15111	7550
SVT	9753	2367	10036	3309	10212	3032
SST	476	274	315	588	280	558
SSV	419	220	263	483	237	442

A variação da temperatura resultou na queda da produção diária média de metano, tanto na redução quanto no aumento de temperatura. Desse modo, os Ensaios 7, 8 e 9 apresentaram produções médias de 14045, 11816 e 12816 $mLCH_4.d^{-1}$ (Figura 5.73). A redução da temperatura já era de se esperar que reduzisse a produção de metano, visto que segundo Speece (1996), na conversão de acetato para metano, a redução da temperatura de 35 para 25 ºC aumenta de 164 para 930 $mg.L^{-1}$ a constante de Monod (K_S), valor de concentração do substrato para o qual a velocidade de crescimento específico, para uma condição específica, é igual a 50% de seu valor máximo. Deste modo a velocidade de crescimento dos microrganismos acetoclásticos é reduzida.

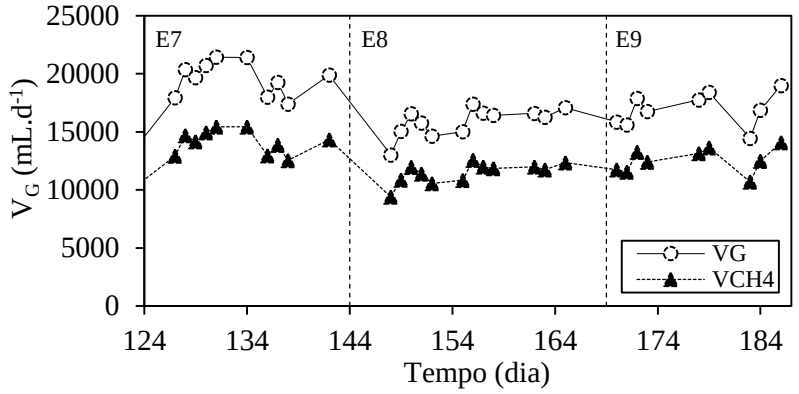

Figura 5.73 – Produção diária de biogás e de metano dos Ensaios 7, 8 e 9

Dado que o ajuste para o Ensaio 7 já foi ilustrado anteriormente, a Figura 5.74 ilustra os ajustes do modelo cinético para os Ensaios 8 e 9. Todos os ajustes resultaram em parâmetros indicando preferência pela rota hidrogenotrófica na metanogênese (Tabela 5.20). A diminuição da

temperatura resultou na queda dos parâmetros cinéticos, enquanto o aumento da temperatura elevou valores dos parâmetros.

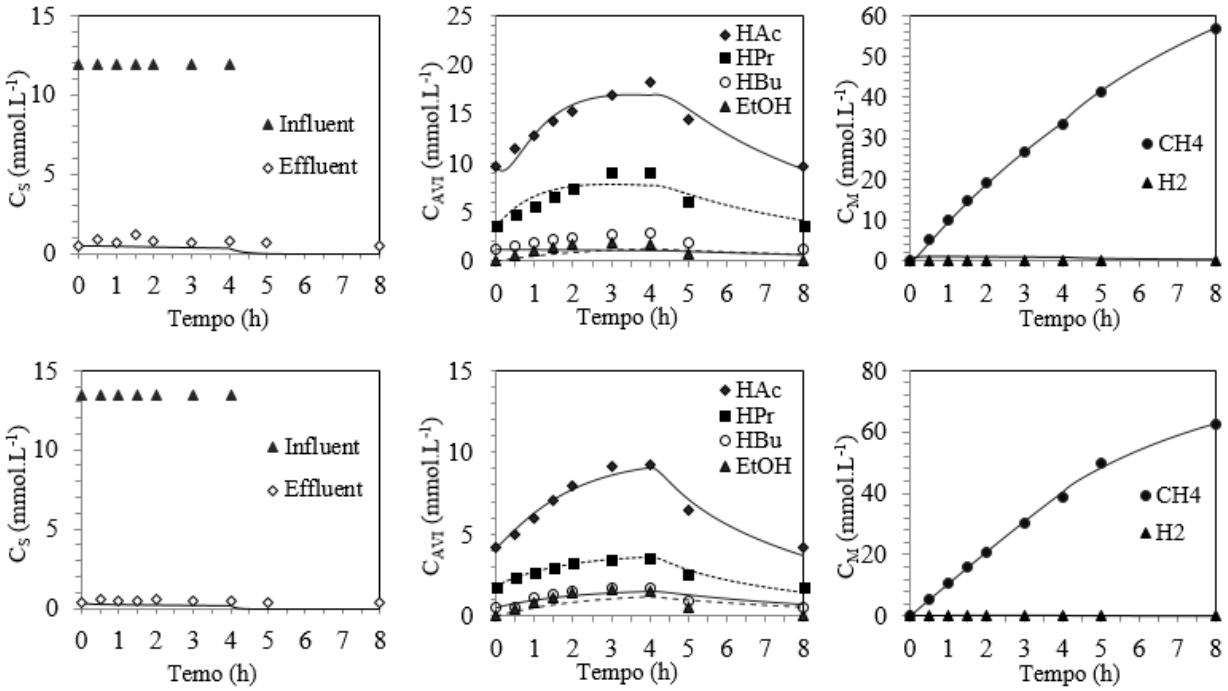

Figura 5.74 – Ajuste do modelo cinético (linhas) para os dados monitorados (marcadores) dos Ensaios 8 e 9

Tabela 5.20 – Parâmetros do modelo cinético para os Ensaios 8 e 9 (continua)

Etapa	Constante	7	8	9
Hidrólise e acidogênese	K'_{1S} (h^{-1})	2,80	2,84	6,57
	K_{1HAC} (h^{-1})	6,23	5,43	20,23
	K_{1H} (h^{-1})	9,42	4,34	17,39
	K_{2HPR} (h^{-1})	8,64	6,29	10,11
	K_{2H} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00
	K_{3HBU} (h^{-1})	1,17	0,60	2,94
	K_{3H} (h^{-1})	9,42	4,34	17,39
Acetogênese	K_{4HBU} (h^{-1})	0,11	0,14	0,20
	K_{4HPR} (h^{-1})	1,99	4,44	2,04
	K_{4H} (h^{-1})	3,35	6,60	5,48
	K_{5HPR} (h^{-1})	1,46	0,85	1,21
	K_{5HAC} (h^{-1})	5,12	7,00	9,17

Tabela 5.20 – Parâmetros do modelo cinético para os Ensaios 8 e 9 (continuação)

Etapa	Constante	7	8	9
Acetogênese	K_{5H} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00
	K_{6ETOH} (h^{-1})	0,18	0,15	0,19
	K_{6HAC} (h^{-1})	5,80	2,73	7,52
	K_{6H} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00
Metanogênese	K_{7HAC} (h^{-1})	2,72	3,46	4,93
	K_{7M} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00
	K_{8H} (h^{-1})	12,58	10,13	52,30
	K_{8M} (h^{-1})	13,36	9,54	46,83

De modo geral, a alteração da temperatura não levou à falha do sistema. No entanto, a redução da temperatura reduziu a eficiência de remoção de matéria orgânica, aumentou os ácidos e sólidos no efluente e diminuiu a produção de metano, desfavorecendo, portanto, o desempenho do reator (Tabela 5.21). Contrário à redução, a operação do reator a 35 ºC não demonstrou diferenças na mesma proporção. Apresentou remoção de matéria orgânica similar, conteúdo de ácidos e alcalinidade a bicarbonato parecidos, porém com uma menor produtividade do que o ensaio a 30 ºC. No entanto, vale ressaltar dois pontos relativos à comparação entre os ensaios com 30 e 35 ºC. O primeiro ponto, que a condição com 35 ºC foi operada cronologicamente após a condição a 25 ºC e contou com carreamento da biomassa, devido às mudanças de temperaturas. Deste modo, o Ensaio 9 apresentou uma menor quantidade de sólidos voláteis totais estimada no reator, fato que pode ter contribuído para a menor produção de metano, visto que apresentou uma produtividade específica maior. O segundo ponto vem a ser a diferença na carga orgânica volumétrica aplicada ao reator nos dois ensaios. Apesar da COVA nominal em ambos os casos ter sido 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, houve uma diferença na carga efetiva de 0,45 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, o que também pode ter contribuído para a menor produção na condição a 35 ºC. Deste modo, pode-se dizer que o reator demonstrou melhor desempenho a 30 ºC, porém indicou também flexibilidade quanto à operação a 35 ºC.

Tabela 5.21 – Indicadores de desempenho dos Ensaios 7, 8 e 9

Parâmetro		7		8		9	
$COVA_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	15,27		14,89		14,82	
C_{MOTAFL}	($mgDQO.L^{-1}$)	15213 ± 316	(15)	15006 ± 342	(16)	15262 ± 320	(13)
ε_{MOF}	(%)	88,8 ± 2,1	(9)	78,2 ± 4,4	(15)	87,9 ± 1,5	(12)
C_{CTAFL}	($mgCarboidrato.L^{-1}$)	4512 ± 89	(15)	4430 ± 158	(16)	4505 ± 103	(13)
ε_{CF}	(%)	97,5 ± 0,4	(11)	96,0 ± 0,9	(15)	97,0 ± 0,8	(13)
pH_{AFL}		6,3 ± 0,1	(13)	6,3 ± 0,1	(16)	6,3 ± 0,1	(13)
pH_{EFL}		7,6 ± 0,2	(8)	7,5 ± 0,4	(16)	7,6 ± 0,1	(10)
AVT_{AFL}	($mgHAc.L^{-1}$)	2472 ± 323	(13)	2382 ± 191	(16)	2458 ± 365	(13)
AVT_{EFL}	($mgHAc.L^{-1}$)	515 ± 91	(8)	1426 ± 335	(16)	576 ± 164	(10)
AB_{AFL}	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	0 ± 0	(13)	35 ± 0	(16)	0 ± 0	(13)
AB_{EFL}	($mgCaCO_3.L^{-1}$)	2855 ± 121	(8)	2075 ± 423	(16)	2927 ± 150	(10)
V_G	($CNTP\text{-}mL.ciclo^{-1}$)	6537 ± 483	(10)	5374 ± 414	(12)	5651 ± 488	(9)
V_{CH4}	($CNTP\text{-}mLCH_4.ciclo^{-1}$)	4682 ± 346	(9)	3939 ± 313	(9)	4272 ± 366	(7)
X_{CH4}	(%)	72,0 ± 0,69	(10)	72,2 ± 0,40	(10)	74,1 ± 0,39	(8)
PrM	($molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$)	208,5		176,4		193,4	
PrME	($molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1}$)	4,81		3,94		4,98	
$RMCA_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	13,65		11,84		13,05	
$RMCR_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	15,76		16,05		15,53	

(*) Entre parênteses encontra-se o número de amostras utilizadas para o cálculo das médias e desvios padrão

Grande parte dos estudos que variam temperatura são dedicados a analisar as diferenças entre sistemas mesofílicos e termofílicos, ou em temperaturas de transição desses sistemas. Almeida et al. (2017), por exemplo, analisaram a variação da temperatura de 30 para 45 ºC na digestão da vinhaça em um AnSBBR com agitação mecânica, operado em batelada a uma carga de 10 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$. O trabalho relatou uma queda brusca na performance do reator com redução da remoção de matéria orgânica, grande aumento dos ácidos no efluente, queda da composição de metano no biogás, do rendimento e da produtividade de metano. Neste caso, no entanto, a temperatura de comparação esteve sob um faixa de transição entre sistemas mesofílicos e termofílicos, o que possivelmente justifica a queda extrema do desempenho. Entretanto, o foco deste trabalho reside na análise da variação de temperaturas dentro da faixa mesofílica. Bergland, Dinamarca e Bakke (2015), por exemplo, analisaram o efeito da variação da temperatura (25, 30 e 35 ºC) na digestão anaeróbia de esterco de vaca. Foram relatadas melhores velocidades de produção de metano para a operação em 35 ºC, em seguida para 30 ºC, equivalente a 92 % da produção a 35 ºC, e por último para 25 ºC, equivalente a 77 % da produção a 35 ºC.

Kalyuzhny, Perez Martinez e Rodriguez Martinez (1997) analisaram o tratamento de soro de queijo em reator UASB para as temperaturas de 35 e 20-30 ºC. Para 35 ºC foram obtidas

eficiências de remoção de matéria orgânica de 95 a 99% para cargas de 1 a 28,5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, enquanto que para 20-30 ºC foram obtidas eficiências de 90 a 94 %.

Agibert et al. (2007) analisaram a influência da temperatura (15, 20, 25, 30 e 35 ºC) em um AnSBBR com recirculação de fase líquida tratando água residuária sintética com uma concentração de 500 $mgDQO.L^{-1}$. Para as temperaturas analisadas (25, 30 e 35 ºC) foi relatada pouca variação da eficiência de remoção de matéria orgânica, de 81 a 83%. Padrão similar foi observado por Bergamo et al. (2009) para as temperaturas de 30 e 25 ºC em um ASBR tratando água residuária sintética com a mesma concentração. No entanto, vale ressaltar que a sensibilidade a variações de temperatura tende a ser maior em maiores cargas orgânicas (SPEECE, 1996).

Os resultados encontrados nesse trabalho juntos aos encontrados na literatura estudada sugerem, portanto, que, na faixa mesofílica, temperaturas abaixo de 30 ºC desfavoreçam a digestão anaeróbia. A configuração de reator utilizada indicou flexibilidade quanto a pequenas variações de temperatura, visto que a operação em 25 ºC, apesar da queda do desempenho, não acarretou em falha do processo, considerando ainda que não foi utilizada uma maior quantidade de bicarbonato de sódio. Sobretudo, a 35 ºC o reator apresentou resultados semelhantes, mesmo que com uma menor quantidade estimada de biomassa dentro do reator.

5.14 **Exames microbiológicos**

Pela análise de microscopia óptica comum e de contraste de fase por fluorescência foi possível observar em todos os casos uma alta diversidade de morfologias (Figura 5.75 a 5.81). Foi verificada a predominância de células semelhantes a bacilos retos de dimensões variadas, filamentos longos não fluorescentes semelhantes a arqueias do gênero *Methanosaeta*, as quais que convertem acetato a metano, bacilos fluorescentes semelhantes a arqueias do gênero *Methanobacterium*, que convertem hidrogênio e dióxido de carbono a metano, e, aparentemente, menores quantidades de bacilos curvos e cocos. Os trabalhos de Ribas (2006) e Siqueira (2008) relataram morfologias similares em reatores metanogênicos mesofílicos tratando vinhaça, exceto pela presença de células semelhantes a *Methanosarcina sp.*, descritas, respectivamente, no primeiro trabalho, e a presença de leveduras descritas em ambos os trabalhos. As imagens sugerem, portanto, a conformidade das condições operadas para a manutenção de um consórcio microbiano metanogênico capaz de degradar do substrato proposto em condições mesofílicas.

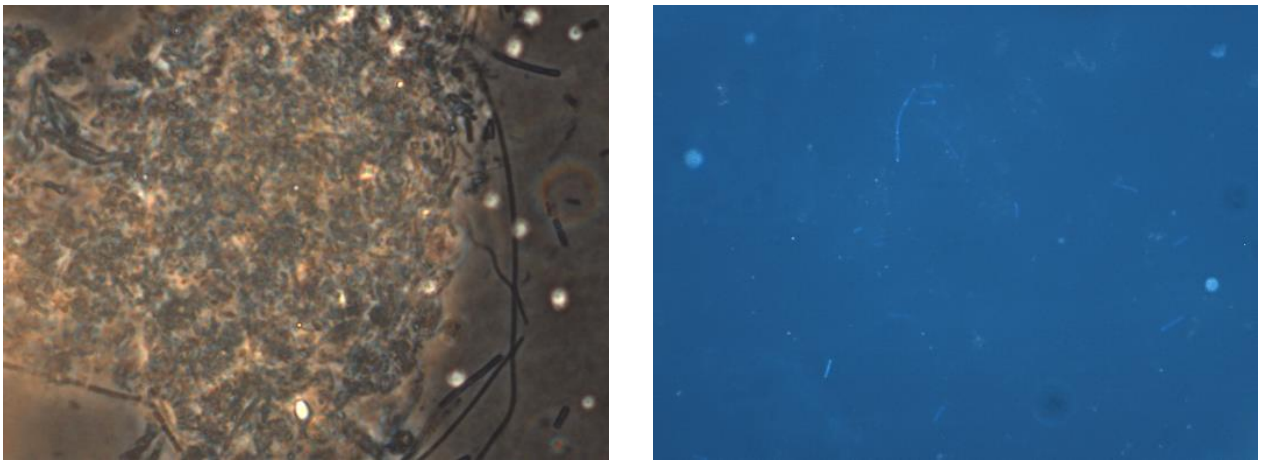

Figura 5.75 – Exames microbiológicos do Ensaio 3

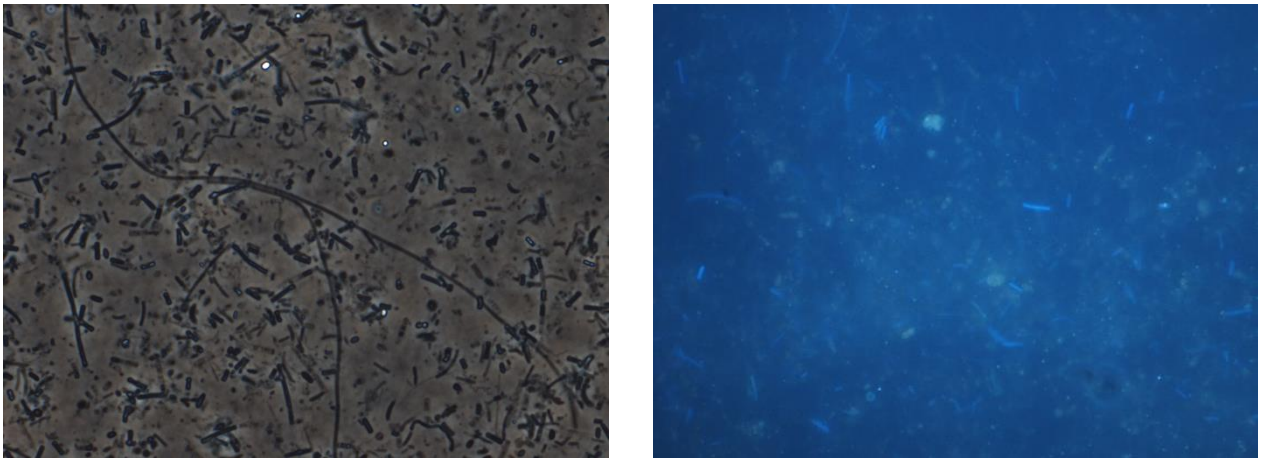

Figura 5.76 – Exames microbiológicos do Ensaio 4

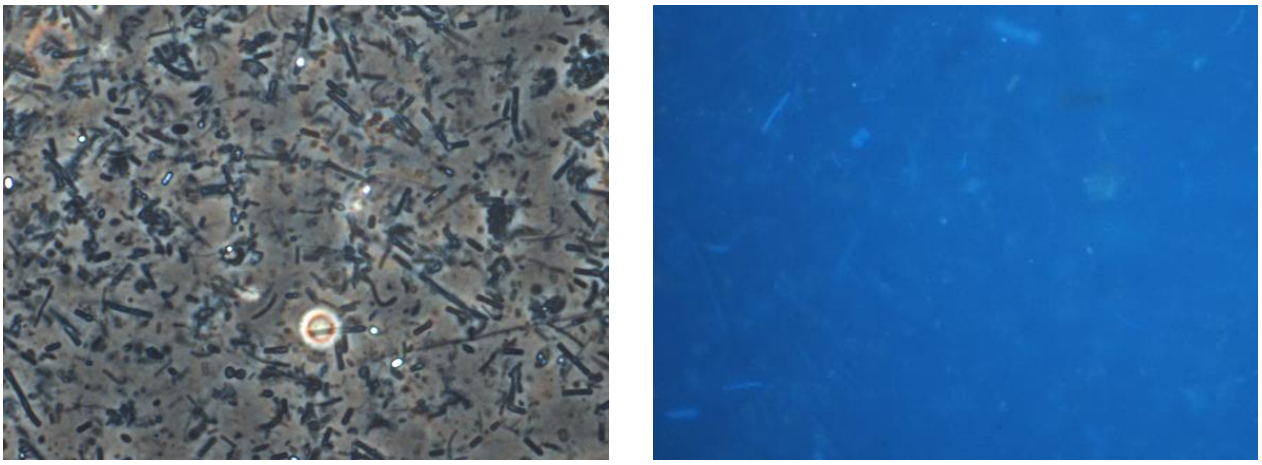

Figura 5.77 – Exames microbiológicos do Ensaio 5

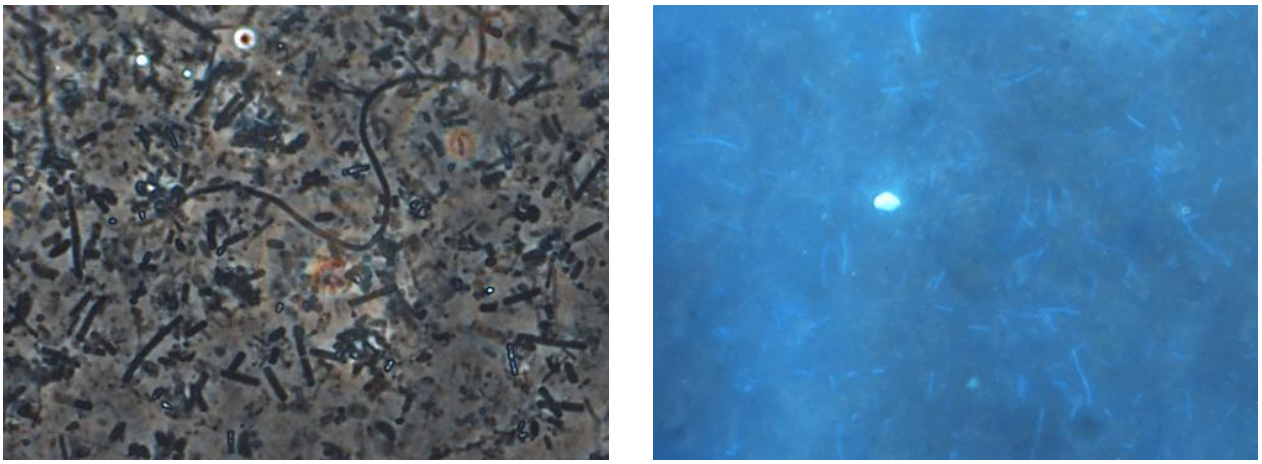

Figura 5.78 – Exames microbiológicos do Ensaio 6

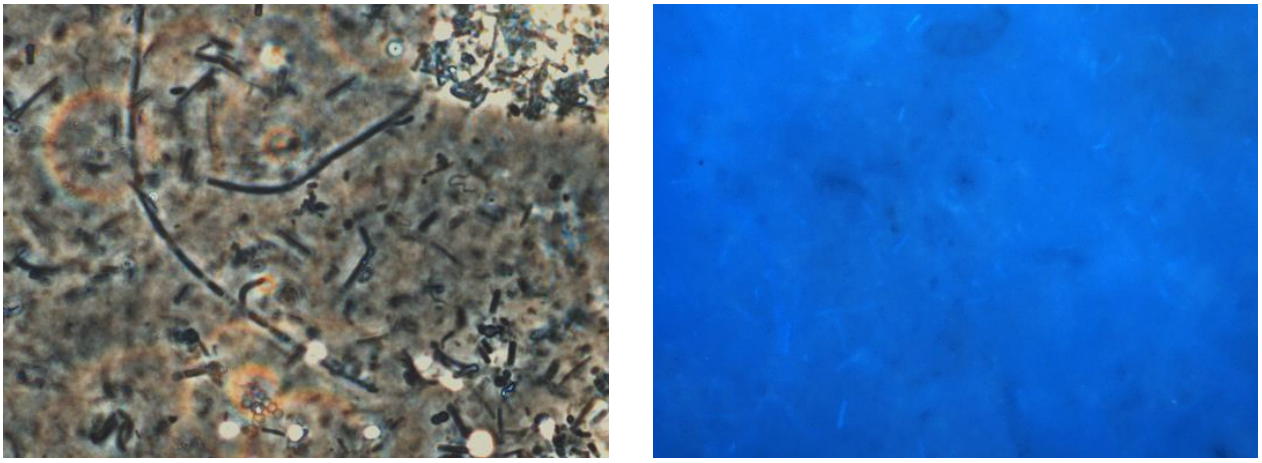

Figura 5.79 – Exames microbiológicos do Ensaio 7

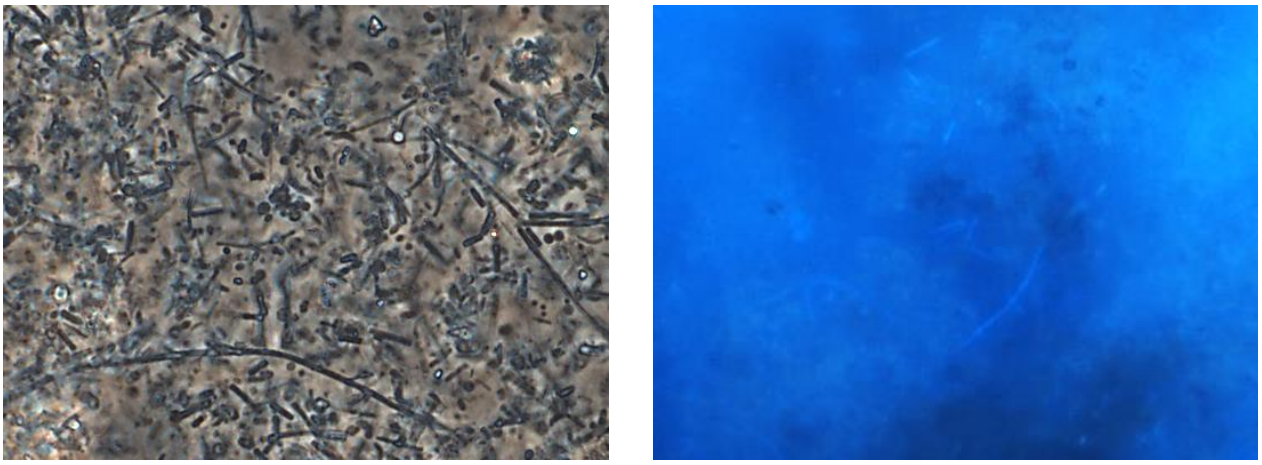

Figura 5.80 – Exames microbiológicos do Ensaio 8

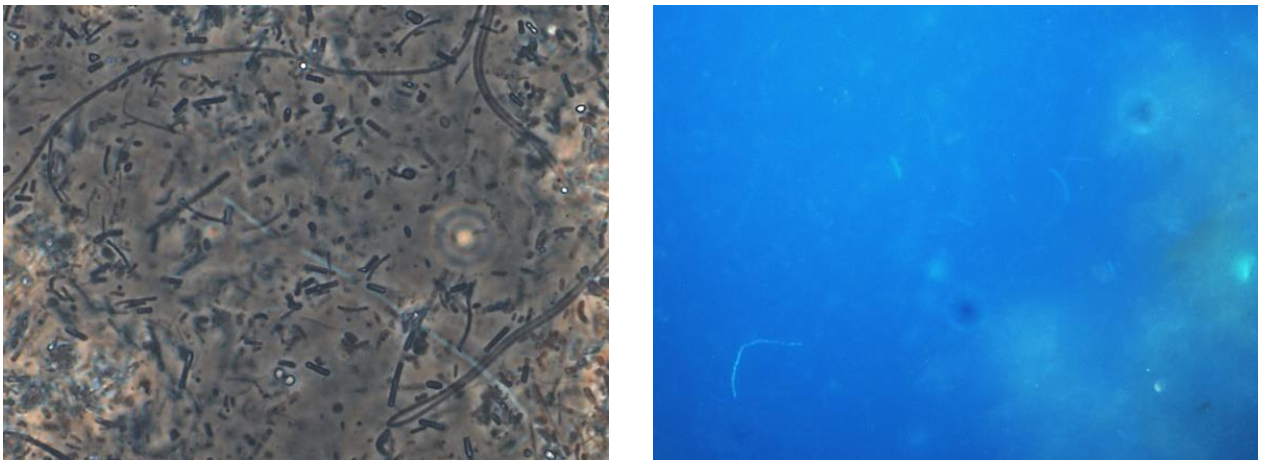

Figura 5.81 – Exames microbiológicos do Ensaio 9

5.15 **Estimativa de geração de energia**

A estimativa dos volumes a serem tratados por dia forneceu valores de 7.753,54 $m^3.d^{-1}$ de vinhaça e 928,58 $m^3.d^{-1}$ de soro. Deste modo, o volume total a ser tratado por dia foi 8.682,12 $m^3.d^{-1}$ e concentração de 29,9 $gDQO.L^{-1}$. Considerando o Ensaio 7 aquele com melhores resultados, tem-se um tempo de ciclo de 8 horas, e, portanto, 3 $ciclos.dia^{-1}$. O volume diário de alimentação, ou vazão de alimentação, foi de 2.894,04 $m^3.ciclo^{-1}$.

O segundo balanço de massa, para o reator em escala plena, forneceu volume reacional de 18.321,89 m^3. Deste modo, subtraindo o volume de alimentação, o volume residual foi de 15.427,84 m^3 e estabelecendo uma razão entre o volume reacional e o volume de biomassa em escala de bancada, o volume de biomassa em escala plena foi de 12.190,21 m^3. Somando os volumes de alimentação, residual e de biomassa, foi estimado um reator com volume necessário de 30.512,10 m^3.

Assim como proposto por Lovato et al. (2018), para este volume de reator é sugerido uma configuração com quatro AnSBBRs em paralelo, cada um com volume de 7.628,02 m^3. Considerando o tempo de ciclo de 8 horas, é proposta uma estratégia de alimentação de 2 horas para alimentação, 4 horas para reação e 2 horas para descarga. Deste modo, apesar dos reatores serem descontínuos, a produção de metano passa a ser contínua, uma vez que o sistema é operado sempre com um reator alimentando, dois reatores na etapa de reação e um reator descarregando.

Aplicando a produtividade alcançada no Ensaio 7 ao volume reacional em escala plena, foi estimada uma produção de 3.819.248 molCH_4.d^{-1}. Considerando uma entalpia de combustão do metano[3] de 802,6 kJ.mol^{-1} (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997), foi calculada uma potência de 3.065 GJ.d^{-1}, ou 35,48 MW, o que equivale a uma energia gerada de 215.424 MWh.ano^{-1}.

Para base de comparação da quantidade de energia gerada a partir do metano é possível estimar o quanto seria necessário a partir de outras fontes para produzir a mesma quantidade de energia e o valor gasto para aquisição dessas quantias. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis dispõe dos valores de poder calorífico inferior de 35.497,90 MJ.m^{-3} para o óleo diesel, de 30,74 MJ.m^{-3} para o gás natural, de 21.325,10 MJ.m^{-3} para o etanol hidratado, de 29.665,06 MJ.m^{-3} para a gasolina tipo C, e respectivos preços[4] para consumidores, no ano de 2017, de 3,112 R$.$L^{-1}$, 2,339 R$.m^{-3}, 2,691 R$.$L^{-1}$ e 3,929 R$.$L^{-1}$ (ANP, 2018). Deste modo é possível estimar que seriam necessários 86,4 m^3.d^{-1} de óleo diesel, 99.699,7 m^3.d^{-1} de gás natural, 143,7 m^3.d^{-1} de etanol hidratado ou 103,3 m^3.d^{-1} de gasolina tipo C para gerar a mesma quantia de energia por dia. Aplicando os preços unitários a essas quantias é possível predizer que seriam necessários gastos mensais de R$ 8.061.856,48 em óleo diesel, de R$ 6.995.928,90 em gás natural, de R$ 11.604.348,43 em etanol hidratado ou de R$ 12.179.655,10 em gasolina tipo C para gerar a mesma quantia de energia. Desse modo é possível observar as possibilidades de economia de gastos gerada a partir do aproveitamento do metano gerado para o cenário proposto.

Analisando também pelo viés social, é possível estimar a população que poderia ser abastecida com a energia elétrica gerada a partir do metano e, também, o quanto poderia ser economizado pela empresa pela utilização dessa energia. Segundo a Empresa de Pesquisa Energética, empresa pública vinculada ao Ministério de Minas e Energia, o consumo per capita de

---

[3] Vale destacar que dois cenários são encontrados na literatura quanto à utilização do parâmetro de entalpia de combustão ou poder calorífico inferior do metano. Tendo em vista que o poder calorífico inferior do biogás está estritamente ligado à composição de metano no mesmo, há autores que utilizam um valor de poder calorifico inferior ajustado conforme a composição de metano e aplicam esse valor à quantidade de biogás gerada (MORAES et al., 2014; FUESS et al., 2017a). E por outro lado, há autores que aplicam o poder calorífico inferior do metano, ou a entalpia de combustão do mesmo, à quantidade de metano gerada, o que permite inferir a consideração da ausência de dióxido de carbono devido à provável purificação do biogás gerado em etapa anterior à conversão em energia (FUESS; GARCIA, 2014b, 2015; ALBANEZ et al., 2016a; SIQUEIRA et al., 2018). Em ambos os casos, é provável que sejam também realizadas as considerações de 100% de combustão completa do metano e 100% de conversão em energia. Os valores utilizados de poder calorífico inferior do metano na literatura analisada estão entre 32,88 e 35,85 MJ.m^{-3}. O valor de entalpia de combustão de metano utilizado nesse trabalho, quando feita a consideração que 1 mol de metano equivale a 22,4 L (volume molar – CNTP) remete a um valor de 35,83 MJ.m^{-3}.

[4] O preço relatado referente ao gás natural corresponde ao preço unitário de gás natural veicular disponível.

energia elétrica no Brasil no ano de 2016 foi de 2.228 $kWh.hab^{-1}$, equivalente a 185,7 $kWh.hab^{-1}.mês^{-1}$ (EPE, 2017). Assumindo uma eficiência de conversão para energia elétrica de 40% (VAN LIER, 2008), é possível estimar uma geração de energia elétrica de 10.217 $MWh.mês^{-1}$ a partir do metano. Dividindo essa energia pelo consumo per capita, o aproveitamento do metano seria capaz de suprir a demanda de uma população de 55.033 habitantes. Considerando a tarifa média no Brasil para o ano de 2016 de 419,09 $R\$.MWh^{-1}$ (EPE, 2017), a energia elétrica gerada, caso consumida pela empresa, poderia ainda gerar uma economia mensal de R$ 4.282.161,29. Para a estimativa de ganhos econômicos com a venda dessa energia elétrica, um outro valor de tarifa média deveria ser utilizado, muito provavelmente inferior, visto que dependeria de leilões de contratação de energia elétrica proveniente de outras fontes. A título de comparação, ao conhecimento do autor, o único leilão até então realizado para contratação de energia proveniente do biogás, foi fechado com uma tarifa média de 251 $R\$.MWh^{-1}$ (EPE, 2016).

Vale ressaltar que tanto os valores mensais comparativos com outros combustíveis como o valor mensal de comparação com geração de energia elétrica são válidos apenas para o período de safra, 253 dias, no qual há a geração de vinhaça e, consequentemente, a produção de metano. Este padrão foi adotado devido à inviabilidade de se estocar a montante de energia gerada para o período entressafra. Outra perspectiva, no entanto, seria a estocagem de vinhaça, e tratamento de menores quantidades para que pudesse ser realizado um tratamento contínuo ao longo do ano, porém haveria de ser realizadas outras considerações, tal como a degradação da carga orgânica desse estoque ao longo do tempo, o que não faz parte do cenário proposto. Outro ponto que vale ser ressaltado vem a ser que apesar dos valores de possíveis receitas geradas serem altos, a estimativa não está levando em conta os custos mensais necessários, tal como o custo de purificação do gás e o custo de aquisição de alcalinizante, o qual neste trabalho foi o bicarbonato de sódio, porém que poderia ser substituído por outro alcalinizante a fim de melhorar a viabilidade econômica do processo.

5.16 **Considerações finais**

Com o propósito de permitir uma visão geral das condições operadas, o APÊNDICE A dispõe da compilação dos valores de monitoramento da estabilidade e do desempenho do sistema em forma gráfica e em tabela. Para as condições testadas, o Ensaio 7 (carga aplicada de 15,27 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, tempo de ciclo de 8 horas, operação em batelada alimentada e temperatura a 30 ºC)

foi o que apresentou melhores resultados. Nesta condição, o reator apresentou eficiência de remoção de DQO solúvel de 88,8 %, produtividade de metano de 208,5 $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$ (equivalente a 4672 CNTP-$mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$), rendimento de metano por carga removida de 15,76 $mmolCH_4.gDQO^{-1}$ e composição de metano de 72% no biogás. Portanto, considerando aspectos de adequação ambiental e recuperação de energia na forma de biogás, o presente trabalho atingiu valores expressíveis frente à literatura aqui apresentada para sistemas mesofílicos trabalhando com vinhaça e/ou soro (Tabela 5.22). Se considerada a baixa suplementação de alcalinizante utilizada, razão de 0,1 $gNaHCO_3.gDQO^{-1}$ (equivalente a 1,5 $gNaHCO_3.L^{-1}$ à carga de 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$), a expressividade do resultado torna-se ainda maior, visto que nos demais trabalhos essa relação tende a ser a maior, principalmente para altas cargas. Vale destacar que a baixa suplementação de alcalinidade utilizada neste trabalho é supostamente viabilizada pelo fato da alcalinidade produzida durante o processo, e remanescente no volume residual do reator, compensar a falta de alcalinidade no afluente.

Tabela 5.22 – Comparação do desempenho de diferentes trabalhos utilizando vinhaça e/ou soro como substrato para a produção de metano

Substrato	Reator	COVA ($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	ε_{DQO} (%)	RMCR ($mLCH_4.gDQO^{-1}$)	PrV ($mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$)	Referência
Vinhaça	AFBR	3,3-26,2	51-70	295-341	870-5370	[1]
Vinhaça	AnSBBR	5,5	83	212	973	[2]
Vinhaça	UASB	0,2-7,5	49-81	133-181	87-597	[3]
	UASB	0,2-11,5	60-82	115-185	120-989	
Vinhaça	AnSBBR	8,2	97	302	2403	[4]
Soro	AnSBBR	7,5	90	-	2099	[5]
Soro	AnSBBR	5,1	94	345	1633	[6]
Soro	AnSBBR	6,7	87	284	1709	[7]
Vinhaça	AnSBBR	6,5	86	204	1145	
Vinhaça e Soro (50/50)	AnSBBR	6,3	89	289	1635	
Vinhaça e Soro (75/25)	AnSBBR	15,3	89	353	4682	Este trabalho

[1] = (SIQUEIRA; DAMIANO; SILVA, 2013); [2] = (ALBANEZ et al., 2016a); [3] = (BARROS; DUDA; OLIVEIRA, 2016); [4] = (ALMEIDA et al., 2017); [5] = (LOVATO et al., 2016); [6] = (LOVATO et al., 2017); [7] = (LOVATO et al., 2018).

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e análises realizadas a respeito da produção de metano pela codigestão de vinhaça de cana-de-açúcar e soro de queijo em AnSBBR, nas condições operadas, foi possível realizar as seguintes conclusões:

- A variação da estratégia de alimentação, à carga de 5,0 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, não exerceu influência sobre o desempenho do processo, alterando de forma expressiva apenas os picos de concentrações dos ácidos durante o ciclo, porém não afetando a remoção de DQO nem a produção de biogás;
- A redução do tempo de ciclo de 8 para 6 e 4 horas e da concentração afluente de 5.000 para 3.750 e 2.500 $mgDQO.L^{-1}$, respectivamente, considerando a manutenção de uma mesma carga de 5 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, tende a promover uma limitação no processo resultando na queda da produção de metano. Apesar do pior desempenho, a redução dessa relação permite a manutenção de menores concentrações de ácidos no reator;
- O aumento da carga orgânica volumétrica aplicada, de 5 a 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ favoreceu a produção de metano, elevando o rendimento e a produtividade, apesar da pequena redução na eficiência de remoção de DQO. Até a maior carga testada, de 15 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, na configuração de reator utilizada e nas condições operadas, o aumento do rendimento compensou a leve queda da eficiência de remoção de DQO, indicando, portanto, a possibilidade do reator operar em cargas maiores;
- O sistema demonstrou preferência, e até mesmo flexibilidade, pela operação às temperaturas de 30 e 35 ºC, diferente da temperatura de 25ºC, na qual o reator apresentou queda de desempenho. Apesar da queda no desempenho, não houve acumulo de ácidos a ponto de resultar na falha no processo;
- A configuração de reator utilizada permitiu a operação em alto desempenho mesmo que com uma baixa suplementação de bicarbonato, a uma razão de 0,1 $gNaHCO_3.gDQO^{-1}$. Apesar do maior nível de ácidos no ensaio a 25 ºC e das perdas de sólidos suspensos voláteis nos ensaios com tempo de ciclo de 4 horas, ou temperaturas de 25 e 35 ºC, o sistema demonstrou estabilidade para todas as condições impostas. Mesmo após os distúrbios causados pelas lavagens realizadas, o sistema retornou a seus valores médios. Sobretudo, o

reator atingiu altos valores de remoção de DQO e de produção de metano para todos os ensaios, conseguindo, portanto, conciliar os aspectos de adequação ambiental e recuperação de energia;

- O reator apresentou melhor desempenho no Ensaio 7, no qual foi utilizada uma carga de 15,27 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$, tempo de ciclo de 8 horas, operação em batelada alimentada e temperatura de 30 ºC. O sistema atingiu remoção de DQO solúvel de 88,8 %, produtividade de metano de 208,5 $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$ (equivalente a 4672 CNTP-$mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$), rendimento de metano por DQO removida de 15,76 $mmolCH_4.gDQO^{-1}$ e composição de metano de 72% no biogás;
- O modelo cinético utilizado apresentou um bom ajuste aos dados experimentais obtidos e sugeriu preferência pela rota hidrogenotrófica na metanogênese de todos os ensaios realizados;
- A estimativa de geração de energia, para o cenário de uma usina de etanol de cana-de-açúcar com produção de etanol de 150.896 $m^3.ano^{-1}$, apresentou um potencial de geração de 215.424 $MWh.ano^{-1}$.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando a literatura analisada, os resultados alcançados e as observações realizadas durantes os experimentos deste trabalho, são propostas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar a mudança da estratégia de alimentação em cargas maiores, a fim de averiguar se seria mantida a flexibilidade de operação;
- Avaliar até o que ponto o aumento da concentração afluente e do tempo de ciclo, a uma mesma carga, melhora o desempenho do reator;
- Analisar um maior aumento de carga aplicada sobre o reator, visto que não foi atingido um ponto ótimo de operação, mediante o aumento desse parâmetro;
- Realizar uma avaliação de qual a razão mais vantajosa entre volume residual e volume de meio reacional, considerando ganhos sobre a eliminação ou redução da necessidade de suplementação de nutrientes e/ou alcalinizante, e perdas sobre o aumento de volume do reator considerando escala plena;
- Realizar um balanço de massa do reator, a fim de averiguar a tendência de retenção de sólidos no reator e o grau de interferência desse acúmulo sobre os resultados de produção de biogás.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGIBERT, S. A. C.; MOREIRA, M. B.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Influence of temperature on performance of an anaerobic sequencing biofilm batch reactor with circulation applied to treatment of low-strength wastewater. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 136, n. 2, p. 193–206, 2007.

AHRING, B. K.; SANDBERG, M.; ANGELIDAKI, I. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 43, n. 3, p. 559–565, 1995.

ALBANEZ, R.; CHIARANDA, B. C.; FERREIRA, R. G.; FRANÇA, A. L. P.; HONÓRIO, C. D.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Anaerobic Biological Treatment of Vinasse for Environmental Compliance and Methane Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 178, n. 1, p. 21–43, 2016a.

ALBANEZ, R.; LOVATO, G.; ZAIAT, M.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Optimization, metabolic pathways modeling and scale-up estimative of an AnSBBR applied to biohydrogen production by co-digestion of vinasse and molasses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 45, p. 20473–20484, 2016b.

ALMEIDA, W. A.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; RODRIGUES, J. A. D. AnSBBR applied to biomethane production for vinasse treatment: effects of organic loading, feed strategy and temperature. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p. 759–773, 2017.

ANGELIDAKI, I.; SANDERS, W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. **Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology**, v. 3, n. 2, p. 117–129, 2004.

ANP. **Anuário Estatístico do Peróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>. Acesso em: 7 dez. 2018.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19ª ed. Washington, DC: American Public Health Association., 1995.

AZBAR, N.; KESKIN, T.; YURUYEN, A. Enhancement of biogas production from olive mill effluent (OME) by co-digestion. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 12, p. 1195–1201, 2008.

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

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

BERGAMO, C. M.; DI MONACO, R.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effects of temperature at different organic loading levels on the performance of a fluidized-bed anaerobic sequencing batch bioreactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 3, p. 789–796, 2009.

BERGLAND, W. H.; DINAMARCA, C.; BAKKE, R. Temperature effects in anaerobic digestion modeling. In: Proceedings of the 56th Conference on Simulation and Modelling (SIMS 56), October, 7-9, 2015, Linköping University, Sweden, **Anais**...Linköping University Electronic Press, 2015.

BERTIN, L.; GRILLI, S.; SPAGNI, A.; FAVA, F. Innovative two-stage anaerobic process for effective codigestion of cheese whey and cattle manure. **Bioresource Technology**, v. 128, n. Supplement C, p. 779–783, 2013.

BEZERRA, R. A. J.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; BORZANI, W. Performance of Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor Submitted to Different Influent Volume Feeds and Cycle Time Periods Maintaining Organic Loading. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 126, n. 3, p. 189–203, set. 2005.

BEZERRA, R. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; CANTO, C. S. A.; ZAIAT, M. Effect of Organic Load on the Performance and Methane Production of an AnSBBR Treating Effluent from Biodiesel Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 165, n. 1, p. 347–368, 2011.

BEZERRA, R. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Whey Treatment by AnSBBR with Circulation: Effects of Organic Loading, Shock Loads, and Alkalinity Supplementation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 143, n. 3, p. 257–275, 2007.

BEZERRA, R. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effects of Feed Time, Organic Loading and Shock Loads in Anaerobic Whey Treatment by an AnSBBR with Circulation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 157, n. 2, p. 140–158, 2009.

BORGES, A. C.; SIMAN, R. R.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; BORZANI, W. Stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass: a behavior study when submitted to different fill times. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 11–12, p. 311 LP-318, 1 jun. 2004.

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

CAMARGO, E. F. M.; CANTO, C. S. A.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. Hydrodynamic analysis of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor with liquid-phase external circulation. **Interciencia**, v. 30, n. 4, p. 188–194, 2005.

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

CARVALHO, F.; PRAZERES, A. R.; RIVAS, J. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. **Science of The Total Environment**, v. 445–446, p. 385–396, 2013.

CESTESB. **Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. Decisão de Diretoria nº 045/2015/C, de 12 de fevereiro de 2015. Dispõe sobre a homologação da 2ª versão da 3ª edição da Norma Técnica CETESB P 4.231 - outubro/2014Diário Oficial do Estado de São Paulo**. São Paulo: Poder Executivo, 2015. .

CHANDRA, R.; TAKEUCHI, H.; HASEGAWA, T. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1462–1476, 2012.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento Biológico de águas Residuárias. Reatores anaeróbios**. 2ª ed. Belo Horizonte: UFMG, 2016.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2752–2761, 2013.

COMINO, E.; RIGGIO, V. A.; ROSSO, M. Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. **Bioresource Technology**, v. 114, n. Supplement C, p. 46–53, 2012.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira. Cana-de-açúcar**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>. Acesso em: 9 jul. 2018.

DAGUE, R. R.; HABBEN, C. E.; PIDAPARTI, S. R. Initial Studies on the Anaerobic Sequencing Batch Reactor. **Water Science and Technology**, v. 26, n. 9–11, p. 2429 LP-2432, 1 nov. 1992.

DAMASCENO, L. H. S.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effects of feeding time and organic loading in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating diluted whey. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 927–935, 2007.

DAMASCENO, L. H. S.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effect of mixing mode on the behavior of an ASBBR with immobilized biomass in the treatment of cheese whey. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 291–298, 2008.

DE NOVAES, L. F.; BORGES, L. O.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effect of Fill Time on the Performance of Pilot-scale ASBR and AnSBBR Applied to Sanitary Wastewater Treatment. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 162, n. 3, p. 885–899, 2010.

DE OLIVEIRA, B. G.; CARVALHO, J. L. N.; CERRI, C. E. P.; CERRI, C. C.; FEIGL, B. J. Soil greenhouse gas fluxes from vinasse application in Brazilian sugarcane areas. **Geoderma**, v. 200, n. Supplement C, p. 77–84, 2013.

DECLOUX, M.; BORIES, A. Stillage treatment in the French alcohol fermentation industry. **International Sugar Journal**, v. 104, p. 509–517, 1 nov. 2002.

DEL NERY, V.; POZZI, E.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; DOMINGUES, M. R.; ZAIAT, M. Granules characteristics in the vertical profile of a full-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor treating poultry slaughterhouse wastewater. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 2018–2024, 2008.

DÖLL, M. M. R.; FORESTI, E. Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35ºC. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 15, p. 275–282, 2010.

DOS REIS, C. M.; CAROSIA, M. F.; SAKAMOTO, I. K.; AMâNCIO VARESCHE, M. B.; SILVA, E. L. Evaluation of hydrogen and methane production from sugarcane vinasse in an anaerobic fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 27, p. 8498–8509, 2015.

DOWD, M. K.; JOHANSEN, S. L.; CANTARELLA, L.; REILLY, P. J. Low molecular weight organic composition of ethanol stillage from sugarcane molasses, citrus waste, and sweet whey. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 42, n. 2, p. 283–288, 1994.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A. t; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956.

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

EPE. **23º Leilão de Energia Nova A-5**. Disponível em: <http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-120/Resultado_completo_site_23_len.pdf>. Acesso em: 14 dez. 2018.

EPE. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2017**. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-160/topico-168/Anuario2017vf.pdf>. Acesso em: 4 dez. 2018.

ERGÜDER, T. H.; TEZEL, U.; GÜVEN, E.; DEMIRER, G. N. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. **Waste Management**, v. 21, n. 7, p. 643–650, 2001.

ESPAÑA-GAMBOA, E. I.; MIJANGOS-CORTÉS, J. O.; HERNÁNDEZ-ZÁRATE, G.; MALDONADO, J. A. D.; ALZATE-GAVIRIA, L. M. Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. **Biotechnology for biofuels**, v. 5, n. 1, p. 82, 21 nov. 2012.

ESPAÑA-GAMBOA, E.; MIJANGOS-CORTES, J.; BARAHONA-PEREZ, L.; DOMINGUEZ-MALDONADO, J.; HERNÁNDEZ-ZÁRATE, G.; ALZATE-GAVIRIA, L. Vinasses: characterization and treatments. **Waste Manag Res**, v. 29, p. 1235–1250, 2011.

ESPINOSA, A.; ROSAS, L.; ILANGOVAN, K.; NOYOLA, A. Effect of trace metals on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage. **Water Science and Technology**, v. 32, n. 12, p. 121 LP-129, 1 dez. 1995.

FAIR, G. M.; MOORE, E. W. Time and Rate of Sludge Digestion, and Their Variation with Temperature. **Sewage Works Journal**, v. 6, n. 1, p. 3–13, 1934.

FAS-USDA. **Dairy, Milk, Fluid, Dairy, Cheese, Dairy, Butter, Dairy, Dry Whole Milk Powder Annual Dairy Report |Brasilia|Brazil|11/29/2017**. Disponível em: <https://gain.fas.usda.gov/Recent GAIN Publications/Dairy and Products Annual_Brasilia_Brazil_10-26-2017.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2018.

FERRAZ JÚNIOR, A. D. N.; KOYAMA, M. H.; DE ARAÚJO JÚNIOR, M. M.; ZAIAT, M. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. **Renewable Energy**, v. 89, p. 245–252, 2016.

FITZGIBBON, F.; SINGH, D.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R. The effect of phenolic acids and molasses spent wash concentration on distillery wastewater remediation by fungi. **Process Biochemistry**, v. 33, n. 8, p. 799–803, 1998.

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestao anaerobia. **Taller y Seminario Latinoamericano**, p. 97–110, 1994.

FUESS, L. T. **Biodigestão anaeróbia termofílica de vinhaça em sistemas combinados do tipo acidogênico-metanogênico para potencialização da recuperação de bioenergia em biorrefinarias de cana-de-açúcar de primeira geração**. 2017. 344 p. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

FUESS, L. T.; DE ARAÚJO JÚNIOR, M. M.; GARCIA, M. L.; ZAIAT, M. Designing full-scale biodigestion plants for the treatment of vinasse in sugarcane biorefineries: How phase separation and alkalinization impact biogas and electricity production costs? **Chemical Engineering Research and Design**, v. 119, p. 209–220, 2017a.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L. Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 210–229, 2014a.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L. Anaerobic digestion of stillage to produce bioenergy in the sugarcane-to-ethanol industry. **Environmental Technology**, v. 35, n. 3, p. 333–339, 1 fev. 2014b.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L. Bioenergy from stillage anaerobic digestion to enhance the energy balance ratio of ethanol production. **Journal of Environmental Management**, v. 162, n. Supplement C, p. 102–114, 2015.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L.; ZAIAT, M. Seasonal characterization of sugarcane vinasse: Assessing environmental impacts from fertirrigation and the bioenergy recovery potential through biodigestion. **Science of The Total Environment**, v. 634, p. 29–40, 1 set. 2018.

FUESS, L. T.; KIYUNA, L. S. M.; FERRAZ, A. D. N.; PERSINOTI, G. F.; SQUINA, F. M.; GARCIA, M. L.; ZAIAT, M. Thermophilic two-phase anaerobic digestion using an innovative fixed-bed reactor for enhanced organic matter removal and bioenergy recovery from sugarcane vinasse. **Applied Energy**, v. 189, p. 480–491, 2017b.

GARCIA, M. L.; LAPA, K. R.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Effects of bed materials on the performance of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor treating domestic sewage. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 1471–1477, 2008.

GELEGENIS, J.; GEORGAKAKIS, D.; ANGELIDAKI, I.; MAVRIS, V. Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. **Renewable Energy**, v. 32, p. 2147–2160, 1 out. 2007.

GOMEZ-ROMERO, J.; GONZALEZ-GARCIA, A.; CHAIREZ, I.; TORRES, L.; GARCÍA-PEÑA, E. I. Selective adaptation of an anaerobic microbial community: Biohydrogen production by co-digestion of cheese whey and vegetables fruit waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 24, p. 12541–12550, 2014.

HARADA, H.; UEMURA, S.; CHEN, A.; JAYADEVAN, J. Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. **Bioresource Technol**, v. 55, 1996.

HARPER, S. R.; POHLAND, F. G. Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 28, n. 4, p. 585–602, 1 abr. 1986.

HARTMANN, H.; ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Co-digestion of the organic fraction of municipal waste with other waste types. In: **Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes**. [s.l.] IWA Publishing, 2002. p. 181–200.

HILL, D. T.; COBB, S. A.; BOLTE, J. P. Using volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure. **Transactions of the ASAE**, v. 30, n. 2, p. 496–501, 1987.

HIRL, P. J.; IRVINE, R. L. Reductive dechlorination of perchloroethylene (PCE) using anaerobic sequencing batch biofilm reactors (AnSBBR). In: Ann Harbor Press, Chelsea, MI. **Anais**... Ann Harbor Press, Chelsea, MI: Purdue Industrial Waste, 1996.

IBGE. **Pesquisa Trimestral do Leite**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9209-pesquisa-trimestral-do-leite.html?=&t=downloads>. Acesso em: 12 jul. 2018.

ILANGOVAN, K.; NOYOLA, A. Availability of micronutrients during anaerobic digestion of molasses stellage using an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor. **Environmental Technology**, v. 14, n. 8, p. 795–799, 1 ago. 1993.

JANKE, L.; LEITE, A. F.; BATISTA, K.; SILVA, W.; NIKOLAUSZ, M.; NELLES, M.; STINNER, W. Enhancing biogas production from vinasse in sugarcane biorefineries: Effects of urea and trace elements supplementation on process performance and stability. **Bioresource Technology**, v. 217, p. 10–20, 2016.

JANKE, L.; LEITE, A.; NIKOLAUSZ, M.; SCHMIDT, T.; LIEBETRAU, J.; NELLES, M.; STINNER, W. **Biogas Production from Sugarcane Waste: Assessment on Kinetic Challenges for Process DesigningInternational Journal of Molecular Sciences**, 2015. .

JIMÉNEZ, A. M.; BORJA, R.; MARTÍN, A.; RAPOSO, F. Kinetic analysis of the anaerobic digestion of untreated vinasses and vinasses previously treated with Penicillium decumbens. **Journal of Environmental Management**, v. 80, n. 4, p. 303–310, 2006.

KALYUZHNYI, S. V; MARTINEZ, E. P.; MARTINEZ, J. R. Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewaters in laboratory and pilot UASB-reactors. **Bioresource Technology**, v. 60, n. 1, p. 59–65, 1997.

KARAKASHEV, D.; BATSTONE, D. J.; TRABLY, E.; ANGELIDAKI, I. Acetate Oxidation Is the Dominant Methanogenic Pathway from Acetate in the Absence of Methanosaetaceae . **Applied and Environmental Microbiology**, v. 72, n. 7, p. 5138–5141, 1 jul. 2006.

KAVACIK, B.; TOPALOGLU, B. Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 9, p. 1321–1329, 2010.

KRYLOVA, A. Y.; KOZYUKOV, E. A.; LAPIDUS, A. L. Ethanol and diesel fuel from plant raw materials: A review. **Solid Fuel Chemistry**, v. 42, n. 6, p. 358–364, 2008.

LIU, Y.; WHITMAN, W. B. Metabolic, Phylogenetic, and Ecological Diversity of the Methanogenic Archaea. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1125, n. 1, p. 171–189, 1 mar. 2008.

LÓPEZ GONZÁLEZ, L. M.; PEREDA REYES, I.; ROMERO ROMERO, O. Anaerobic co-digestion of sugarcane press mud with vinasse on methane yield. **Waste Management**, v. 68, p. 139–145, 2017.

LOVATO, G.; ALBANEZ, R.; ALBUQUERQUE, J. N.; COLA, P.; CELESTINO, R. S.; VOGEL, S. E.; FUKUYAMA, M.; HIRATA, F. E.; SAITO, F. H.; RATUSZNEI, S.; RODRIGUES, J. A. D. Novel insights into the co-digestion of whey with glycerin in an AnSBBR: Influent composition and concentration, cycle length and feed strategy effect. **Advances in Environmental Research**, p. 161–182, 1 jan. 2017.

LOVATO, G.; ALBANEZ, R.; TRIVELONI, M.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Methane Production by Co-Digesting Vinasse and Whey in an AnSBBR: Effect of Mixture Ratio and Feed Strategy. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 2018.

LOVATO, G.; BEZERRA, R. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Effect of Feed Strategy on Methane Production and Performance of an AnSBBR Treating Effluent from Biodiesel Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 166, n. 8, p. 2007–2029, 2012.

LOVATO, G.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M. Co-digestion of Whey with Glycerin in an AnSBBR for Biomethane Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 178, n. 1, p. 126–143, 2016.

LULLIO, T. G.; SOUZA, L. P.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M. Biomethane Production in an AnSBBR Treating Wastewater from Biohydrogen Process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 174, n. 5, p. 1873–1896, 2014.

MALASPINA, F.; CELLAMARE, C. M.; STANTE, L.; TILCHE, A. Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor. **Bioresource Technology**, v. 55, n. 2, p. 131–139, 1996.

MANSSOURI, M.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Effects of Organic Loading, Influent Concentration, and Feed Time on Biohydrogen Production in a Mechanically Stirred AnSBBR Treating Sucrose-Based Wastewater. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 171, n. 7, p. 1832–1854, 2013.

MAPA. **Sumário Executivo - Leite**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/sumarios-executivos-de-produtos-agricolas/sumario-executivo-leite/view>. Acesso em: 12 jul. 2018.

MARCHAIM, U.; KRAUSE, C. Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 43, n. 3, p. 195–203, 1993.

MARTINEZ-GARCIA, G.; JOHNSON, A. C.; BACHMANN, R. T.; WILLIAMS, C. J.; BURGOYNE, A.; EDYVEAN, R. G. J. Two-stage biological treatment of olive mill wastewater with whey as co-substrate. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, n. 4, p. 273–282, 2007.

MATA-ALVAREZ, J.; DOSTA, J.; ROMERO-GÜIZA, M. S.; FONOLL, X.; PECES, M.; ASTALS, S. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, n. Supplement C, p. 412–427, 2014.

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 3–16, 2000.

MAWSON, A. J. Bioconversions for whey utilization and waste abatement. **Bioresource Technology**, v. 47, n. 3, p. 195–203, 1994.

MCCARTY, P. L. **One hundred years of anaerobic treatment.** [s.l: s.n.]

MOCKAITIS, G.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity. **Journal of Environmental Management**, v. 79, n. 2, p. 198–206, 2006.

MOHANA, S.; ACHARYA, B. K.; MADAMWAR, D. Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 12–25, 2009.

MONTAÑÉS, R.; SOLERA, R.; PÉREZ, M. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and sugar beet pulp lixiviation in batch reactors: Effect of temperature. **Bioresource Technology**, v. 180, n. Supplement C, p. 177–184, 2015.

MORAES, B. S.; JUNQUEIRA, T. L.; PAVANELLO, L. G.; CAVALETT, O.; MANTELATTO, P. E.; BONOMI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? **Applied Energy**, v. 113, n. Supplement C, p. 825–835, 2014.

MORAES, B. S.; TRIOLO, J. M.; LECONA, V. P.; ZAIAT, M.; SOMMER, S. G. Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 227–234, 2015.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, n. Supplement C, p. 888–903, 2015.

MOSEY, F. E. Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose. **Water Science and Technology**, v. 15, p. 209–232, 1 jan. 1983.

OLIVEIRA, D. S.; PRINHOLATO, A. C.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: Effect of organic load and fill time. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 10, p. 3070–3081, 2009.

ORRA, A. A.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Effects of Feeding Strategies on the Performance of an Anaerobic Discontinuous Reactor Containing Immobilized Biomass with Circulation System for Liquid-Phase Mixing. **Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 49, n. 11–12, p. 303–310, 2004.

PANT, D.; ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2321–2334, set. 2007.

PARKIN, G. F.; OWEN, W. F. Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges. **Journal of Environmental Engineering**, v. 112, n. 5, p. 867–920, 1 out. 1986.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7ª ed ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

PERSSON, M.; JÖNSSON, O.; WELLINGER, A. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. In: **IEA Bioenergy, Task**. [s.l: s.n.]37p. 1–34, 2006.

PORPATHAM, E.; RAMESH, A.; NAGALINGAM, B. Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as a fuel for a spark ignition engine. **Fuel**, v. 87, n. 8, p. 1651–1659, 2008.

PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Cheese whey management: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 110, n. Supplement C, p. 48–68, 2012.

RAMOS, A. C. T.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M. Mass transfer improvement of a fixed-bed anaerobic sequencing batch reactor with liquid-phase circulation. **Interciencia**, v. 28, n. 4, p. 214–219, 2003.

RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; CAMARGO, E. F. M.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. Feasibility of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass for wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 75, n. 2, p. 127–132, 2000.

RIBAS, M. M. F. **Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operado em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas**. 2006. 198 p. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, 2006.

RIBAS, M. M. F.; CHINALIA, F. A.; POZZI, E.; FORESTI, E. Microbial succession within an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating cane vinasse at 55ºC. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, p. 1027–1036, 2009.

RIBAS, M. M. F.; VIANA, A. B.; FORESTI, E. Thermophilic anaerobic digestion of cane alcohol distillery wastewater by an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). In: Memorias, Memorias Montevideo, **Anais**...Imprenta Gega s.r.l., 2005.

RICO, C.; MUÑOZ, N.; FERNÁNDEZ, J.; RICO, J. L. High-load anaerobic co-digestion of cheese whey and liquid fraction of dairy manure in a one-stage UASB process: Limits in co-substrates ratio and organic loading rate. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, n. Supplement C, p. 794–802, 2015.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 58, n. 5, p. 406–411, 1986.

ROBERTIELLO, A. Upgrading of agricultural and agro-industrial wastes: The treatment of distillery effluents (vinasses) in Italy. **Agricultural Wastes**, v. 4, n. 5, p. 387–395, 1982.

RODRIGUES, J. A. D.; OLIVEIRA, R. P.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. AnSBBR Applied to a Personal Care Industry Wastewater Treatment: Effects of Fill Time, Volume Treated Per Cycle, and Organic Load. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 163, n. 1, p. 127–142, 2011.

RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Fed-batch and batch operating mode analysis of a stirred anaerobic sequencing reactor with self-immobilized biomass treating low-strength wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 69, n. 2, p. 193–200, 2003.

SADDOUD, A.; HASSAÏRI, I.; SAYADI, S. Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 11, p. 2102–2108, 2007.

SAHA, N. K.; BALAKRISHNAN, M.; BATRA, V. S. Improving industrial water use: case study for an Indian distillery. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 43, n. 2, p. 163–174, jan. 2005.

SANTANA, V. S.; FERNANDES MACHADO, N. R. C. Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. **Catalysis Today**, v. 133, n. Supplement C, p. 606–610, 2008.

SANTOS, S. C.; FERREIRA ROSA, P. R.; SAKAMOTO, I. K.; AMâNCIO VARESCHE, M. B.; SILVA, E. L. Continuous thermophilic hydrogen production and microbial community analysis from anaerobic digestion of diluted sugar cane stillage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 17, p. 9000–9011, 2014a.

SANTOS, S. C.; ROSA, P. R. F.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A.; SILVA, E. L. Organic loading rate impact on biohydrogen production and microbial communities at anaerobic fluidized thermophilic bed reactors treating sugarcane stillage. **Bioresource Technology**, v. 159, p. 55–63, 2014b.

SHAH, F. A.; MAHMOOD, Q.; RASHID, N.; PERVEZ, A.; RAJA, I. A.; SHAH, M. M. Co-digestion, pretreatment and digester design for enhanced methanogenesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 627–642, 2015.

SHEEHAN, G. J.; GREENFIELD, P. F. Utilisation, treatment and disposal of distillery wastewater. **Water Research**, v. 14, n. 3, p. 257–277, 1980.

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

SILVA, R. C.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Anaerobic Treatment of Industrial Biodiesel Wastewater by an ASBR for Methane Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 1, p. 105–118, 2013.

SIMAN, R. R.; BORGES, A. C.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; BORZANI, W. Influence of organic loading on an anaerobic sequencing biofilm batch reactor (ASBBR) as a function of cycle period and wastewater concentration. **Journal of Environmental Management**, v. 72, n. 4, p. 241–247, 2004.

SIQUEIRA, L. M. **Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado**. 2008. 151 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, 2008.

SIQUEIRA, L. M.; DAMIANO, E. S. G.; SILVA, E. L. Influence of organic loading rate on the anaerobic treatment of sugarcane vinasse and biogás production in fluidized bed reactor. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 48, n. 13, p. 1707–1716, 10 nov. 2013.

SIQUEIRA, T. S.; ALBUQUERQUE, J. N.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Biomethane Production from Whey Treatment in an AnSBBR at Thermophilic Condition. In: JOANNE CASTILLO (Ed.). **Bioenergy: Prospects, Applications and Future Directions.** 1. ed. Hauppauge, NY: Nova Science Publishers, 2018. p. 13–41.

SISO, M. I. G. The biotechnological utilization of cheese whey: A review. **Bioresource Technology**, v. 57, n. 1, p. 1–11, 1996.

SOUZA, M. E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A. R. Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor. **Water Sci Technol**, v. 25, n. 7, p. 213–222, 1992.

SPEECE, R. E. Environmental Requirements for Anaerobic Digestion of Biomass. In: BÖER, K. W.; DUFFIE, J. A. (Ed.). **Advances in Solar Energy: An Annual Review of Research and Development Volume 2**. Boston, MA: Springer US, 1985. p. 51–123.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Nashville, Tenn.: Archae Press, 1996.

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

VAN LIER, J. B. High-rate anaerobic wastewater treatment: diversifying from end-of-the-pipe treatment to resource-oriented conversion techniques. **Water Science and Technology**, v. 57, n. 8, p. 1137–1148, 1 abr. 2008.

VAN LIER, J. B.; MAHMOUD, N.; ZEEMAN, G. Anaerobic wastewater treatment. **biological wastewater treatment, principles, modelling and design**, p. 415–456, 2008.

VENETSANEAS, N.; ANTONOPOULOU, G.; STAMATELATOU, K.; KORNAROS, M.; LYBERATOS, G. Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 15, p. 3713–3717, 2009.

VOLPINI, V.; LOVATO, G.; ALBANEZ, R.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Biomethane generation in an AnSBBR treating effluent from the biohydrogen production from vinasse: Optimization, metabolic pathways modeling and scale-up estimation. **Renewable Energy**, v. 116, p. 288–298, 2018.

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

XIE, S.; HAI, F. I.; ZHAN, X.; GUO, W.; NGO, H. H.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization. **Bioresource Technology**, v. 222, n. Supplement C, p. 498–512, 2016.

YAN, J. Q.; LIAO, P. H.; LO, K. V. Methane production from cheese whey. **Biomass**, v. 17, n. 3, p. 185–202, 1988.

YAN, J. Q.; LO, K. V; LIAO, P. H. Anaerobic digestion of cheese whey using up-flow anaerobic sludge blanket reactor. **Biological Wastes**, v. 27, n. 4, p. 289–305, 1989.

ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; FORESTI, E. Reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento de águas residuárias: concepção e avaliação preliminar de desempenho. **Revista Brasileira de Engenharia-Caderno de Engenharia Química**, v. 11, n. 2, p. 33–42, 1994.

ZAIAT, M.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; DE CAMARGO, E. F. M.; BORZANI, W. Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 55, n. 1, p. 29–35, 2001.

ZINDER, S. H.; KOCH, M. Non-aceticlastic methanogenesis from acetate: acetate oxidation by a thermophilic syntrophic coculture. **Archives of Microbiology**, v. 138, n. 3, p. 263–272, 1984.

APÊNDICE A – Compilação dos resultados encontrados em todos os ensaios

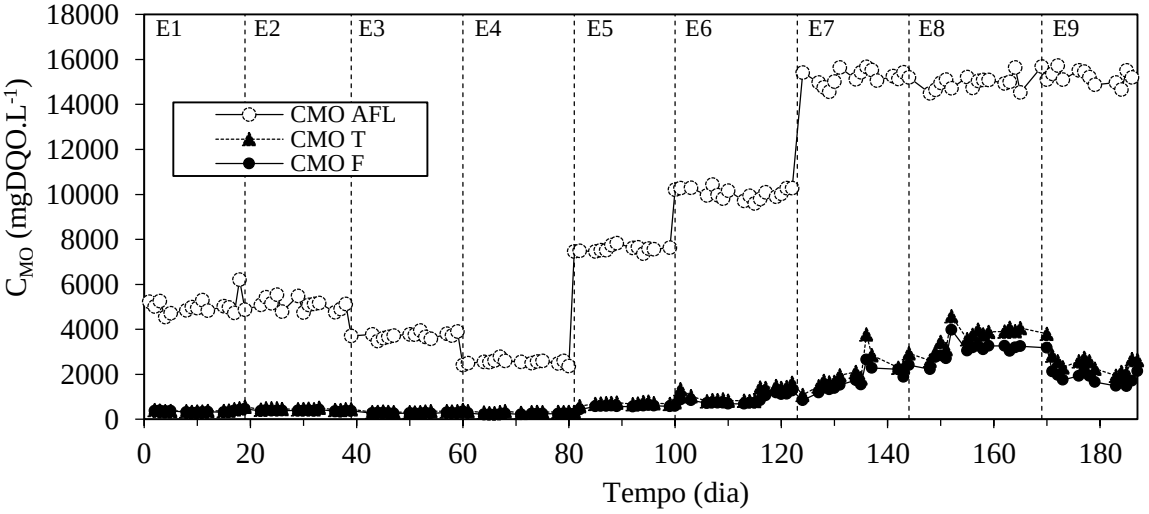

Figura A.1 – Monitoramento das concentrações de DQO dos Ensaios 1 a 9

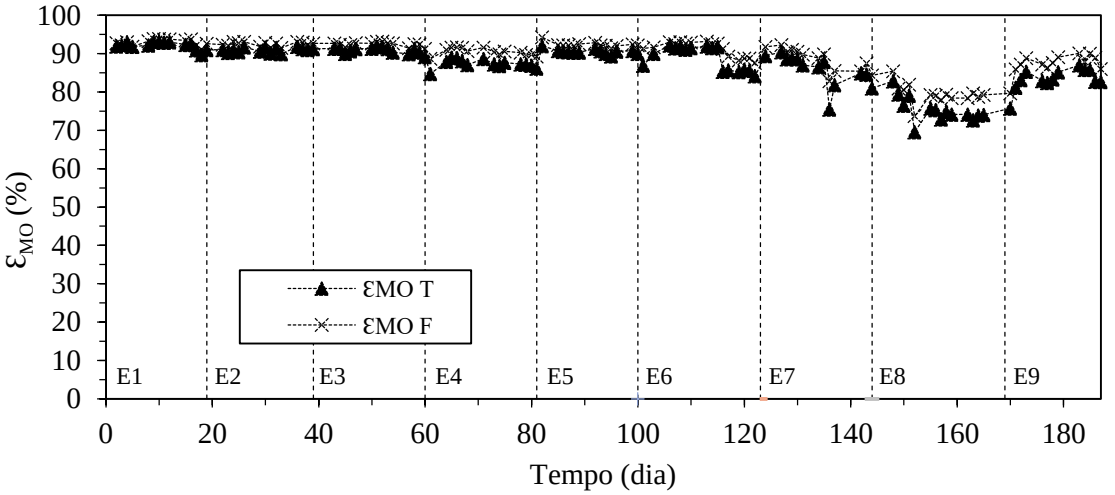

Figura A.2 – Monitoramento das eficiências de remoção de DQO dos Ensaios 1 a 9

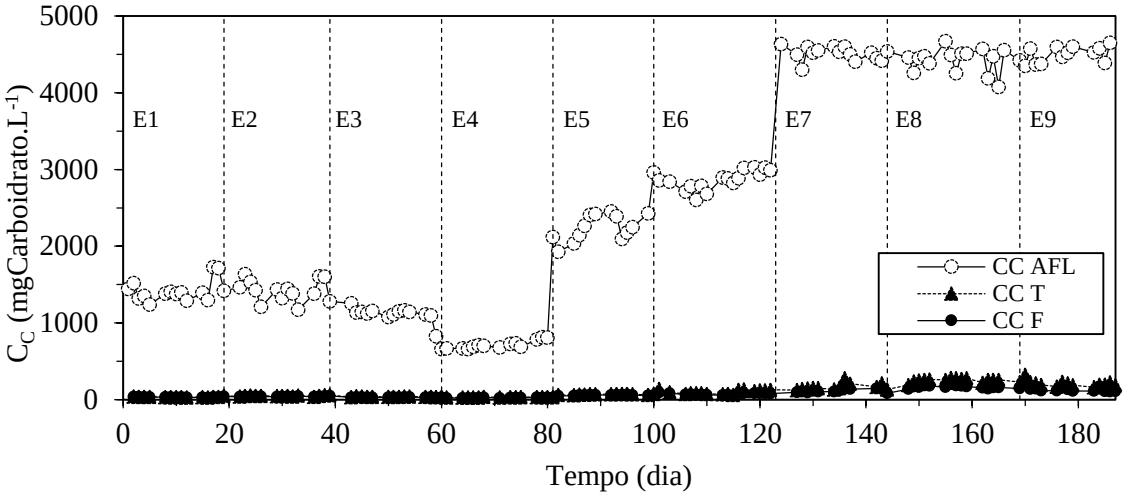

Figura A.3 – Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 1 a 9

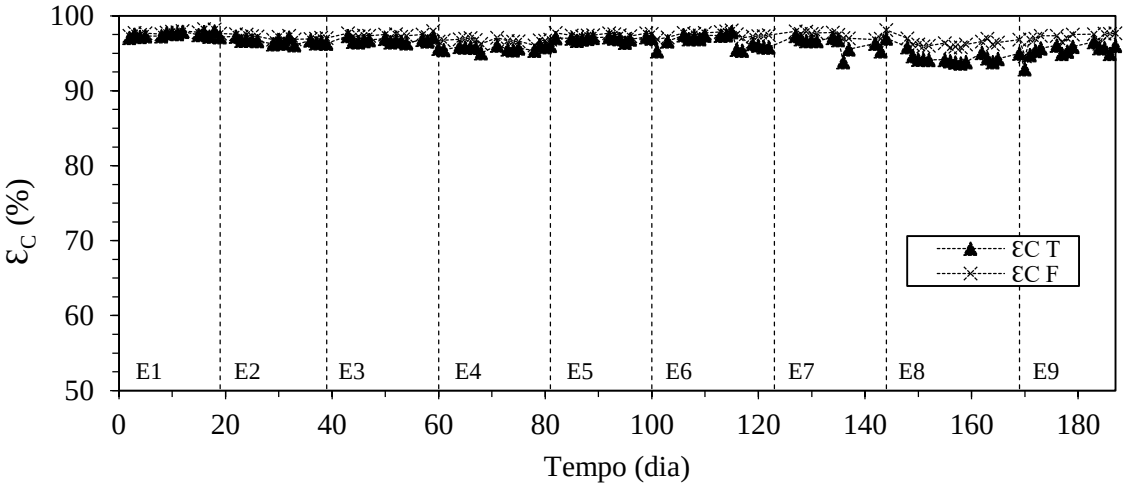

Figura A.4 – Monitoramento das eficiências de remoção de carboidratos dos Ensaios 1 a 9

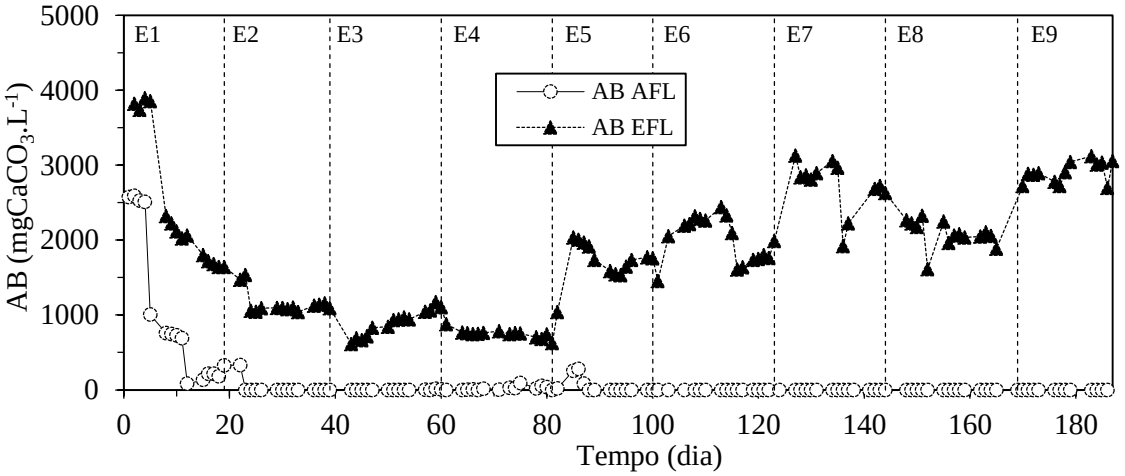

Figura A.5 – Monitoramento da alcalinidade a bicarbonato dos Ensaios 1 a 9

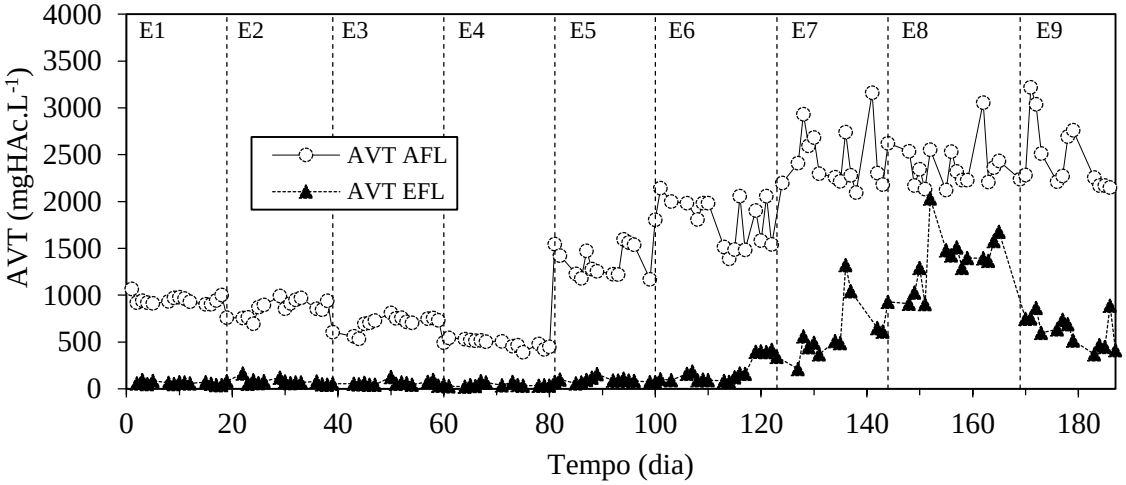

Figura A.6 – Monitoramento dos ácidos voláteis totais dos Ensaios 1 a 9

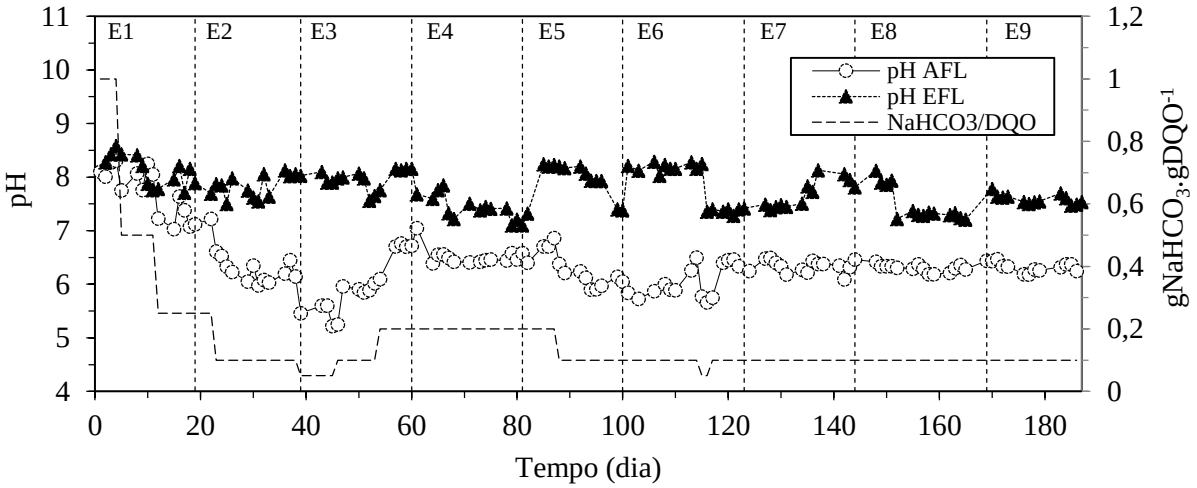

Figura A.7 – Monitoramento do pH e da relação de bicarbonato de sódio por DQO dos Ensaios 1 a 9

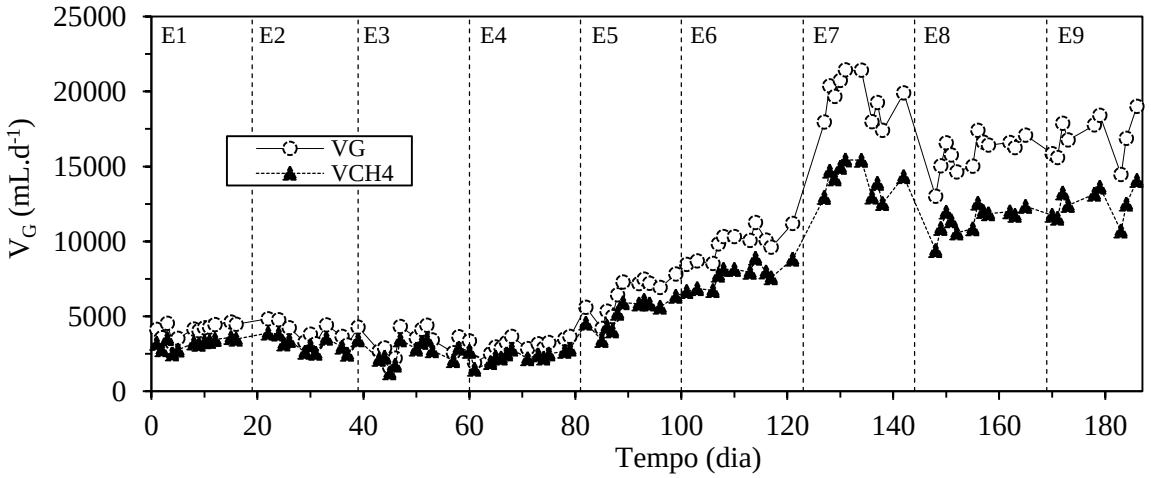

Figura A.8 – Monitoramento dos volume de biogás de metano dos Ensaios 1 a 9

Tabela A.1 – Compilação dos dados monitorados dos Ensaios 1 a 9

Parâmetro		1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_{MOAFL}	(mgDQO.L^{-1})	5043	5090	3722	2544	7572	10043	15213	15006	15262
C_{MOT}	(mgDQO.L^{-1})	398	460	341	320	714	1113	2042	3933	2442
C_{MOF}	(mgDQO.L^{-1})	355	381	281	242	579	878	1706	3260	1842
ε_{MOT}	(%)	92,1	90,9	90,8	87,5	90,6	88,9	86,5	73,7	84,0
ε_{MOF}	(%)	93,0	92,5	92,4	90,6	92,4	91,3	88,8	78,2	87,9
C_{CAFL}	(mgCarboidrato.L^{-1})	1418	1430	1125	713	2239	2865	4512	4430	4505
C_{CT}	(mgCarboidrato.L^{-1})	35	48	37	31	68	98	155	267	209
C_{CF}	(mgCarboidrato.L^{-1})	32	41	30	23	57	72	111	175	135
ε_{CT}	(%)	97,5	96,6	96,7	95,7	96,9	96,6	96,6	93,9	95,4
ε_{CF}	(%)	97,8	97,1	97,4	96,7	97,4	97,5	97,5	96,0	97,0
pH	Afluente	7,3	6,3	6,2	6,5	6,1	6,1	6,3	6,3	6,3
	Efluente	8,0	7,8	8,0	7,4	7,9	7,9	7,6	7,5	7,6
AP	Afluente	414	78	90	131	112	133	395	423	380
(mg$CaCO_3$.L^{-1})	Efluente	1353	878	810	570	1315	1678	2454	1983	2536
AI	Afluente	416	338	301	230	554	701	993	971	970
(mg$CaCO_3$.L^{-1})	Efluente	386	266	242	210	417	460	766	1105	800
AT	Afluente	830	416	391	361	666	834	1388	1394	1349
(mg$CaCO_3$.L^{-1})	Efluente	1739	1144	1052	780	1732	2138	3220	3087	3336
AVT	Afluente	936	877	746	484	1355	1842	2472	2382	2458
(mgHAc.L^{-1})	Efluente	58	72	68	46	95	199	515	1426	576
AB	Afluente	165	0	0	21	0	0	0	35	0
(mg$CaCO_3$.L^{-1})	Efluente	1698	1093	1004	747	1665	1996	2855	2075	2927
ST	Afluente	7139	5986	3775	2857	7611	9802	14464	14727	15111
(mg.L^{-1})	Efluente	4889	2934	2181	2008	3830	4881	6272	7712	7550
SVT	Afluente	3776	4028	2518	1786	4836	6513	9753	10036	10212
(mg.L^{-1})	Efluente	1681	1495	1115	1072	1407	1638	2367	3309	3032
SST	Afluente	214	423	143	64	212	361	476	315	280
(mg.L^{-1})	Efluente	127	103	111	80	114	252	274	588	558
SSV	Afluente	157	366	109	45	167	298	419	263	237
(mg.L^{-1})	Efluente	82	57	76	60	88	177	220	483	442
M_{SVT}	(g)	96,2	96,2	97,0	107,3	123,1	124,5	130,3	133,7	114,7
C_X	(g.L^{-1})	31,8	31,9	32,3	35,9	40,7	41,3	43,4	44,7	38,8
$C_{X'}$	(g.suporte^{-1})	2,42	2,42	2,44	2,51	2,62	2,43	2,42	2,66	2,51

Tabela A.1 – Compilação dos dados monitorados dos Ensaios 1 a 9 (continuação)

Parâmetro		1	2	3	4	5	6	7	8	9
$COVA_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	5,13	5,15	4,96	5,05	7,69	10,14	15,27	14,89	14,82
$COVR_{MO}$	($gDQO.L^{-1}.d^{-1}$)	4,72	4,69	4,51	4,41	6,96	9,02	13,22	10,99	12,45
$COEA_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,16	0,16	0,15	0,14	0,19	0,25	0,35	0,33	0,38
$COER_{MO}$	($gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,15	0,15	0,14	0,12	0,17	0,22	0,31	0,25	0,32
$COVA_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	1,44	1,45	1,50	1,41	2,27	2,89	4,53	4,40	4,37
$COVR_C$	($gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$)	1,41	1,40	1,45	1,35	2,20	2,79	4,37	4,13	4,17
$COEA_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,05	0,05	0,05	0,04	0,06	0,07	0,10	0,10	0,11
$COER_C$	($gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,07	0,10	0,09	0,11
EtOH	Afluente	4,90	4,73	3,43	2,06	6,42	6,95	4,91	5,10	5,26
($mmol.L^{-1}$)	Efluente	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HAc	Afluente	2,32	2,12	1,63	0,90	3,12	2,90	4,03	3,79	4,56
($mmol.L^{-1}$)	Efluente	1,65	0,95	0,64	0,38	1,04	2,19	4,79	9,67	4,15
HPr	Afluente	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
($mmol.L^{-1}$)	Efluente	1,04	0,26	0,21	0,14	0,32	0,68	1,83	3,53	1,77
HBut	Afluente	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
($mmol.L^{-1}$)	Efluente	0,36	0,12	0,08	0,06	0,15	0,30	0,60	1,19	0,50
V_G	($CNTP\text{-}mL.ciclo^{-1}$)	1440	1386	917	532	2396	3444	6537	5374	5651
V_{CH4}	($CNTP\text{-}mLCH_4.ciclo^{-1}$)	1128	1112	716	422	1944	2756	4682	3939	4272
n_{CH4}	($molCH_4.d^{-1}$)	0,15	0,15	0,13	0,11	0,26	0,37	0,63	0,53	0,57
X_{CH4}	(%)	77,9	80,2	79,4	77,1	81,1	78,9	72,0	72,2	74,1
PrM	($molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$)	49,9	49,3	42,6	37,8	86,1	122,4	208,5	176,4	193,4
PrME	($molCH_4.kgSVT^{-1}.d^{-1}$)	1,57	1,55	1,32	1,05	2,11	2,96	4,81	3,94	4,98
PrV	($CNTP\text{-}mLCH_4.L^{-1}.d^{-1}$)	1118	1106	955	847	1929	2743	4672	3953	4334
PrVE	($CNTP\text{-}mLCH_4.gSVT^{-1}.d^{-1}$)	35,2	34,7	29,5	23,6	47,4	66,4	107,8	88,4	111,7
$RMCA_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	9,73	9,57	8,59	7,49	11,19	12,07	13,65	11,84	13,05
$RMCR_{MO}$	($mmolCH_4.gDQO^{-1}$)	10,56	10,52	9,45	8,56	12,36	13,57	15,76	16,05	15,53
V_A	(mL)	1026	1019	999	988	1023	1014	1006	989	957
V_{RES}	(mL)	2000	2000	2000	1860	1800	1650	1600	1740	1660

Tabela A.2 – Parâmetros do modelo cinético para os Ensaios 1 a 9

Etapa	Constante	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hidrólise e acidogênese	K'_{1S} (h^{-1})	1,49	3,12	3,76	3,74	3,73	3,26	2,80	2,84	6,57
	K_{1HAC} (h^{-1})	0,00	2,36	2,11	0,00	3,51	14,21	6,23	5,43	20,23
	K_{1H} (h^{-1})	2,32	5,69	6,24	5,14	5,21	9,36	9,42	4,34	17,39
	K_{2HPR} (h^{-1})	2,30	7,29	3,96	1,74	5,39	14,38	8,64	6,29	10,11
	K_{2H} (h^{-1})	1,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	K_{3HBU} (h^{-1})	0,80	2,78	2,89	3,86	2,12	2,89	1,17	0,60	2,94
	K_{3H} (h^{-1})	2,32	5,69	6,24	5,14	5,21	9,36	9,42	4,34	17,39
Acetogênese	K_{4HBU} (h^{-1})	0,13	0,63	0,69	3,11	0,47	0,32	0,11	0,14	0,20
	K_{4HPR} (h^{-1})	0,00	1,89	0,00	0,94	2,40	4,47	1,99	4,44	2,04
	K_{4H} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	3,35	6,60	5,48
	K_{5HPR} (h^{-1})	0,14	2,01	0,52	0,62	2,29	3,75	1,46	0,85	1,21
	K_{5HAC} (h^{-1})	4,80	0,00	0,00	0,00	0,00	7,59	5,12	7,00	9,17
	K_{5H} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	K_{6ETOH} (h^{-1})	0,87	0,63	0,58	2,11	0,50	0,19	0,18	0,15	0,19
	K_{6HAC} (h^{-1})	2,10	0,00	0,00	3,24	0,00	4,22	5,80	2,73	7,52
	K_{6H} (h^{-1})	6,05	1,82	0,00	5,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metanogênese	K_{7HAC} (h^{-1})	3,52	0,19	0,20	0,54	0,29	5,34	2,72	3,46	4,93
	K_{7M} (h^{-1})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,79	0,00	0,00	0,00
	K_{8H} (h^{-1})	2,71	4,33	2,10	5,14	1,49	10,78	12,58	10,13	52,30
	K_{8M} (h^{-1})	2,83	6,65	5,78	7,87	4,27	10,28	13,36	9,54	46,83