

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DA ENGENHARIA  
AMBIENTAL

ANA PAULA PAULINETTI

**Produção de metano em AnSBBR pelo tratamento de melaço de soja**

São Carlos  
2022

ANA PAULA PAULINETTI

**Produção de metano em AnSBBR pelo tratamento de melaço de soja**

**Versão Corrigida**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo como requisito para a obtenção do título de Mestra em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental

Orientador: Dr. José Alberto Domingues Rodrigues

São Carlos

2022

Produção de metano em AnSBBR pelo tratamento de melaço de soja /  
Ana Paula Paulinetti — São Carlos: EESC-USP, 2022.

207 p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências da  
Engenharia Ambiental e Área de Concentração em Ciências da  
Engenharia Ambiental – Escola de Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2022.

Orientador(a): Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues

1. AnSBBR. 2. Estabilidade. 3. Melaço. 4. Metano. 5. Viabilidade.  
I. Paulinetti, Ana Paula. II. Escola de Engenharia de São Carlos.  
Universidade de São Paulo. III. Título.

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **ANA PAULA PAULINETTI**.

Título da dissertação: "Produção de metano em AnSBBR pelo tratamento de melaco de soja".

Data da defesa: 18/03/2022.

### Comissão Julgadora

### Resultado

Prof. Dr. **José Alberto Domingues Rodrigues** (Orientador)

(Instituto Mauá de Tecnologia)

Aprovado

Prof. Dr. **Edson Luiz Silva**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Profa. Dra. **Deize Dias Lopes**

(Universidade Estadual de Londrina/UEL)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental:

Prof. Titular **Marcelo Zaiat**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, aos meus pais, Rose e Mauzler, os quais sempre fizeram tudo por mim, por me amar, por estarem ao meu lado em todos os momentos, fáceis e difíceis, me apoiando sempre e proporcionando condições de estar aqui.

Ao meu orientador, professor Dr. José Alberto Domingues Rodrigues, pela orientação, confiança, incentivo e dúvidas tiradas ao longo desses anos, desde a graduação. Grande parte da minha formação acadêmica, agradeço a ele.

À querida professora, Dra. Suzana Maria Ratusznei, pela orientação, auxílio, amizade, companhia, conversas sobre a vida e outros assuntos, e principalmente, pelo apoio desde a época da graduação. Uma pessoa muito carinhosa.

À querida professora, Dra. Giovanna Lovato, pela ajuda, incentivo, amizade, companhia, conversas e paciência. Uma pessoa muito amiga e competente, que torce pelo seu sucesso.

À professora, Dra. Roberta Albanez, pela ajuda e dúvidas tiradas.

À Lia, Isa, Arthur e alunas da Mauá, pela ajuda, companhia e por tornar o laboratório um ambiente mais divertido.

Aos professores da USP, com os quais tive ótimas aulas.

Ao Instituto Mauá de Tecnologia, por proporcionar o laboratório de pesquisa.

À FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa de mestrado concedida (processo n° 2019/26477-4) e pelo auxílio financeiro no Projeto Temático “Aplicação do Conceito de Biorrefinaria a Estações de Tratamento Biológico de Águas Residuárias: O Controle da Poluição Ambiental Aliado à Recuperação de Matéria e Energia” (processo n° 2015/06.246-7).

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, e à CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo auxílio financeiro.

À CJ Selecta, pelo fornecimento do melaço de soja.

E por último, mas não menos importante, à Jeová Deus, por ter me dado forças, paciência, paz mental, coragem e por sempre me ajudar nas tomadas de decisão mais importantes da minha vida. Serei eternamente grata.

## RESUMO

PAULINETTI, A. P. **Produção de metano em AnSBBR pelo tratamento de melaço de soja.** 2022. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

O presente trabalho investigou a produção de metano pelo tratamento de melaço de soja em um reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais contendo biomassa imobilizada (AnSBBR) com recirculação da fase líquida. A avaliação foi realizada com base na influência da variação da estratégia de alimentação (batelada e batelada alimentada) e tempo de enchimento; carga orgânica volumétrica aplicada (6, 10, 15 e 20 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>); temperatura (25, 30 e 35 °C); e coprocessamento (20 % okara) sobre a estabilidade e o desempenho do sistema. O sistema demonstrou flexibilidade quanto à estratégia de alimentação e tempo de enchimento, não afetando a eficiência de remoção de matéria orgânica nem a produção de biogás. O aumento da carga orgânica, até o valor de 15 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, favoreceu o processo, aumentando a produtividade e o rendimento de metano. Para a maior carga, de 20 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, houve acidificação do sistema. A redução da temperatura de 30 para 25 °C resultou na queda do desempenho, porém nas temperaturas de 30 e 35 °C foram obtidos resultados similares. O coprocessamento do melaço de soja com o okara não apresentou influência sobre os parâmetros analisados. O melhor desempenho foi alcançado a uma carga efetiva de 14,9 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, tempo de ciclo de 6 h, operação em batelada alimentada com tempo de enchimento de 3 h e temperatura de 30 °C. Nessas condições, o sistema atingiu remoção de matéria orgânica de 86 %, produtividade de 140,9 molCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, rendimento de metano de 11,0 molCH<sub>4</sub>.kgDQO<sup>-1</sup> e composição de metano de 74 % no biogás. O ajuste do modelo cinético sugeriu maior velocidade da rota acetoclástica na metanogênese na maioria dos ensaios. A análise termodinâmica realizada indicou que duas reações acetogênicas foram desfavoráveis e que as rotas metanogênicas foram espontâneas. Um esquema de nove reatores em paralelo com volume de 3271 m<sup>3</sup> cada foi proposto em uma estimativa de ampliação de escala no tratamento de 216 ton.d<sup>-1</sup> de melaço de uma indústria, apresentando um potencial de geração de energia elétrica de 72 GWh.ano<sup>-1</sup>, com investimento inicial de R\$ 112.135.000,00. Com a substituição do diesel e do GLP pelo metano produzido e a venda de eletricidade, haveria um retorno anual de R\$ 38 milhões para a indústria.

Palavras-chave: AnSBBR. Estabilidade. Melaço. Metano. Viabilidade.





## ABSTRACT

PAULINETTI, A. P. **Methane production in an AnSBBR by the treatment of soybean molasses**. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

This paper investigated methane production by soybean molasses treatment in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) with recirculation of the liquid phase at mesophilic conditions. The assessment was based on the influence of modifying the operational aspects of feeding strategy (batch and fed-batch mode) and fill time; applied organic loading rate (6, 10, 15 and 20 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>); temperature (25, 30 and 35 °C); and co-processing (20 % okara) over the system stability and performance. The system showed flexibility regarding the feeding strategy and fill time, thus not affecting the organic matter removal efficiency and biogas production. The increase of organic load, to the value of 15 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, favored the process, increasing productivity and methane yield. For the highest load, 20 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, there was acidification of the system. Temperature reduction from 30 to 25 °C resulted in performance loss, although at 30 and 35 °C similar results were obtained. The co-processing of soybean molasses with okara did not have influence on the parameters analyzed. The best performance was achieved at an applied organic load of 14.9 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, cycle time of 6 h, fed-batch mode with fill time of 3 h, and temperature of 30 °C. The system achieved an organic matter removal efficiency of 86 %, methane productivity of 140.9 molCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, methane yield per removed organic matter of 11.0 molCH<sub>4</sub>.kgDQO<sup>-1</sup> and methane composition of 74 % in the biogas. The kinetic model fit suggested a higher velocity of the acetoclastic route in methanogenesis in most assays. The thermodynamic analysis performed indicated that two acetogenic reactions were unfavorable and the methanogenic routes were spontaneous. A scheme of nine AnSBBR reactors in parallel with a volume of 3,271 m<sup>3</sup> each was proposed in an estimative of full scale in the treatment of 216 tons per day of molasses from an industry, presenting an electricity potential of 72,000 MWh per year, with an initial cost of BRL 112,135,000.00 required to start the unit up. With the replacement of diesel and LPG by the methane produced and the sale of electricity, there would be an annual return of BRL 38 million for the industry.

Keywords: AnSBBR. Methane. Molasses. Stability. Viability.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Etapas do processamento da soja: (a) preparo da soja e produção de leite de soja e tofu; e (b) refino do óleo de soja e processamento do farelo e das proteínas.....	34
Figura 3.2- Esquema das rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	40
Figura 3.3- Operação do ASBR.....	48
Figura 4.1- Representação esquemática do AnSBBR com recirculação da fase líquida .....	56
Figura 4.2- Fotografia do aparato experimental .....	56
Figura 4.3- Fotografia do reator AnSBBR com recirculação da fase líquida.....	57
Figura 4.4- Espuma de poliuretano antes (esquerda) e depois (direita) de ser inoculada .....	58
Figura 4.5- Fotografia do melão de soja .....	59
Figura 4.6- Fotografia do okara .....	60
Figura 4.7- Degradação da celulose .....	68
Figura 4.8- Fluxograma do cálculo da energia livre de Gibbs nas condições de operação do reator.....	70
Figura 4.9- Fluxograma do procedimento de ampliação de escala de um reator metanogênico .....	75
Figura 4.10- Fluxograma do procedimento de cálculo do capital investido .....	82
Figura 4.11- Fluxograma do procedimento do cálculo do retorno financeiro.....	83
Figura 4.12- Resumo gráfico .....	87
Figura 5.1- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 1 .....	92
Figura 5.2- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 1 .....	93
Figura 5.3- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 1.....	93
Figura 5.4- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de $CH_4$ e $CO_2$ ( $C_G$ ) do Ensaio 1 .....	94
Figura 5.5- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 2 .....	97
Figura 5.6- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 2 .....	97

Figura 5.7- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 2.....	98
Figura 5.8- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de $CH_4$ e $CO_2$ ( $C_G$ ) do Ensaio 2.....	99
Figura 5.9- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 3 .....	101
Figura 5.10- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 3 ..	101
Figura 5.11- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 3.....	102
Figura 5.12- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de $CH_4$ e $CO_2$ ( $C_G$ ) do Ensaio 3.....	102
Figura 5.13- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 4 .....	105
Figura 5.14- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 4 ..	105
Figura 5.15- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 4.....	106
Figura 5.16- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de $CH_4$ e $CO_2$ ( $C_G$ ) do Ensaio 4.....	106
Figura 5.17- Monitoramento das concentrações de DQO dos 1 a 4 e respectivas eficiências de remoção .....	108
Figura 5.18- Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaio 1 a 4 e respectivas eficiências de remoção.....	108
Figura 5.19- Monitoramento do pH e da relação $NaHCO_3/DQO$ dos Ensaio 1 a 4.....	109
Figura 5.20- Monitoramento da alcalinidade à bicarbonato e da concentração de ácidos voláteis totais dos Ensaio 1 a 4.....	109
Figura 5.21- Monitoramento dos ácidos intermediários no efluente dos Ensaio 1 a 4.....	110
Figura 5.22- Produção de biogás e de metano por ciclo dos Ensaio 1 a 4.....	111
Figura 5.23- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 5 .....	115
Figura 5.24- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 5 ..	115
Figura 5.25- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 5.....	116
Figura 5.26- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de $CH_4$ e $CO_2$ ( $C_G$ ) do Ensaio 5.....	117
Figura 5.27- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 6 .....	120

Figura 5.28- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 6 ..	120
Figura 5.29- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 6.....	121
Figura 5.30- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de $CH_4$ , $H_2$ e $CO_2$ ( $C_G$ ) do Ensaio 6.....	122
Figura 5.31- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 7 .....	124
Figura 5.32- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 7 ..	124
Figura 5.33- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 7.....	125
Figura 5.34- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de $CH_4$ , $H_2$ e $CO_2$ ( $C_G$ ) do Ensaio 7 .....	126
Figura 5.35- Monitoramento das concentrações de DQO dos 3, 5, 6 e 7 e respectivas eficiências de remoção.....	128
Figura 5.36- Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 3, 5, 6 e 7 e respectivas eficiências de remoção .....	128
Figura 5.37- Monitoramento do pH e da relação $NaHCO_3/DQO$ dos Ensaios 3, 5, 6 e 7.....	129
Figura 5.38- Monitoramento da alcalinidade à bicarbonato e da concentração de ácidos voláteis totais dos Ensaios 3, 5, 6 e 7.....	129
Figura 5.39- Monitoramento dos ácidos intermediários no efluente dos Ensaios 3, 5, 6 e 7.	130
Figura 5.40- Produção de biogás e de metano por ciclo dos Ensaios 3, 5, 6 e 7.....	131
Figura 5.41- Produtividade por carga orgânica aplicada dos Ensaios 3, 5, 6 e 7 .....	133
Figura 5.42- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 8 .....	136
Figura 5.43- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 8 ..	136
Figura 5.44- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 8.....	137
Figura 5.45- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de $CH_4$ e $CO_2$ ( $C_G$ ) do Ensaio 8.....	138
Figura 5.46- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 9 .....	140
Figura 5.47- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 9 ..	140
Figura 5.48- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 9.....	141

Figura 5.49- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de $CH_4$ e $CO_2$ ( $C_G$ ) do Ensaio 9.....	142
Figura 5.50- Monitoramento das concentrações de DQO dos 6, 8 e 9 e respectivas eficiências de remoção.....	144
Figura 5.51- Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaio 6, 8 e 9 e respectivas eficiências de remoção.....	144
Figura 5.52- Monitoramento do pH e da relação $NaHCO_3/DQO$ dos Ensaio 6, 8 e 9.....	145
Figura 5.53- Monitoramento da alcalinidade à bicarbonato e da concentração de ácidos voláteis totais dos Ensaio 6, 8 e 9.....	145
Figura 5.54- Monitoramento dos ácidos intermediários no efluente dos Ensaio 6, 8 e 9.....	146
Figura 5.55- Produção de biogás e de metano por ciclo dos Ensaio 6, 8 e 9.....	147
Figura 5.56- Fotografia do okara após uso do liquidificador.....	149
Figura 5.57- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 10.....	151
Figura 5.58- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 10.....	151
Figura 5.59- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 10.....	152
Figura 5.60- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de $CH_4$ e $CO_2$ ( $C_G$ ) do Ensaio 10.....	153
Figura 5.61- Monitoramento das concentrações de DQO dos 6 e 10 e respectivas eficiências de remoção.....	154
Figura 5.62- Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaio 6 e 10 e respectivas eficiências de remoção.....	155
Figura 5.63- Monitoramento do pH e da relação $NaHCO_3/DQO$ dos Ensaio 6 e 10.....	155
Figura 5.64- Monitoramento da alcalinidade à bicarbonato e da concentração de ácidos voláteis totais dos Ensaio 6 e 10.....	156
Figura 5.65- Monitoramento dos ácidos intermediários no efluente dos Ensaio 6 e 10.....	156
Figura 5.66- Produção de biogás e de metano por ciclo dos Ensaio 6 e 10.....	157
Figura 5.67- Ajuste do modelo cinético (linhas) para os dados monitorados (marcadores) dos Ensaio 1 a 10 (continua).....	161

Figura 5.68- Energia livre de Gibbs das reações bioquímicas envolvidas no processo para o Ensaio 6 .....	165
Figura 5.69- Parâmetros operacionais e indicadores de desempenho do Ensaio 6 no tratamento de melaço de soja.....	167
Figura 5.70- Estimativa do projeto de ampliação de escala do melaço de soja em escala plena .....	168
Figura 5.71- Ampliação da configuração de um AnSBBR em escala industrial .....	169
Figura 5.72- Estimativa do projeto de produção de energia do melaço de soja em escala plena .....	170
Figura 5.73- Porcentagem do quanto de metano é destinado à geração de vapor e de energia elétrica .....	171
Figura A.1- Monitoramento das concentrações na forma de DQO dos Ensaios 1 a 10 .....	201
Figura A.2- Monitoramento da eficiência de remoção de DQO dos Ensaios 1 a 10.....	201
Figura A.3- Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 1 a 10 .....	202
Figura A.4- Monitoramento da eficiência de remoção de carboidratos dos Ensaios 1 a 10 ..	202
Figura A.5- Monitoramento do pH do afluente e do efluente e da relação $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$ dos Ensaios 1 a 10.....	203
Figura A.6- Monitoramento da alcalinidade à bicarbonato do afluente e do efluente dos Ensaios 1 a 10 .....	203
Figura A.7- Monitoramento dos ácidos voláteis totais do afluente e do efluente dos Ensaios 1 a 10 .....	204
Figura A.8- Produção de biogás e de metano por ciclo dos Ensaios 1 a 10 .....	204

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1- Composição do melaço de soja .....	59
Tabela 4.2- Composição do okara .....	60
Tabela 4.3- Resumo das análises realizadas e a frequência de monitoramento .....	64
Tabela 4.4- Energias livres de Gibbs e entalpias padrão de formação dos compostos .....	71
Tabela 4.5- Custos dos equipamentos utilizados.....	81
Tabela 4.6- Fator de Lang.....	82
Tabela 4.7- Condições experimentais implementadas .....	86
Tabela 5.1 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 1 .....	91
Tabela 5.2- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 2 .....	96
Tabela 5.3- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 3 .....	100
Tabela 5.4- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 4 .....	104
Tabela 5.5- Indicadores de desempenho dos Ensaio 1 a 4.....	107
Tabela 5.6- Concentração de sólidos dos Ensaio 1 a 4 .....	110
Tabela 5.7- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 5 .....	114
Tabela 5.8- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 6 .....	119
Tabela 5.9- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 7 .....	123
Tabela 5.10- Indicadores de desempenho dos Ensaio 3, 5, 6 e 7.....	127
Tabela 5.11- Concentração de sólidos dos Ensaio 3, 5, 6 e 7 .....	130
Tabela 5.12- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 8 .....	135
Tabela 5.13- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 9 .....	139
Tabela 5.14- Indicadores de desempenho dos Ensaio 6, 8 e 9.....	143
Tabela 5.15- Concentração de sólidos dos Ensaio 6, 8 e 9 .....	146
Tabela 5.16- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 10 .....	150
Tabela 5.17- Indicadores de desempenho dos Ensaio 6 e 10.....	154
Tabela 5.18- Concentração de sólidos dos Ensaio 6 e 10 .....	157



Tabela 5.19- Parâmetros do modelo cinético dos Ensaios 1 a 10.....	160
Tabela 5.20- Valores das concentrações dos compostos ao longo do tempo do Ensaio 6 .....	163
Tabela 5.21- Reações bioquímicas de consumo de sacarose e suas energias.....	164
Tabela 5.22- Valores da energia livre de Gibbs ao longo do tempo para o Ensaio 6 (30 °C)	164
Tabela 5.23 - Valores da energia livre de Gibbs ao longo do tempo para o Ensaio 8 (35 °C) .....	165
Tabela 5.24- Custos dos equipamentos utilizados.....	171
Tabela 5.25- Custos do investimento inicial da planta.....	172
Tabela 5.26- Faturamento e retorno anuais do projeto em escala industrial .....	172
Tabela A.1- Compilação dos dados monitorados dos Ensaios 1 a 10 (continua).....	205
Tabela A.1- Compilação dos dados monitorados dos Ensaios 1 a 10 (continuação) .....	206

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AD	Digestão Anaeróbia ( <i>Anaerobic Digestion</i> )
AnSBBR	Reator Anaeróbio Operado em Bateladas Sequenciais contendo Biomassa Imobilizada ( <i>Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor</i> )
ASBR	Reator Anaeróbio Operado em Batelada contendo Biomassa Granular ( <i>Anaerobic Sequencing Batch Reactor</i> )
B	Batelada
BA	Batelada Alimentada
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EEM/IMT	Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia
EESC/USP	Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo
UASB	Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Escoamento Ascendente ( <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{SAFL}$	Concentração afluyente de matéria orgânica na forma de DQO, $gDQO.L^{-1}$
$C_{ST}$	Concentração efluente de matéria orgânica não filtrada na forma de DQO, $gDQO.L^{-1}$
$C_{SF}$	Concentração efluente de matéria orgânica filtrada na forma de DQO, $gDQO.L^{-1}$
$C_{CT}$	Concentração efluente de carboidrato não filtrada, $gCarboidrato.L^{-1}$
$C_{CF}$	Concentração efluente de carboidrato filtrada, $gCarboidrato.L^{-1}$
AP	Alcalinidade Parcial, $mgCaCO_3.L^{-1}$
AI	Alcalinidade Intermediária, $mgCaCO_3.L^{-1}$
AT	Alcalinidade Total, $mgCaCO_3.L^{-1}$
AB	Alcalinidade à Bicarbonato, $mgCaCO_3.L^{-1}$
AVT	Ácidos Voláteis Totais, $mgHAc.L^{-1}$
ST	Sólidos Totais, $mgST.L^{-1}$
SVT	Sólidos Voláteis Totais, $mgSVT.L^{-1}$
SST	Sólidos Suspensos Totais, $mgSST.L^{-1}$
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis, $mgSSV.L^{-1}$
pH	Potencial Hidrogeniônico, u
$V_G$	Volume produzido de biogás, $mL.ciclo^{-1}$
$V_N$	Volume de metano na CNTP, L
$V_i$	Volume de biogás a ser convertido, L
N	Número de ciclos por dia, u
$V_A$	Volume de afluyente alimentado durante o ciclo, L
$P_A$	Pressão atmosférica no local das medidas, mbar
$P_V$	Pressão parcial de vapor d'água, mbar
$P_L$	Pressão da coluna líquida acima da câmara de medida, mbar
$P_N$	Pressão normal, mbar
$T_N$	Temperatura normal, K
$T_A$	Temperatura no local da medida, K
$n_{CH_4}$	Quantidade molar de metano gerado por dia, mol
R	Constante dos gases de Clapeyron, $atm.L.K^{-1}.mol^{-1}$
$M_{SVT}$	Massa de sólidos voláteis presente no reator, g
$M_{A-SVT}$	Massa de sólidos voláteis totais da amostra, g

$M_{T-SI+B}$	Massa total de suporte inerte com biomassa coletada, g
$M_{A-SI+B}$	Massa da amostra de suporte inerte com biomassa coletada, g
$C_X$	Massa de sólidos voláteis totais por volume de meio líquido, $g.L^{-1}$
$C_X'$	Massa de sólidos voláteis totais por massa de material suporte, $g.g^{-1}$
$\Delta G^\circ$	Energia livre padrão de Gibbs, ( $kJ.mol^{-1}$ )
$\Delta H^\circ$	Entalpia padrão, ( $kJ.mol^{-1}$ )
$G^\circ_f$	Energia livre padrão de formação de Gibbs, ( $kJ.mol^{-1}$ )
$H^\circ_f$	Entalpias padrão de formação, ( $kJ.mol^{-1}$ )
$\Delta S^\circ$	Entropia padrão, ( $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$\Delta G_T$	Energia livre de Gibbs corrigindo a temperatura, ( $kJ.mol^{-1}$ )
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs corrigindo a temperatura, pH e concentrações, ( $kJ.mol^{-1}$ )
$\epsilon_{ST}$	Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO para amostras não filtradas, %
$\epsilon_{CT}$	Eficiência de remoção de carboidratos para amostras não filtradas, %
$\epsilon_{SF}$	Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO para amostras filtradas, %
$\epsilon_{CF}$	Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas, %
$COVA_S$	Carga Orgânica Volumétrica Aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO, $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$
$COVA_C$	Carga Orgânica Volumétrica Aplicada em termos de carboidratos, $gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$
$COEA_S$	Carga Orgânica Específica Aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO, $gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$
$COEA_C$	Carga Orgânica Específica Aplicada em termos de carboidratos, $gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$
$COVR_S$	Carga Orgânica Volumétrica Removida em termos de matéria orgânica na forma de DQO, $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$
$COVR_C$	Carga Orgânica Volumétrica Removida em termos de carboidratos, $gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$
$COER_S$	Carga Orgânica Específica Removida em termos de matéria orgânica na forma de DQO, $gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$
$COER_C$	Carga Orgânica Específica Removida em termos de carboidratos, $gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$
$PrM$	Produtividade Molar em metano, $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$

PrME	Produtividade molar específica, $\text{molCH}_4.\text{kgSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$
RMCA	Rendimento molar entre metano produzido e matéria orgânica aplicada na forma de DQO, $\text{molCH}_4.\text{kgDQO}^{-1}$
RMCR	Rendimento molar entre metano produzido e matéria orgânica removida, $\text{molCH}_4.\text{kgDQO}^{-1}$
HAc	Concentração molar de Ácido Acético, $\text{mmol.L}^{-1}$
HPr	Concentração molar de Ácido Propiônico, $\text{mmol.L}^{-1}$
HBu	Concentração molar de Ácido Butírico, $\text{mmol.L}^{-1}$
HLa	Concentração molar de Ácido Lático, $\text{mmol.L}^{-1}$
EtOH	Concentração molar de Etanol, $\text{mmol.L}^{-1}$
$r_S$	Velocidade de consumo de substrato, $\text{mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$r_{\text{HAc}}$	Velocidade de formação e consumo de ácido acético, $\text{mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$r_{\text{HPr}}$	Velocidade de formação e consumo de ácido propiônico, $\text{mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$r_{\text{HBu}}$	Velocidade de formação e consumo de ácido butírico, $\text{mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$r_{\text{HLa}}$	Velocidade de formação e consumo de ácido lático, $\text{mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$r_{\text{EtOH}}$	Velocidade de formação e consumo de etanol, $\text{mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$r_{\text{H}}$	Velocidade de formação e consumo de hidrogênio, $\text{mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$r_{\text{M}}$	Velocidade de formação de metano, $\text{mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$
k	Constante cinética, $\text{h}^{-1}$
$\text{Prod}_{\text{MS}}$	Produção de melão de soja, $\text{L.d}^{-1}$
$(V_{\text{A}\cdot\text{N}})_{\text{MS}}$	Volume total de melão de soja tratado por dia em escala industrial, L
$\rho_{\text{MS}}$	Densidade do melão de soja, $\text{g.mL}^{-1}$
$\text{MO}_{\text{MS}}$	Matéria orgânica de melão de soja tratada por dia, $\text{gDQO}\cdot\text{d}^{-1}$
$C_{\text{MS}}$	Concentração de matéria orgânica relacionada ao melão de soja na forma de DQO, $\text{gDQO}\cdot\text{d}^{-1}$
$(V_{\text{R}})_{\text{IND}}$	Volume total de meio líquido em um reator industrial, L
$(V_{\text{A}\cdot\text{N}})_{\text{IND-MS}}$	Volume de água residuária alimentado por dia em escala industrial, L
$(\text{FC})_{\text{IND}}$	Fator de conversão, u
$(V_{\text{R}})_{\text{L}}$	Volume total de meio líquido do reator em escala laboratorial, L
$(V_{\text{A}})_{\text{IND}}$	Volume afluente alimentado no reator em escala industrial, L
$(V_{\text{RES}})_{\text{IND}}$	Volume residual do reator em escala industrial, L
$(V_{\text{RES}})_{\text{L}}$	Volume residual do reator em escala laboratorial, L
$(V_{\text{B+S}})_{\text{IND}}$	Volume de biomassa + suporte do reator em escala industrial, L
$(V_{\text{B+S}})_{\text{L}}$	Volume de biomassa + suporte do reator em escala laboratorial, L

$(V_U)_{IND}$	Volume útil do reator em escala industrial, L
$(V_U)_L$	Volume útil do reator em escala laboratorial, L
$(V_D)_{IND}$	Volume de diluição alimentado no reator em escala industrial, L
$Prod_M$	Produção diária de metano, $molCH_4.d^{-1}$
$Pot_M$	Potência gerada, W
$\Delta H_{C-M}$	Entalpia de combustão do metano, $kJ.mol^{-1}$
$E_M$	Energia produzida pela geração de metano, $MWh.mês^{-1}$
$\eta_T$	Eficiência da turbina, %
$C_T$	Capital total investido, R\$
$C_F$	Capital fixo, R\$
$C_G$	Capital de giro, R\$
$V_{bomba}$	Volume de bomba, $m^3$
$V_{bomba,art}$	Volume de bomba do artigo utilizado para cálculos proporcionais, $m^3$
$V_{reator,art}$	Volume de reator do artigo utilizado para cálculos proporcionais, $m^3$
$V_{tanque}$	Volume de tanque, $m^3$
$V_{tanque,art}$	Volume de tanque do artigo utilizado para cálculos proporcionais, $m^3$
$VM_{reator}$	Valores de mercado de reator, $R$.m^{-3}$
$VM_{bomba}$	Valores de mercado de bomba, $R$.unid^{-1}$
$VM_{tanque}$	Valores de mercado de tanque, $R$.unid^{-1}$
$N_{reatores}$	Número de reatores, u
$N_{bombas}$	Número de bombas, u
$N_{tanques}$	Número de tanques, u
$E_C$	Soma total com equipamentos, R\$
$F_L$	Fator Global de Lang, %
$C_{DT}$	Custo direto da planta, R\$
$C_{IND}$	Custo indireto da planta, R\$
$S_F$	Economia total com a substituição do diesel e GLP, R\$
$S_D$	Economia total com a substituição do diesel apenas, R\$
$S_{GLP}$	Economia total com a substituição do GLP apenas, R\$
$F_D$	Vazão de diesel consumida pela indústria, $m^3.mês^{-1}$
$\Delta H_{diesel}$	Entalpia de combustão do diesel, $kJ.mol^{-1}$
$F_{GLP}$	Vazão de GLP consumida pela indústria, $m^3.mês^{-1}$
$\Delta H_{GLP}$	Entalpia de combustão do GLP, $kJ.mol^{-1}$
$V_{EN}$	Valor da venda de energia elétrica, R\$

$T_{EN}$	Valor da tarifa média de energia elétrica, R\$.MWh <sup>-1</sup>
$COM$	Custo de operação e manutenção, R\$
$t_C$	Tempo de ciclo, h
$t_F$	Tempo de alimentação, min
$T$	Temperatura do sistema, °C
$V_{CH_4}$	Volume de metano gerado por ciclo, mL.ciclo <sup>-1</sup>
$X_{CH_4}$	Porcentagem de metano no biogás, %





## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>HIPÓTESES DE TRABALHO E OBJETIVOS PROPOSTOS..</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>ASPECTOS GERAIS DO MELAÇO DE SOJA.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2</b>	<b>FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3</b>	<b>COPROCESSAMENTO DO MELAÇO NA BIORREFINARIA DA SOJA</b>	<b>46</b>
<b>3.4</b>	<b>REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS.</b>	<b>47</b>
<b>3.5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>54</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1</b>	<b>ANSBBR COM RECIRCULAÇÃO DA FASE LÍQUIDA.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2</b>	<b>INÓCULO E SUPORTE DE IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA.....</b>	<b>57</b>
<b>4.3</b>	<b>ÁGUA RESIDUÁRIA .....</b>	<b>58</b>
<b>4.4</b>	<b>ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS .....</b>	<b>61</b>
<b>4.5</b>	<b>ANÁLISES ESTEQUIOMÉTRICA E CINÉTICA .....</b>	<b>64</b>
<b>4.6</b>	<b>ANÁLISE TERMODINÂMICA .....</b>	<b>69</b>
<b>4.7</b>	<b>INDICADORES DE DESEMPENHO.....</b>	<b>72</b>
<b>4.8</b>	<b>ESTIMATIVA DE AMPLIAÇÃO DE ESCALA.....</b>	<b>74</b>
<b>4.9</b>	<b>ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE ENERGIA.....</b>	<b>79</b>
<b>4.10</b>	<b>ANÁLISE ECONÔMICA SIMPLIFICADA.....</b>	<b>79</b>
<b>4.11</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA OPERAÇÃO DO REATOR ...</b>	<b>83</b>
<b>4.12</b>	<b>PROCEDIMENTO DE ESTUDO.....</b>	<b>84</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>89</b>
<b>5.1</b>	<b>ENSAIO 1 (100 % M – 3750 mgDQO·L<sup>-1</sup> – B – 6 h – 10 min – 30 °C).....</b>	<b>90</b>
<b>5.2</b>	<b>ENSAIO 2 (100 % M – 3750 mgDQO·L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 2 h – 30 °C) .....</b>	<b>94</b>
<b>5.3</b>	<b>ENSAIO 3 (100 % M – 3750 mgDQO·L<sup>-1</sup> – BA– 6 h – 3 h – 30 °C) .....</b>	<b>99</b>
<b>5.4</b>	<b>ENSAIO 4 (100 % M – 3750 mgDQO·L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 4 h – 30 °C) .....</b>	<b>103</b>
<b>5.5</b>	<b>ANÁLISE DA ESTRATÉGIA DE ALIMENTAÇÃO E DO TEMPO DE ENCHIMENTO (ENSAIOS 1 a 4).....</b>	<b>107</b>
<b>5.6</b>	<b>ENSAIO 5 (100 % M – 6575 mgDQO·L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 30 °C) .....</b>	<b>113</b>

5.7	ENSAIO 6 (100 % M – 9865 mgDQO·L <sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 30 °C) .....	117
5.8	ENSAIO 7 (100 % M – 13150 mgDQO·L <sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 30 °C) .....	122
5.9	ANÁLISE DO AUMENTO DA CARGA ORGÂNICA (ENSAIOS 3, 5, 6 e 7) 126	
5.10	ENSAIO 8 (100 % M – 9865 mgDQO·L <sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 35 °C) .....	133
5.11	ENSAIO 9 (100 % M – 9865 mgDQO·L <sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 25 °C) .....	138
5.12	ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA (ENSAIOS 6, 8 e 9)....	142
5.13	ENSAIO 10 (80 % M e 20 % O – 9865 mgDQO·L <sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 30 °C) 148	
5.14	ANÁLISE DO COPROCESSAMENTO (ENSAIOS 6 e 10).....	153
5.15	ANÁLISES ESTEQUIOMÉTRICA E CINÉTICA .....	158
5.16	ANÁLISE TERMODINÂMICA .....	163
5.17	ESTIMATIVA DE AMPLIAÇÃO DE ESCALA.....	166
5.18	ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE ENERGIA.....	169
5.19	ANÁLISE ECONÔMICA SIMPLIFICADA.....	171
6	CONCLUSÕES .....	175
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	179
	REFERÊNCIAS .....	181
	APÊNDICE A– COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM TODOS OS ENSAIOS .....	201

# 1 INTRODUÇÃO

Ao longo do final do século XX e início do século XXI, as mudanças climáticas e o aquecimento global foram amplamente discutidos. Conferências, protocolos, organizações e acordos foram criados com o objetivo de reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GHGs) frente a percepção da magnitude e complexidade dos problemas associados ao aumento potencial da temperatura média do planeta em cerca de 1,5 °C. Alguns desses problemas são o aumento do nível dos oceanos, chuvas intensas em várias regiões e a probabilidade de escassez de água em algumas regiões (IPCC, 2018; WIESMETH, 2021a).

A preocupação global com o meio ambiente não se limita apenas às mudanças climáticas e se estende à crescente depleção dos recursos naturais. Nesse contexto, surge o conceito de economia circular, um modelo macroeconômico que redesenha os ciclos produtivos a fim de aproveitar ao máximo a matéria-prima, conter as emissões de GHGs e agregar valor aos subprodutos e resíduos de toda a cadeia, buscando um crescimento econômico sustentável. Um dos desafios à economia circular é a demanda por energia proveniente de fontes renováveis. Assim, uma potencial solução atrativa tanto para a depleção de recursos quanto para redução dos GHGs são os biocombustíveis, em especial os gerados a partir de subprodutos ou resíduos (GHISELLINI; CIALANI; ULGIATI, 2016; KORHONEN; HONKASALO; SEPPÄLÄ, 2018; WIESMETH, 2021b).

A digestão anaeróbia (AD) é um processo bioquímico utilizado para o tratamento de resíduos orgânicos e produção de biogás, que pode ser utilizado como combustível para aquecimento e geração de eletricidade. Esse processo envolve a decomposição anaeróbia de materiais orgânicos complexos em uma variedade de componentes orgânicos menores, que por sua vez, são degradados para produzir o biogás. O processo é definido por múltiplas etapas, que são realizadas pela ação combinada de um consórcio de microrganismos com atividades metabólicas distintas. As vantagens dessa tecnologia, em comparação com outros processos, são: baixa produção de lodo; baixo consumo de energia; custos de investimento relativamente baixos; produção de fertilizantes orgânicos; e produção de biogás. Dentre as matérias primas que vêm sendo investigadas para a produção de biocombustíveis, destacam-se: resíduos agrícolas; resíduos da indústria de alimentos; lodo de esgoto; resíduos de gado; e fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (EL-MASHAD; ZHANG, 2010; RAO et al., 2010; WEILAND, 2010; SCHNÜRER, 2016; FOLEY et al., 2017; JOSHI; GOGATE, 2017; GUNES et al., 2019; PARSAAE; KIANI; KARIMI, 2019; MOUSTAKAS; PARMAXIDOU; VAKALIS, 2020).

Um exemplo de biomassa adequada que contém todos os componentes necessários para constituir uma unidade de biorrefinaria é a soja. A cultura da soja hoje domina e provavelmente continuará a dominar o mercado mundial de proteínas e óleos em razão de características agronômicas, retorno razoável para os agricultores e processadores, farinha de alta qualidade para ração animal, proteínas concentrada e isolada de alta qualidade para consumo humano e produtos de óleo comestível de alta qualidade em comparação a outras sementes oleaginosas. Todavia, com o aumento da produção, há também um aumento na geração de subprodutos, os quais, se descartados de forma incorreta, podem resultar em problemas ambientais, econômicos e sociais. Uma tecnologia de biorrefinaria, como a AD, surge como método promissor para produção de biogás a partir de subprodutos da soja (NIZAMI et al., 2017; ALIGHALEH BABAKHANI; GHAVAMI; GHARACHORLOO, 2019).

Nesse sentido, um substrato passível de ser utilizado na AD é o melaço de soja. O melaço é rico em carboidratos, o que o torna muito relevante para diversas aplicações em bioprocessos industriais, é um resíduo de baixo valor agregado, e por isso, é comumente descartado como resíduo. Assim, a utilização desse subproduto é uma alternativa significativa para a redução do descarte desse resíduo e dos impactos associados, além de ser uma forma de valorização econômica do mesmo (SCHOPF; ERBINO; PUVOGEL, 2014; LOMAN; JU, 2016).

Um outro subproduto gerado no processamento da soja e que pode ser utilizado conjuntamente com o melaço de soja para produção de biogás, no caso metano, é o okara, um pó amarelado. O okara é rico em fibras e proteínas, ou seja, possui um bom valor nutricional e um baixo valor econômico (FIGUEIREDO et al., 2019). Além de melhorar a confiabilidade da matéria-prima, o coprocessamento do melaço de soja e do okara pode oferecer os seguintes benefícios: equilíbrio de nutrientes; efeitos sinérgicos sobre os microrganismos; aumento da carga de matéria orgânica biodegradável; e maior rendimento de metano por unidade de volume do digestor (SHAH et al., 2015).

Dentre os reatores utilizados para a digestão anaeróbia, o reator anaeróbio operado em bateladas alimentadas sequenciais contendo 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). Esse reator proporciona uma série de vantagens em relação aos reatores contínuos como: melhor controle operacional; maior retenção de sólidos; alta eficiência de remoção de matéria orgânica; e alto controle da eficiência do efluente (SUNG; DAGUE, 1995; ZAIAT et al., 2001). Além disso,

este reator apresenta vantagens em relação a custos operacionais (TANTAK; CHANDAN; RAINA, 2014).

Com relação ao aspecto de estabilidade operacional do AnSBBR, este apresenta vantagens conforme resultados de trabalhos cujo objetivo comum foi o de otimizar a produção de metano pelo tratamento de resíduos industriais: soro (indústria de laticínios); glicerol (indústria de biodiesel); e vinhaça (indústria alcooleira) (ALBANEZ et al., 2016a; LOVATO et al., 2016, 2019a, 2019b; ALBUQUERQUE; RATUSZNEI; RODRIGUES, 2019; SOUSA et al., 2019; ALBUQUERQUE et al., 2020). Dessa forma, a aplicação do AnSBBR visando o tratamento de melaço de soja, cujo tratamento por processo anaeróbio tem sido pouco utilizado, é promissora. Vale ressaltar que, estritamente no caso do uso de AnSBBR para produção de metano a partir desse resíduo, ao conhecimento da autora, não foi encontrado nenhum artigo.

Portanto, no contexto da procura de condições de operação mais apropriadas, esse projeto teve como objetivo principal a avaliação da produção de metano pela aplicação do AnSBBR no tratamento de melaço de soja, em condição mesofílica. O desempenho do processo quanto à estabilidade e eficiência (remoção de matéria orgânica, produtividade de metano e rendimento) foi avaliado no que diz respeito à influência: (i) da estratégia de alimentação (batelada e batelada alimentada) e do tempo de enchimento em relação à operação da batelada alimentada; (ii) do aumento da carga orgânica volumétrica aplicada (alterada em função da concentração afluente); (iii) da temperatura; e (iv) do coprocessamento do melaço de soja e do okara.



## 2 HIPÓTESES DE TRABALHO E OBJETIVOS PROPOSTOS

A condução do presente trabalho esteve elencada em uma hipótese central, na qual se afirma que: **a aplicação do reator anaeróbio operado em batelada e batelada alimentada sequenciais contendo biomassa imobilizada (AnSBBR) no tratamento de melaço de soja apresenta um bom desempenho em termos de estabilidade operacional, remoção de matéria orgânica, produtividade e rendimento de metano.**

Nesse contexto, esse projeto teve como objetivo geral: **avaliar o desempenho, em termos operacionais, da estabilidade do processo, da conversão de substrato, da produtividade/composição de metano no biogás e do rendimento entre metano produzido e substrato consumido, de reator anaeróbio operado em batelada e batelada alimentada sequenciais contendo biomassa imobilizada no tratamento de melaço de soja, em condição mesofílica, visando a produção de biogás, especificamente de metano.**

Baseando-se na breve contextualização apresentada no item “Introdução” e, principalmente, no item “Referências Bibliográficas”, foram postuladas seis sub-hipóteses de trabalho, relacionando-as a cada objetivo específico proposto:

**Sub-hipótese 1:** A estratégia de alimentação em AnSBBR no tratamento de melaço de soja está intimamente ligada à relação substrato/microrganismo (S/X). Assim, o aumento do tempo de alimentação, no caso da batelada alimentada, se justifica pela regulação da relação S/X ao longo do tempo de reação.

**Objetivo específico 1:** Avaliar a variação da estratégia de alimentação (batelada e batelada alimentada), e do tempo de enchimento da batelada alimentada, mantendo-se constante a carga orgânica volumétrica aplicada e a temperatura.

**Sub-hipótese 2:** A disponibilidade de substrato para a biomassa em AnSBBR deve ser avaliada pela carga orgânica volumétrica aplicada (COVA). Dessa forma, quanto maior a COVA, maior produção de compostos intermediários (ácidos), maior produção de acetato, e consequentemente, maior produção de biogás.

**Objetivo específico 2:** Avaliar o aumento da carga orgânica volumétrica aplicada mediante o aumento da concentração afluyente em relação à melhor estratégia de alimentação obtida (mantendo-se constante o tempo de ciclo), até atingir o limite operacional do sistema.

**Sub-hipótese 3:** O processo de digestão anaeróbia no tratamento de melaço de soja em AnSBBR é fortemente influenciado pela temperatura na seleção dos microrganismos.

**Objetivo específico 3:** Avaliar a alteração da temperatura dentro da faixa mesofílica (mantendo-se a melhor condição em relação à estratégia de alimentação e à carga orgânica).

**Sub-hipótese 4:** O coprocessamento do melaço de soja em AnSBBR se apresenta como uma solução viável para melhorar o desempenho do processo de digestão anaeróbia em relação à monodigestão.

**Objetivo específico 4:** Avaliar a viabilidade do coprocessamento do melaço de soja com a okara (mantendo-se a melhor condição em relação, à estratégia de alimentação, à carga orgânica e à temperatura).

**Sub-hipótese 5:** É possível compreender os aspectos fundamentais do processo de digestão anaeróbia em AnSBBR no tratamento de melaço de soja em condição mesofílica.

**Objetivo específico 5:** Desenvolver uma análise estequiométrica, um modelo cinético e uma análise termodinâmica no tratamento de melaço de soja em AnSBBR.

**Sub-hipótese 6:** A produção de energia gerada pelo biogás produzido em AnSBBR em escala plena consegue suprir a demanda energética de uma indústria de processamento de soja de grande porte, havendo uma viabilidade econômica positiva com a implementação desse sistema em escala industrial.

**Objetivo específico 6:** Estimar a produção de energia em escala industrial e verificar se a implementação desse sistema em escala industrial é viável do ponto de vista econômico.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguinte revisão bibliográfica destaca a relevância da aplicação do tratamento biológico do melaço de soja e do okara e relaciona o desenvolvimento de reatores anaeróbios operados em batelada e batelada alimentada sequenciais contendo biomassa imobilizada com os avanços realizados no uso deste tipo de reator para a produção de biogás.

#### 3.1 ASPECTOS GERAIS DO MELAÇO DE SOJA

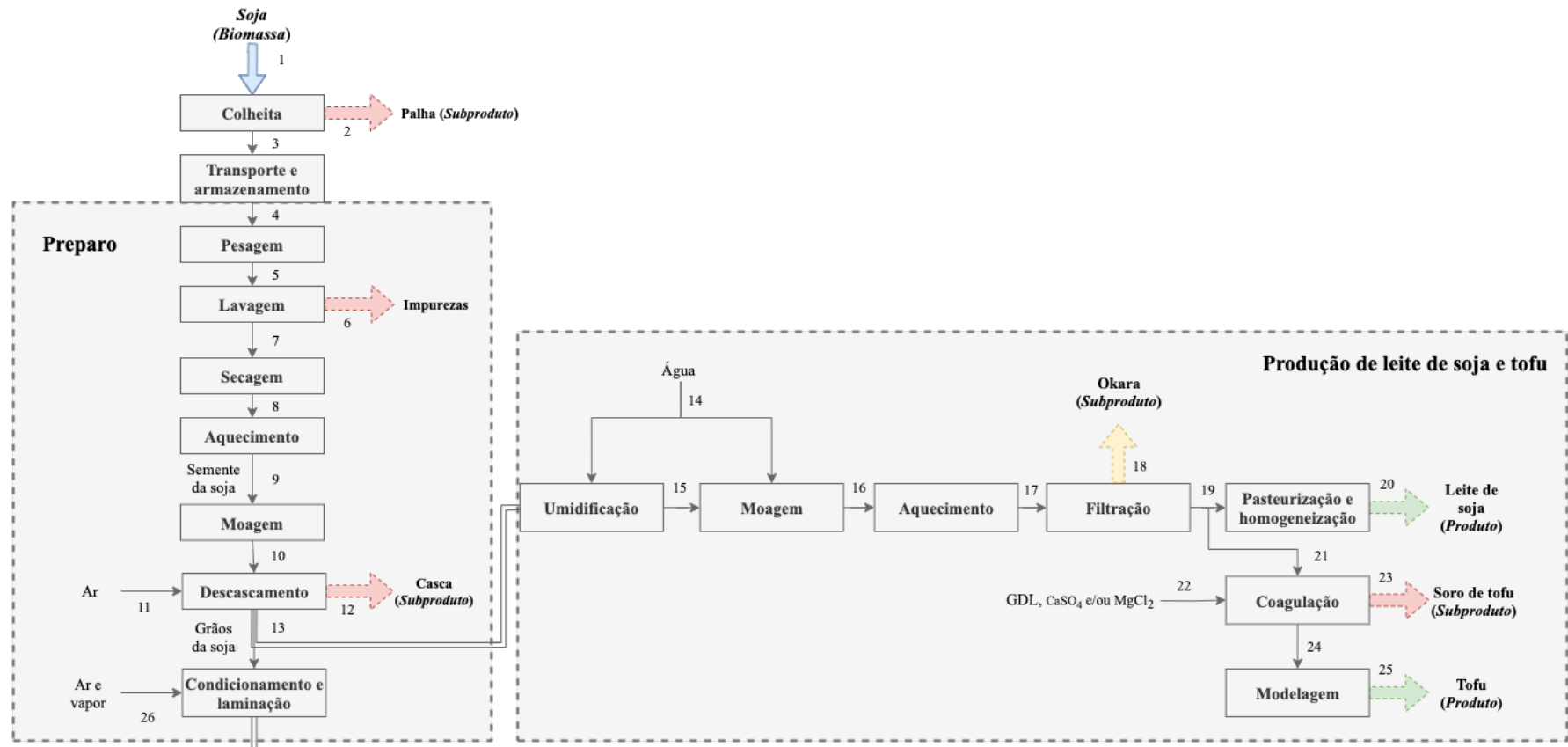
Cultivada em 130 milhões de hectares e com uma produção mundial de 360 milhões de toneladas em 2021, a soja é a terceira oleaginosa agrícola mais produzida no mundo, atrás apenas do trigo e do milho. Seu alcance global é decorrente essencialmente por sua relevância na indústria de alimentos (óleo, proteínas e farinha) e biocombustíveis (biodiesel) (USDA, 2021).

O Brasil se tornou o maior produtor e exportador de soja e seus derivados do mundo, com produção estimada em 136 milhões de toneladas de soja em março de 2020/21, com ganho de 8,9 % em relação à safra 2019/20, em que foram produzidas 124 milhões de toneladas. Esse aumento está relacionado à dois fatores: (i) a forte liquidez que a soja apresenta em sua comercialização; e (ii) o comportamento do câmbio nesse ano, que motivaram os agricultores brasileiros à incorporação de novas áreas, especialmente no uso dessa lavoura para a renovação de pastagens degradadas, presente na maioria dos estados produtores (CONAB, 2021).

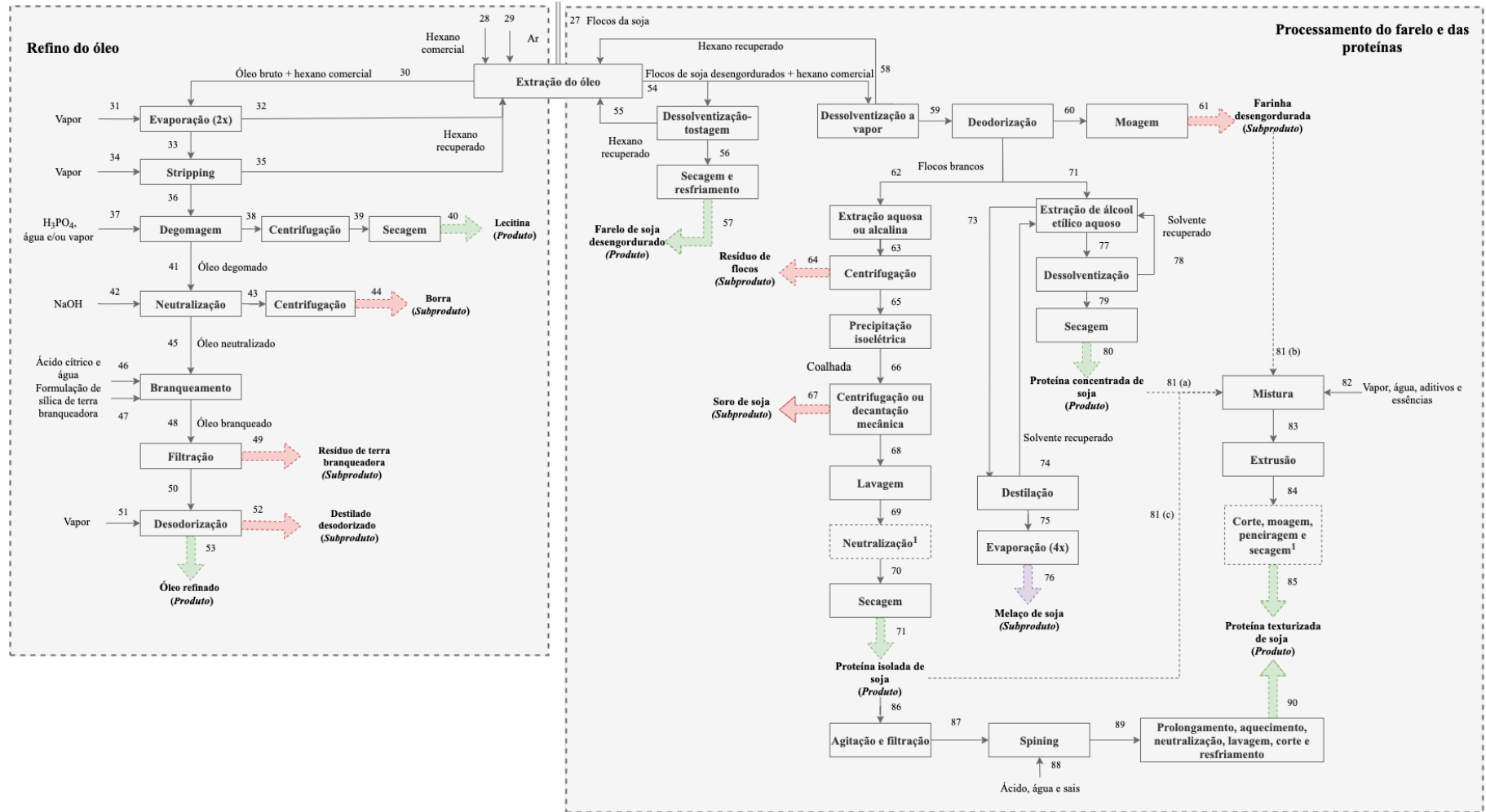
Uma outra razão que promoveu o crescimento do agronegócio da soja, em geral, foi o aumento da demanda por biodiesel, majoritariamente produzido a partir do óleo de soja em países como Argentina, Estados Unidos, Brasil e Paraguai, os quais são responsáveis por 38 % da produção mundial de biodiesel. Em 2001, por exemplo, 620 milhões de litros de biodiesel foram produzidos, contudo, em 2020, a produção desse biocombustível atingiu o patamar de 48,3 bilhões de litros, o que corresponde a um aumento de 7800 % no período (OECD, 2015; OECD/FAO AGRICULTURAL OUTLOOK, 2020).

Uma unidade típica de processamento da soja (Figura 3.1) se inicia com a colheita, transporte e preparo do grão para o processo de extração do óleo de soja com hexano comercial, o qual é uma mistura de isômeros com propriedades similares, como 3-metilciclopentano e metilciclopentano. Esse processo é a principal operação unitária da biorrefinaria, pois separa dois componentes do grão: as proteínas e o óleo (CHENG; ROSENTRATER, 2017; GRANJO; DUARTE; OLIVEIRA, 2017)

Figura 3.1- Etapas do processamento da soja: (a) preparo da soja e produção de leite de soja e tofu; e (b) refino do óleo de soja e processamento do farelo e das proteínas



(a)



(b)

Após a extração, duas correntes são formadas: (i) miscela, formada pelo óleo bruto e hexano comercial; e (ii) flocos desengordurados. O óleo de soja extraído necessita passar por uma série de processos de refino (degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização) para só então ser direcionado para o setor de alimentação. Em algumas indústrias, o óleo bruto passa apenas pelo processo de degomagem para que seja produzido o chamado óleo degomado, cuja principal finalidade é ser matéria-prima para produção de biodiesel a partir da esterificação e transesterificação (WOERFEL, 1995; MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015; CJ SELECTA, 2021).

Os flocos de soja produzidos na outra corrente são encaminhados para os dessolventizadores, equipamentos que recuperam o solvente. Esses flocos livres de hexano podem passar por um processo de tostagem formando o farelo, o qual é direcionado para alimentação animal, ou serem direcionados para a produção de proteínas (DEAK et al., 2008; GRANJO; DUARTE; OLIVEIRA, 2017).

As proteínas de soja são muito usadas na panificação, na confeitaria, como alternativas à carne (proteína animal), como alimento funcional e substitutas de laticínios e em alimentos infantis. Nessa década devem movimentar um mercado de USD 12,8 bilhões, dos quais, aproximadamente, USD 3,7 bilhões serão referentes às proteínas de soja concentrada (MARKETS AND MARKETS, 2017; TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2019).

As proteínas concentradas apresentam teor proteico acima de 65 % em base seca, e sua obtenção consiste na remoção de carboidratos solúveis por meio da extração em solução aquosa de etanol (20 – 80 %), na qual duas correntes são formadas: (i) sólida, que contém proteína, fibras úmidas e álcool; e (ii) líquida, que contém compostos solúveis, como açúcares, água e álcool. Para recuperar o álcool da fase sólida, são empregados dessolventizadores. Quanto ao álcool presente na fase líquida, a recuperação é feita por uma coluna de destilação e 4 evaporadores em série, no intuito de reutilizá-lo no extrator, sendo também produzido um importante subproduto da soja, conhecido como melaço (DEAK et al., 2008; GUEDES, 2015; DE PRETTO et al., 2018).

O melaço de soja é um subproduto líquido viscoso, de cor marrom, com sabor agridoce característico, o qual é fonte de açúcares (65 %), como: sacarose (26 %), estaquiose (16 %) e rafinose (7 %); proteínas (7 %); outros macro e micronutrientes, como potássio, fósforo e magnésio; e lipídios (13 %) (SIQUEIRA et al., 2008; ROMÃO et al., 2012; GUEDES, 2015; MORAIS JÚNIOR et al., 2016; CHENG et al., 2017; RONČEVIĆ et al., 2019; OLIVEIRA; MICHELON; BURKERT, 2020), embora essa composição possa variar dependendo dos produtos químicos utilizados e durante o armazenamento.

Um dos maiores problemas do processamento da soja e que acomete as indústrias é a quantidade de subprodutos ou resíduos produzidos que não têm valor comercial efetivo, que muitas vezes são dispostos de forma inadequada em cursos d'água e solo ou queimados (LOMAN; JU, 2016; RODRIGUES et al., 2021). A respeito do melaço de soja, esse cenário não é diferente. O melaço apresenta problemas de disposição ambiental, se descartado de forma incorreta, podendo causar a poluição do ar e a contaminação dos lençóis freáticos por compostos orgânicos produzidos pelas reações de decomposição natural (SCHOPF; ERBINO; PUVOGEL, 2014; DE PRETTO et al., 2018; PEREIRA JÚNIOR, 2019).

Nesse sentido, a fim de se evitar sanções penais e promover uma economia circular, pesquisadores e indústrias vêm estudando aplicações do melaço devido à sua composição rica em carboidratos (OBENDORF; KOSINA, 2011). Muitos pesquisadores focam seus estudos na concentração de açúcares por processos fermentativos, a fim de gerar produtos de alto valor agregado, como: butanol (DONG et al., 2014); goma xantana (CANUTO, 2006; PEREIRA; FERRAZ, 2016); enzimas (MORAIS JÚNIOR et al., 2016; SALMON et al., 2016); ácido oleico (SOLAIMAN et al., 2007); biopolímeros como polihidroxialcanoatos (FULL; JUNG; MADIGAN, 2006; SOLAIMAN et al., 2006) e substâncias poliméricas extracelulares (EPS) (OLIVEIRA; MICHELON; BURKERT, 2020); ácido lático (MONTELONGO; CHASSY; MCCORD, 1993); ácido polimaleico (CHENG et al., 2017); ácido propiônico (YANG et al., 2018); biossurfactantes (SOLAIMAN et al., 2004; VAN BOGAERT et al., 2007; RODRIGUES et al., 2017); isoflavonas (DURU; KOVALEVA; GLUKHAREVA, 2017; BATISTA et al., 2020); palatinose (ou isomaltulose) (WANG et al., 2019); e hidrogênio (MOREIRA et al., 2016).

A aplicação mais comum do melaço de soja na indústria é na alimentação animal (produção de rações), entretanto, dos poucos estudos que o avaliam como suplemento alimentar, não há um consenso quanto ao seu benefício, ou malefício, em relação à funcionalidade na dieta dos animais (qualidade da carne ou do leite). Contudo, para animais monogástricos, a presença de galacto-oligossacarídeos, os quais não estão prontamente disponíveis para processos fermentativos, prejudica a digestibilidade causando flatulência e distúrbios intestinais (SIQUEIRA et al., 2008; REIS et al., 2010; DONG et al., 2014). Pré-tratamentos ou hidrólise (ácida, básica, enzimática e físico-química) são necessários para liberar os açúcares fermentescíveis. Portanto, investimentos em instalações industriais são necessários, limitando o uso do melaço de soja bruto para aplicações industriais (CHENG et al., 2017).

Ainda, algumas indústrias utilizam o melaço de soja como substrato para produção de etanol (SIQUEIRA et al., 2008; LETTI et al., 2012; ROMÃO et al., 2012; SILVA et al., 2012;

WANG et al., 2019). Entretanto, o elevado volume gerado configura-se como uma limitação de aproveitamento integral. Para se ter uma ideia, uma indústria localizada em Sorriso, MT, chamada Caramuru Alimentos, produz cerca de 230 toneladas de melaço diariamente (ESTADÃO, 2017), por sua vez, uma outra indústria chamada CJ Selecta, localizada em Araguari, MG, gera 300 toneladas por dia de melaço (SELECTA, 2019).

Um outro uso potencial do melaço é como combustível para caldeiras, porém o processo requer queimadores especiais devido ao seu baixo poder calorífico (valor máximo de  $10 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ), alto teor de água (acima de 50 %) e de cinzas (10 %) (SCHOPF; ERBINO; PUVOGEL, 2014; DE PRETTO et al., 2018; PEREIRA JÚNIOR, 2019). Assim, o melaço de soja possui baixo valor agregado, devido à falta de metodologias eficazes e de larga escala para aplicações que resultem na valorização e empregabilidade sustentável desse subproduto (RODRIGUES et al., 2021).

Nesse contexto, devido aos altos custos, especialmente necessários para pré-tratamentos e baixos rendimentos associados a processos químicos, alternativas de baixo custo, como a digestão anaeróbia (AD), podem oferecer uma solução prática e sustentável para esse subproduto, que além de uma destinação ambiental correta, possibilita a obtenção de metano, o qual pode ser utilizado pela própria indústria em substituição aos combustíveis fósseis para produção de vapor, ou para produção de energia elétrica, tendo um efeito positivo na redução de GHGs (DAMASCENO et al., 2003; SOLAIMAN et al., 2007; SCHOPF; ERBINO; PUVOGEL, 2014; BATISTA et al., 2020). Assim, o conceito de economia circular na biorrefinaria da soja estaria perfeitamente conectado, permitindo uma competitividade econômica viável às tradicionais refinarias petroquímicas (PESSOA et al., 2020).

### **3.2 FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA**

O uso de fontes de energia renováveis está se tornando cada vez mais essencial, a fim de reduzir emissões de gases de efeito estufa provenientes da queima de combustíveis fósseis, os quais têm impactos no aquecimento global. Dessa forma, a biomassa parece ser a forma mais comum de fonte de energia limpa e renovável para utilização viável, uma vez que está amplamente disponível e sua utilização para produção de energia apresenta um grande potencial na redução de gases de efeito estufa como dióxido de carbono e, conseqüentemente, na prevenção do aquecimento global (PARAWIRA, 2004; DEMIREL; SCHERER, 2008; WEILAND, 2010; ČATER; FANEDL; LOGAR, 2013; KRISHANIA et al., 2013; HAGOS et al., 2017; MORAES

et al., 2017; ALBUQUERQUE; RATUSZNEI; RODRIGUES, 2019; PARSAEE; KIANI; KARIMI, 2019).

O processo de digestão anaeróbia é uma tecnologia de tratamento de resíduos que possibilita tanto o controle da poluição quanto à recuperação de energia. Muitos resíduos agrícolas e industriais são passíveis de degradação pela digestão anaeróbia devido aos seus altos níveis de materiais facilmente degradáveis (MES et al., 2003; ABDELGADIR et al., 2014; SHAH et al., 2015). A digestão anaeróbia pode ser conceituada como um natural e complexo processo biológico, no qual microrganismos, na ausência de oxigênio, estabelecem interações simbióticas, sinérgicas e competitivas de modo a realizar reações de fermentação e respiração estáveis e autorreguladas, as quais convertem a matéria orgânica em biogás, uma mistura de metano (55 – 75 %), gás carbônico (25 – 45 %) e outras impurezas como o sulfeto de hidrogênio (MOSEY, 1983; HARPER; POHLAND, 1986; PARAWIRA, 2004; MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009; ZIEMIŃSKI; FRAC, 2012; ČATER; FANEDL; LOGAR, 2013; MERLIN CHRISTY; GOPINATH; DIVYA, 2014; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015; NGUYEN et al., 2015; ZHANG; HU; LEE, 2016; KOUGIAS; ANGELIDAKI, 2018; GUNES et al., 2019).

Sua importância como processo de tratamento de resíduos orgânicos cresceu de forma extraordinária, principalmente por apresentar balanço energético mais favorável que os processos aeróbios convencionais (FORESTI, 1994), pela menor necessidade de investimento de capital em comparação com outras energias renováveis, como: hidrelétrica, solar e eólica (RAO et al., 2010; PARSAEE; KIANI; KARIMI, 2019), além de demandar menos energia do que outros métodos, como gaseificação ou pirólise, devido à sua baixa temperatura de operação (GUNES et al., 2019).

Dentre as principais vantagens da digestão anaeróbia, citam-se: baixo consumo de energia, por não exigir a introdução forçada de oxigênio no meio como os processos aeróbios; baixa produção de lodo, estimada como sendo inferior a 20 % daquela apresentada por processos aeróbios convencionais; custos de implementação relativamente baixos; facilidade de desidratação do lodo; estabilização de resíduos brutos; produto final relativamente livre de odor; e possibilidade de recuperação e utilização do gás metano como combustível em caldeiras para produção de água quente e vapor em processos sanitários, ou em refrigeradores de absorção a gás para refrigeração. Como alternativa, este pode ser usado, também, para alimentar células de combustível ou sistemas geradores de combustão interna para produção de energia elétrica em substituição ao carvão. O biogás também pode ser purificado e utilizado como combustível em veículos (FORESTI, 1994; WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000; MES et al., 2003; PARAWIRA, 2004; CHERNICHARO, 2007; VLYSSIDES et al., 2010; WEILAND,

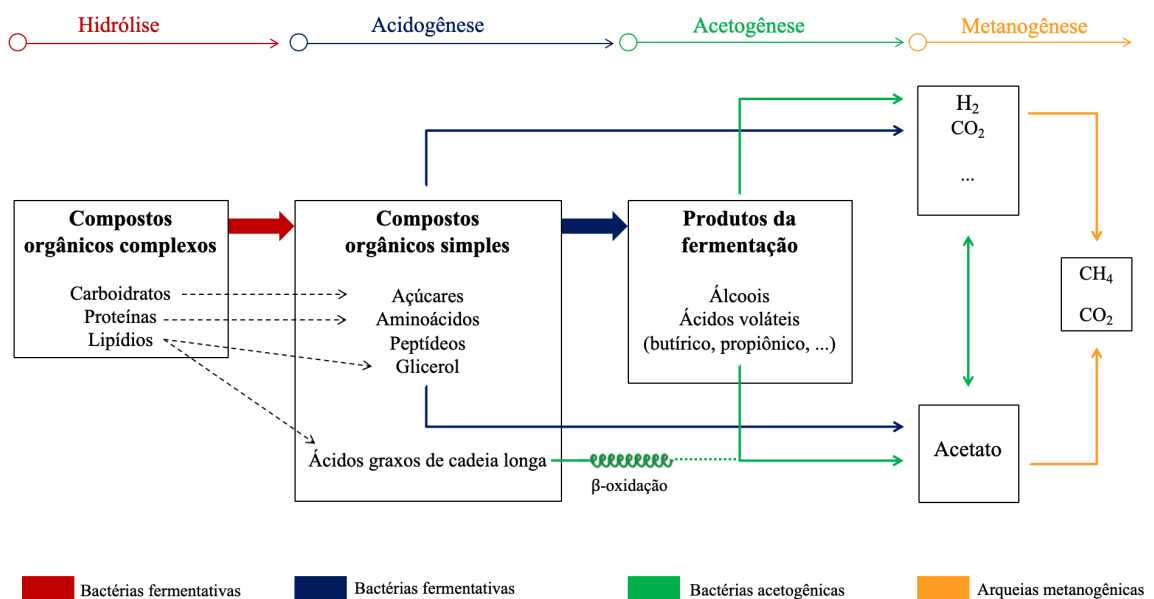
2010; ABDELGADIR et al., 2014; NGUYEN et al., 2015; BERNAL et al., 2017). Vale destacar que o biogás contendo menos de 60 % de metano em sua composição não pode ser utilizado diretamente como combustível devido às altas concentrações de dióxido de carbono. Dessa forma, este deve ser purificado/transformado em “biometano” de alto grau (normalmente > 95 % CH<sub>4</sub>), o qual é equivalente ao gás natural (ROBSON et al., 2016).

Além de conseguir tratar efluentes com alto poder poluente, as características nutricionais são conservadas, uma vez que essa tecnologia não remove tais nutrientes (MES et al., 2003; KRISHANIA et al., 2013; ABDELGADIR et al., 2014; BARROS; DUDA; OLIVEIRA, 2016; MORAES et al., 2017; GUNES et al., 2019). Assim, caso o efluente líquido tratado esteja de acordo com os padrões da legislação vigente, este pode ser utilizado como fertilizante na agricultura ou como água de reuso (WEILAND, 2010; GOUX et al., 2015).

A digestão anaeróbia pode ser considerada um ecossistema, no qual dois domínios de microrganismos, *Bacteria* e *Archaea*, interagem entre si na conversão da matéria orgânica complexa em produtos finais, sob estritas condições (PARAWIRA, 2004; DEMIREL; SCHERER, 2008; YENIGÜN; DEMIREL, 2013; MERLIN CHRISTY; GOPINATH; DIVYA, 2014).

O processo pode ser simplificado em quatro etapas, em paralelo, Figura 3.2, sendo elas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (CABEZAS et al., 2015).

Figura 3.2- Esquema das rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia



Fonte: Adaptado de Cabezas et al. (2015)



Uma vez que os microrganismos não são capazes de assimilar matéria orgânica particulada, a primeira etapa do processo de digestão anaeróbia consiste na hidrólise de materiais orgânicos insolúveis (polímeros) como: carboidratos, proteínas e lipídios em moléculas menores, os chamados monômeros como: açúcares, aminoácidos, peptídeos, ácidos graxos e glicerol que conseguem penetrar através da membrana celular das bactérias fermentativas (PARAWIRA, 2004; BITTON, 2005; CHERNICHARO, 2007; ZIEMIŃSKI; FRAC, 2012; ABDELGADIR et al., 2014; GOUX et al., 2015; KOUGIAS; ANGELIDAKI, 2018). Nesse estágio, a quebra desses compostos se dá pelas enzimas extracelulares (celulase, amilases, proteases, lipases) excretadas pelos microrganismos, tais como: *Clostridia*, *Micrococci* (produção de lipases), *Bacteroides*, *Butyrivibrio*, *Clostridium*, *Fusobacterium*, *Selenomonas*, *Streptococcus* (produção de proteases) e *Enterobacterium* (PARAWIRA, 2004; WEILAND, 2010; ZIEMIŃSKI; FRAC, 2012; ABDELGADIR et al., 2014; MERLIN CHRISTY; GOPINATH; DIVYA, 2014; PARSAEE; KIANI; KARIMI, 2019). Vale ressaltar que essa etapa do processo é relativamente lenta e pode ser limitante no caso em que o substrato seja proveniente de resíduos celulósicos que contêm lignina (BITTON, 2005; HNAIN; COCKBURN; LEFEBVRE, 2011).

Durante a acidogênese, os produtos da etapa da hidrólise, como: aminoácidos, ácidos graxos e açúcares são consumidos pelas bactérias fermentativas acidogênicas, *Clostridium*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Micrococcus* e/ou *Flavobacterium*, a fim de produzir compostos intermediários como: ácidos orgânicos (acético, propiônico, fórmico, láctico, butírico e valérico), álcoois (etanol, metanol e glicerol), cetonas, dióxido de carbono, hidrogênio e novas células (PARAWIRA, 2004; BITTON, 2005; CHERNICHARO, 2007; ZIEMIŃSKI; FRAC, 2012; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). Vale destacar que a acidogênese, geralmente, é a etapa mais rápida na conversão anaeróbia de matéria orgânica complexa na digestão em fase líquida. Durante o estado estacionário de degradação, a rota principal é via acetato, dióxido de carbono e hidrogênio, e esses produtos de fermentação podem ser usados diretamente pelas metanogênicas (PARAWIRA, 2004; KRISHANIA et al., 2013; ABDELGADIR et al., 2014).

As bactérias acetogênicas do gênero *Syntrophomonas wolfeii* e *Syntrophobacter wolinii* são responsáveis pela oxidação dos produtos formados na acidogênese (ácido propiônico, butírico e álcoois) em substratos apropriados para as metanogênicas. Nesse sentido, as acetogênicas podem ser consideradas como grupos intermediários que produzem ácido acético (25 %), hidrogênio (11 %) e dióxido de carbono (SAHM, 1984; PARAWIRA, 2004; BITTON, 2005; CHERNICHARO, 2007; ZIEMIŃSKI; FRAC, 2012; ABDELGADIR et al., 2014; MERLIN CHRISTY; GOPINATH; DIVYA, 2014). Além disso, essas bactérias têm um crescimento

celular muito lento, são sensíveis a variações em cargas orgânicas e mudanças ambientais, e são extremamente dependentes de uma baixa pressão parcial de hidrogênio no sistema,  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  atm, para que a degradação possa suceder, isso devido a formação de ácidos que contribuem para a diminuição do pH do meio (SAHM, 1984; SPEECE, 1985; HARPER; POHLAND, 1986; KIM; AHN; SPEECE, 2002; PARAWIRA, 2004; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

A fase final do processo de digestão anaeróbia é realizada pelas arqueias metanogênicas, pertencentes ao domínio *Archaea*<sup>1</sup> (um grupo específico filogeneticamente diferente do principal grupo dos microrganismos procariontes), e consiste na quebra de substratos limitados incluindo ácido acético, fórmico, metanol, metilaminas, monóxido de carbono e hidrogênio/dióxido de carbono em metano e dióxido de carbono (PARAWIRA, 2004; CHERNICHARO, 2007; MERLIN CHRISTY; GOPINATH; DIVYA, 2014).

Em um processo de degradação anaeróbia bem equilibrada, todos os produtos das etapas anteriores devem ser convertidos na próxima, resultando em uma conversão quase completa da matéria orgânica biodegradável em biogás, sem acúmulo de ácidos no sistema. Para isso, a regulação dos níveis de hidrogênio no meio deve ser alcançada por meio da relação de simbiose entre as bactérias acetogênicas, produtoras de hidrogênio, e as arqueias metanogênicas hidrogenotróficas, as quais consomem  $H_2$  permitindo, assim, a diminuição da pressão parcial de hidrogênio no sistema, requerida pelas acetogênicas. Essa associação se faz necessária, uma vez que as reações na etapa da acetogênese são termodinamicamente desfavoráveis, energia livre de Gibbs positiva (SPEECE, 1985; HARPER; POHLAND, 1986; PARAWIRA, 2004; BITTON, 2005; CHERNICHARO, 2007; ZIEMIŃSKI; FRAC, 2012; KRISHANIA et al., 2013; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015; GUNES et al., 2019).

Existem duas rotas pelas quais a etapa da metanogênese pode ocorrer: (i) via acetoclástica e (ii) via hidrogenotrófica. Embora apenas algumas arqueias metanogênicas sejam capazes de formar metano a partir de acetato (via acetoclástica), são esses os microrganismos que prevalecem na digestão anaeróbia. Cerca de 72 % de toda a produção de metano se dá pelo grupo metil do ácido acético. O restante, 28 %, resulta da redução de dióxido de carbono (13 %

---

<sup>1</sup> As arqueias, antigamente chamadas de arqueobactérias, são organismos procariontes pertencentes ao domínio *Archaea*. As principais características que diferenciam-nas das bactérias são: o RNA desses organismos assemelha-se mais ao dos eucariontes do que das bactérias; suas paredes celulares são constituídas de polissacarídeos, glicoproteínas e/ou proteínas, não apresentando peptidoglicanos, que são polímeros presentes na constituição das paredes das bactérias, que conferem rigidez à mesma e coloração às bactérias – Gram-positivas e negativas; e conseguem sobreviver em ambientes extremos (fontes termais, fendas vulcânicas, águas extremamente salgadas ou geladas, por exemplo).

pelo ácido propiônico e 15 % pelos outros ácidos) utilizando o hidrogênio como fonte de energia (SAHM, 1984; SPEECE, 1985; PARAWIRA, 2004; CHERNICHARO, 2007; ČATER; FANEDL; LOGAR, 2013).

*Methanosarcina* e *Methanosaeta* são conhecidos por serem microrganismos acetoclásticos. *Methanosaeta* pode ser caracterizada pelo uso exclusivo do acetato e por ter maior afinidade em baixas concentrações de substrato (menor  $K_s$  – constante de meia-saturação de Monod, valor de concentração de substrato para o qual a velocidade de crescimento específico, para uma dada condição, é igual a 50 % de seu valor máximo, – K-estrategista) do que a *Methanosarcina* (R- estrategista), visto que flocos e grânulos a protegem de agentes tóxicos. Essas são desenvolvidas na forma de filamentos, sendo de grande importância na formação da textura bacteriana presente nos grânulos. Os organismos pertencentes a esse gene são *Methanosaeta soenhngeni*, *Methanosaeta concilii*, entre outros. Já os organismos pertencentes a *Methanosarcina* são desenvolvidos na forma de cocos, formando um emaranhado. Eles são considerados organismos versáteis dentre as metanogênicas, já que possuem algumas espécies capazes de assimilar hidrogênio e metilaminas como *Methanosarcina barkeri*, *Methanosarcina thermophila*, entre outros (PARKIN; OWEN, 1986; PARAWIRA, 2004; BITTON, 2005; CHERNICHARO, 2007; DEMIREL; SCHERER, 2008; LIU; WHITMAN, 2008; OJHA et al., 2012; ZIEMIŃSKI; FRAC, 2012; ČATER; FANEDL; LOGAR, 2013; PARSAAE; KIANI; KARIMI, 2019).

Diferentemente dos microrganismos acetoclásticos, praticamente todas as espécies metanogênicas conhecidas são capazes de produzir metano pelo consumo de hidrogênio e dióxido de carbono. Os microrganismos hidrogenotróficos mais conhecidos são *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter* na forma de bacilos longos e curtos (CHERNICHARO, 2007; ABDELGADIR et al., 2014). Vale destacar que, há estudos que sugerem que, na ausência de arqueias metanogênicas acetoclásticas do tipo *Methanosaetaceae*, dois tipos de microrganismos estariam envolvidos no processo em um mecanismo de reação em duas etapas. Primeiramente, o acetato é oxidado a  $CO_2$  e  $H_2$  pelas bactérias oxidativas do tipo *Clostridium*, e esses produtos, posteriormente, são convertidos em metano em sintrofismo com as arqueias hidrogenotróficas do tipo *Methanomicrobiales* e *Methanobacteriales* (ZINDER; KOCH, 1984; KARAKASHEV et al., 2006; LIU; WHITMAN, 2008).

As condições nutricionais e físicas permitem a seleção dos microrganismos melhor adaptados ao meio ambiente. Um processo bem-sucedido depende de um equilíbrio preciso do sistema ecológico. Os fatores ambientais que são importantes no processo de digestão anaeróbia incluem: temperatura, pH e alcalinidade, tempo de detenção hidráulica, composição da água

residuária (disponibilidade de nutrientes) e ausência de toxicidade no processo (AHRING; SANDBERG; ANGELIDAKI, 1995; LETTINGA, 1995; PARAWIRA, 2004; BITTON, 2005; CHERNICHARO, 2007; DONOSO-BRAVO et al., 2009; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

O processo de digestão anaeróbia é fortemente influenciado pela temperatura na seleção de microrganismos. Estes não são capazes de controlar sua temperatura interna e, conseqüentemente, a temperatura no interior da célula é determinada pela temperatura do ambiente externo (PARAWIRA, 2004; AGIBERT et al., 2007; CHERNICHARO, 2007). Atualmente, a digestão anaeróbia é operada sob três faixas de temperatura: psicrófila (< 20 °C); mesófila (25 – 40 °C); e termófila (45 – 60 °C) (ANGELIDAKI; AHRING, 1994; ANGELIDAKI; SANDERS, 2004; BITTON, 2005; DONOSO-BRAVO et al., 2009; GUNES et al., 2019).

Apesar da temperatura de certas águas residuárias ser mais quente (é o caso do melão de soja – este possui uma temperatura na saída do processo de 50 °C) (GUEDES, 2015), ou mais fria, os biorreatores anaeróbios são, normalmente, operados dentro da faixa mesófila, uma vez que não há necessidade de maiores gastos com aquecimento, há maior facilidade de controle e há maior disponibilidade de inóculos. Ademais, se comparados aos termofílicos, estes apresentam maior resistência a compostos tóxicos e maior capacidade no tratamento de uma variedade de resíduos, o que faz com que o processo seja mais estável (SAHM, 1984; PARAWIRA, 2004; BITTON, 2005; CHERNICHARO, 2007; DONOSO-BRAVO et al., 2009; WEILAND, 2010; CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012; KRISHANIA et al., 2013; ABDELGADIR et al., 2014; HAGOS et al., 2017), além de apresentar relativamente alta qualidade do efluente (KIM; AHN; SPEECE, 2002; YENIGÜN; DEMIREL, 2013). Uma pequena mudança de temperatura ( $\pm 1$  °C) tem um impacto negativo na produção de biogás em condições termofílicas, enquanto os microrganismos mesofílicos podem tolerar flutuações de até  $\pm 3$  °C sem uma redução significativa da geração de biogás (WEILAND, 2010; GUNES et al., 2019).

O processo de digestão anaeróbia é altamente dependente do pH visto que cada um dos grupos microbiológicos envolvidos nas reações possui uma faixa de pH específica para um crescimento ideal. A maioria das arqueias metanogênicas funcionam em uma faixa de pH de 6,7 – 7,4 (RITTMANN; MCCARTY, 2001; MES et al., 2003; PARAWIRA, 2004; BITTON, 2005; ABDELGADIR et al., 2014; HAGOS et al., 2017). Valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados, uma vez que podem inibir o crescimento das metanogênicas. As bactérias acidogênicas apresentam uma taxa de crescimento ótimo em uma faixa de pH de 5,0 – 6,0, com uma maior tolerância a valores mais baixos de pH. Dessa forma, o controle do pH é essencial para eliminar o risco de inibição dos microrganismos metanogênicos pelos

baixos valores de pH, evitando a falha do processo (ANGELIDAKI; SANDERS, 2004; CHERNICHARO, 2007; WEILAND, 2010; HAGOS et al., 2017; GUNES et al., 2019).

Um outro parâmetro muito importante no processo de digestão anaeróbia é a alcalinidade, que é uma medida da capacidade do meio em neutralizar ácidos, garantindo assim o tamponamento do meio. Desse modo, é essencial que o conteúdo do reator ofereça capacidade tamponante suficiente para neutralizar qualquer possível acúmulo de ácidos voláteis no sistema e manter o pH dentro da faixa ótima para a produção de metano (PARAWIRA, 2004).

Vale ressaltar que, usualmente, quatro tipos comerciais de alcalinizantes são utilizados para a suplementação de alcalinidade do meio, sendo eles: cal, amônia, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio (SPEECE, 1985). Na faixa usual de operação de sistemas anaeróbios, o bicarbonato de sódio é uma fonte muito conveniente de alcalinidade. O bicarbonato de sódio é normalmente um dos alcalinizantes mais caros, em termos de equivalentes de alcalinidade, porém é bastante solúvel, não requer CO<sub>2</sub>, ao contrário da cal, e não eleva excessivamente o pH do meio se for dosado inadequadamente, garantindo fácil utilização e baixo risco (SPEECE, 1985; CHERNICHARO, 2007).

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 reduzir a velocidade de crescimento dos microrganismos ou até mesmo cessá-la (SPEECE, 1985).

Os macronutrientes mais importantes são nitrogênio, fósforo e enxofre. O nitrogênio é o segundo elemento mais abundante após o carbono. Este é fundamental na formação de ácidos nucleicos e aminoácidos. Do mesmo modo, o fósforo é importante na síntese de ácidos nucleicos e fosfolípidios. Já o enxofre é necessário para a síntese de aminoácidos, proteínas, vitaminas e coenzimas (PARKIN; OWEN, 1986; ANGELIDAKI; SANDERS, 2004; CHERNICHARO, 2007).

A relação C:N é um outro importante parâmetro para manter um adequado funcionamento da digestão anaeróbia. Uma relação C:N variando de 20 – 30 é considerada ideal para o processo, sendo que a taxa de 25:1 é sugerida ideal para a produção de biogás (BITTON, 2005; CHERNICHARO, 2007; CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012; KRISHANIA et al., 2013; GUNES et al., 2019). Se a relação C:N for muito alta, as arqueias metanogênicas irão rapidamente consumir o nitrogênio para atender às suas necessidades e não mais reagirão com o carbono remanescente da matéria orgânica, resultando em uma baixa produção de biogás. Por outro lado, se a relação C:N for muito baixa, haverá acúmulo de íon amônio no biorreator,

elevando o pH do meio acima de 8,5, e promovendo efeitos tóxicos na população metanogênica (CHANDRA; TAKEUCHI; HASEGAWA, 2012; SIDDIQUE; WAHID, 2018). Já o requisito de fósforo para o crescimento microbiano é de cerca de 1/7 – 1/5 do requisito de nitrogênio (SPEECE, 1985; PARKIN; OWEN, 1986). Tanto o fósforo quanto o enxofre parecem ser necessários na mesma quantidade (CHERNICHARO, 2007).

Um grande número de outros elementos, micronutrientes, é necessário para o processo de digestão anaeróbia. Ferro, níquel, cobalto, molibdênio, cálcio, selênio e tungstênio se destacam como estimuladores das metanogênicas (SPEECE, 1985; PARKIN; OWEN, 1986; LETTINGA, 1995; BITTON, 2005; CHERNICHARO, 2007; HNAIN; COCKBURN; LEFEBVRE, 2011; KRISHANIA et al., 2013). A concentração necessária de micronutrientes é muito baixa e varia entre 0,05 e 0,06 mg.L<sup>-1</sup>. Apenas o ferro é necessário em concentrações mais altas, entre 1 e 10 mg.L<sup>-1</sup>, concentrações necessárias para um bom funcionamento das enzimas (WEILAND, 2010).

### **3.3 COPROCESSAMENTO DO MELAÇO DE SOJA COM O OKARA**

A sensibilidade e o desempenho do processo de digestão anaeróbia podem ser melhorados pela combinação de resíduos, ou seja, pela codigestão (pelo ponto de vista biológico) ou pelo coprocessamento (pelo ponto de vista industrial), o qual consiste na mistura de resíduos no intuito de aumentar a velocidade de digestão dos microrganismos no biorreator e elevar sua eficiência e estabilidade (SIDDIQUE; WAHID, 2018; LOVATO et al., 2019a).

O coprocessamento ou a codigestão pode ser uma solução viável para melhorar a biodegradabilidade, uma vez que dilui componentes tóxicos, balanceia os nutrientes, promove a sinergia entre os microrganismos e aumenta a matéria orgânica biodegradável (ASTALS et al., 2014; FERGUSON; VILLA; COULON, 2014; MATA-ALVAREZ et al., 2014; SHAH et al., 2015; XIE et al., 2016; HAGOS et al., 2017; KOUGIAS; ANGELIDAKI, 2018; SIDDIQUE; WAHID, 2018). Já no aspecto econômico, segundo Hartmann, Angelidaki e Ahring (2002) e Hagos et al. (2017), o coprocessamento pode trazer benefícios como: aumento da produção de biogás (25 a 400 %), aumento da estabilidade do processo e maior capacidade de tratamento de grandes quantidades de resíduos em apenas uma única unidade de tratamento centralizada.

O custo de transporte do cosubstrato desde o local de geração até o destino final também deve ser avaliado, além do equilíbrio de alguns parâmetros na mistura dos cosubstratos como: macro e micronutrientes, razão C.N<sup>-1</sup>, pH, compostos tóxicos/inibidores, matéria orgânica

biodegradável e biomassa (ÁLVAREZ; OTERO; LEMA, 2010; MATA-ALVAREZ et al., 2014).

Nesse sentido, um outro subproduto gerado no processamento da soja, especificamente na produção de leite de soja e de tofu, e que pode ser utilizado conjuntamente com o melaço de soja para produção de metano é o okara, um pó amarelado. O processamento da soja para obtenção do leite (Figura 3.1) consiste no descascamento dos grãos e lavagem para retirada de impurezas. O grão de soja já hidratado é triturado formando uma pasta, que por sua vez, é aquecida e agitada para melhorar a segurança microbiológica, o valor nutricional e o sabor do leite de soja. Posteriormente, essa pasta de soja é filtrada e a torta formada no filtro é o resíduo do leite de soja, denominado okara (BELÉN et al., 2012).

O okara é rico em fibras, em torno de 50 a 60 %, sendo elas: celulose; hemicelulose; pectina; e lignina, e proteínas (25 – 30 %), ou seja, possui um bom valor nutricional, sendo dessa forma muito utilizado como ração animal, além de possuir um baixo valor de mercado (REDONDO-CUENCA; VILLANUEVA-SUÁREZ; MATEOS-APARICIO, 2008; LI; QIAO; LU, 2012; LOMAN; JU, 2016; FIGUEIREDO et al., 2019).

Todavia, a grande quantidade de okara produzida pela indústria alimentícia no mundo (14 milhões de toneladas anualmente) e o alto custo associado à sua eliminação são um fator negativo, visto que grande parcela é descartada e queimada como resíduo, além de ser altamente suscetível à putrefação (CHOI et al., 2015; ORTS et al., 2017). Dessa maneira, a busca por usos comerciais do okara tem recebido muita atenção, em especial para produção de biogás.

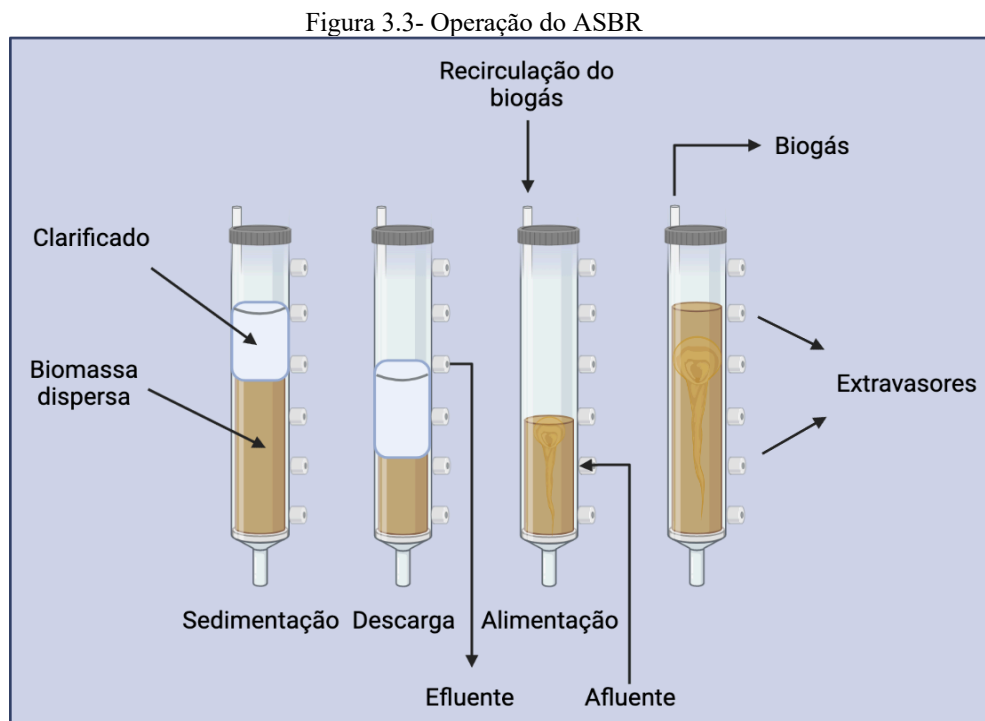
O okara contém mais de 20 % de sólidos totais, dificultando sua utilização como substrato único para fermentação anaeróbia sem prévia diluição (ZHOU et al., 2011). Em vista disso, o coprocessamento tanto do okara quanto do melaço de soja, subprodutos provenientes de uma produção cuja cultura situa-se em uma das mais importantes produzidas pelo Brasil, abrirá mais uma possibilidade de aplicação desses resíduos em âmbito de interesse nacional, caso da produção de biogás, além de diminuir o volume gerado e facilitar o processo.

### **3.4 REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

O reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais contendo biomassa granular (ASBR) foi desenvolvido por Dague e colaboradores na Universidade do Estado de Iowa (*Iowa State University*) nos Estados Unidos, no início dos anos 90. O ASBR se baseia em uma operação intermitente de carga e descarga. Isso resulta em condições alternadas de alta concentração inicial de substrato e baixa concentração final de substrato. As condições elevadas de substrato

logo após a alimentação resultam em altas taxas de conversão de substrato em biogás. A baixa concentração de substrato próximo ao final do ciclo resulta em uma biofloculação e separação de sólidos eficientes (DAGUE; HABBEN; PIDAPARTI, 1992).

A operação do ASBR (Figura 3.3) compreende quatro etapas, sendo elas: (i) alimentação, a qual envolve a adição do substrato ao reator; (ii) reação, etapa mais importante, na qual o substrato é convertido em biogás; (iii) sedimentação, na qual a agitação é interrompida, permitindo assim, a separação sólido/líquido por sedimentação; e (iv) descarga, em que o reator é esvaziado permitindo que o mesmo possa ser alimentado novamente dando início a um novo ciclo (SUNG; DAGUE, 1995).



Fonte: Adaptado de Dague; Habben; Pidaparti, (1992)

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

A agitação em reatores anaeróbios descontínuos é advinda principalmente da recirculação dos gases gerados (ZAIAT et al., 2001). Esse fator é necessário durante a etapa de reação, a fim de melhorar as taxas de transferência de massa, ocasionando um aumento nas taxas de assimilação de matéria orgânica (RATUSZNEI et al., 2000). Todavia, de acordo com Angenent e Dague (1995), uma intensa agitação poderia causar a ruptura dos grânulos. Além disso, eles



verificaram a formação de espuma no reator quando a agitação pela recirculação dos gases foi empregada. Hirl e Irvine (1997) verificaram que esse tipo de agitação também poderia levar à liberação de substâncias voláteis. Não obstante, Brito, Rodrigues e Melo (1997) atestaram que a aplicação do ASBR é inadequada para o tratamento de águas residuárias com baixa carga orgânica, uma vez que a baixa produção de biogás se torna insuficiente para provocar a turbulência no meio, aumentando a possibilidade de zonas mortas e/ou a resistência externa à transferência de massa. Assim, fez-se necessário o uso de outros meios de agitação como a recirculação da fase líquida proposta por Brito, Rodrigues e Melo (1997) e a agitação mecânica, sugerida por Timur e Öztürk (1999) e Dugba e Zhang (1999).

A proporção entre as concentrações de substrato e microrganismo ( $S/X$ ) é de extrema importância em processos descontínuos que utilizam biomassa dispersa no meio, uma vez que afeta diretamente no processo de formação dos grânulos (ZAIAT et al., 2001). De acordo com Dague, Habben e Pidaparti (1992) e Sung e Dague (1995), a baixa relação  $S/X$  resultou em ótima granulação do lodo com boas características de sedimentação. Ademais, verificou-se que altas relações  $S/X$  acarretaram em baixa eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO devido à lavagem da biomassa, uma vez que, em altas concentrações de substrato, a taxa de assimilação do substrato pelos microrganismos se torna mais lenta. Os melhores resultados foram obtidos utilizando uma relação  $S/X$  de 0,5.

As características geométricas do reator podem afetar a remoção de matéria orgânica, uma vez que as características da biomassa (floculenta ou granular) foram afetadas significativamente por esse parâmetro (SUNG; DAGUE, 1995). Reatores que apresentam uma elevada relação comprimento/diâmetro ( $L/D$ ) obtiveram melhor desempenho em relação à retenção da biomassa granular do que reatores com baixa relação  $L/D$ . Assim, a implantação de reatores cuja relação  $L/D$  for de 1,83 – 5,60 ao invés de 0,61 – 0,93 é preferível (ZAIAT et al., 2001).

A estratégia de alimentação em reatores anaeróbios operados em batelada ou batelada alimentada sequenciais está intimamente ligada à relação  $S/X$  (ZAIAT et al., 2001). Esta pode ser definida como uma relação entre o tempo de alimentação e o tempo de ciclo. A batelada pode ser caracterizada como uma operação em que o tempo de alimentação é desprezível em relação ao tempo de ciclo. Já a batelada alimentada é caracterizada por um tempo de alimentação considerável em relação ao tempo total de ciclo (NOVAES et al., 2010a).

De acordo com Angenent e Dague (1995) e Bagley e Brodkorb (1999), o aumento do tempo de alimentação, no caso da batelada alimentada, se justifica pela regulação da relação  $S/X$  ao longo do tempo de reação, uma vez que há um amortecimento de altas cargas afluentes e de

elevadas concentrações de compostos tóxicos e inibidores. Dessa forma, a alimentação gradativa permite aos microrganismos atuarem sobre esses compostos, desde que sejam biodegradáveis, ainda em concentrações não inibitórias, e permite ao reator manter a qualidade do efluente, além de atingir a estabilidade em um tempo menor sem acarretar estresse à biomassa. Ademais, segundo Rodrigues, Ratusznei e Zaiat (2003) e Bezerra et al. (2009), a alimentação gradativa permite uma diminuição da concentração de ácidos voláteis totais, compostos intermediários da digestão anaeróbia, gerados no meio, evitando um possível acúmulo dos mesmos.

Outro aspecto importante relacionado à alimentação é o volume alimentado por volume de reator, o qual define a existência ou não de um volume residual no mesmo. A quantidade de volume residual, por sua vez, determina a quantidade de nutrientes e alcalinidade já presentes no reator, anterior à alimentação. Especialmente, o volume residual resulta na diluição da carga afluente e o consequente amortecimento das concentrações (RODRIGUES et al., 2011).

Outro parâmetro significativo relacionado ao ASBR é o tempo de ciclo. Este tem influência no crescimento da biomassa, uma vez que as bactérias e arqueias possuem velocidades de crescimento diferentes. Baseado nisso, estudos sugerem que a redução da duração do tempo de ciclo tende a desenvolver uma limitação cinética ao processo pela indisponibilidade de um tempo de reação ideal para os microrganismos metanogênicos (as arqueias metanogênicas têm taxas de crescimento muito mais lentas em comparação com as bactérias), e que, por sua vez, o aumento da duração do tempo de ciclo é mais do que o necessário para o processo anaeróbio (LOVATO et al., 2019b; SOUSA et al., 2019). Assim, tempos de ciclo intermediários são favoráveis.

O ASBR oferece uma série de vantagens em relação aos processos contínuos como: ausência de curto circuito; melhor retenção de sólidos; melhor controle da qualidade do efluente; ausência de sedimentadores primários e secundários externos; eficiente controle da operação; alta eficiência de remoção de matéria orgânica; e operação simples e estável (SUNG; DAGUE, 1995; RATUSZNEI et al., 2000; ZAIAT et al., 2001; RODRIGUES; RATUSZNEI; ZAIAT, 2003), além de apresentar alta atividade metabólica (AKIL; JAYANTHI, 2012). E por se tratar de um sistema descontínuo, o ASBR pode ser empregado em condições especiais, como: indústrias com disposição intermitente de efluentes; padrões de emissões muito restritivos; compostos orgânicos recalcitrantes; sistemas que visam o reuso ou a recuperação de compostos dissolvidos; e pesquisas (ZAIAT et al., 2001).

Uma das desvantagens do ASBR está associada à dependência da granulação, processo de conversão gradual da biomassa floculenta em biomassa granular de boa sedimentação e

altamente ativa, em que os microrganismos anaeróbios tendem a aderir uns aos outros, formando grânulos firmes e densos (SUNG; DAGUE, 1995; ZAIAT et al., 2001). Normalmente a conformação da biomassa em grânulos no reator é lenta, dependendo de vários meses (ZAIAT et al., 2001). Sung e Dague (1995) observaram a formação de grânulos após 300 dias de operação do reator. Considerando que a partida do reator é estabelecida somente após a granulação, esse reator pode ser caracterizado por longos períodos de partida em comparação com outros sistemas anaeróbios (ZAIAT et al., 2001).

Wirtz e Dague (1996, 1997) tentaram minimizar o tempo requerido para a partida do ASBR mediante à adição de coagulantes. Carvão ativado em pó, carvão ativado granular, areia sílica, areia granada, polímeros e cloreto férrico foram adicionados aos reatores como alternativas para melhorar a formação dos grânulos. De fato, a adição de coagulantes forneceu condições para o crescimento de bactérias, visto que a granulação completa da biomassa foi alcançada após quase 2 meses de operação, em comparação aos 4 – 5 meses requeridos para a partida do reator sem a adição dos mesmos.

A utilização de um suporte inerte para imobilização da biomassa se tornou uma alternativa mais promissora, uma vez que a retenção de sólidos pode ser melhorada, evitando o carregamento da biomassa. Nesse sentido, a etapa de sedimentação é desnecessária, resultando em uma diminuição no tempo total de ciclo. Além disso, a imobilização da biomassa em suporte inerte elimina a incerteza sobre a granulação do lodo (RATUSZNEI et al., 2000; ZAIAT et al., 2001; CAMARGO et al., 2002). Segundo Pant e Adholeya (2007), a imobilização da biomassa também oferece vantagens como: maior atividade dos microrganismos; maior eficiência de remoção de DQO em curtos tempos de detenção hidráulica ou tempo de ciclo; e maior tolerância à distúrbios a choques de cargas orgânicas e tóxicas.

A aplicação do reator anaeróbio operado em batelada e batelada alimentada sequenciais contendo biomassa imobilizada em suporte inerte (AnSBBR) foi inicialmente demonstrada por Hirl e Irvine (1997) em um estudo de descloração de percloroetileno (PCE) a etileno, sendo realizada a imobilização da biomassa em cascalho e a agitação por recirculação da fase líquida.

Desde então, foram conduzidos diversos estudos sobre a escolha do material mais apropriado para imobilização da biomassa. Uma grande variedade de materiais, tais como: areia; cerâmica; bambu; tijolo; silicatos minerais; e óxidos metálicos, tem sido utilizada como materiais de suporte inerte (ALVES et al., 1999).

Ratusznei et al. (2000) introduziram uma nova configuração de AnSBBR, na qual foram utilizadas espumas de poliuretano na forma de cubos como suporte inerte, sendo dispostas dentro de um cesto perfurado, com agitação mecânica para o tratamento de esgoto sintético com

baixa carga orgânica. O reator atingiu a estabilidade operacional após 10 dias de experimento. Foi observado um curto período de partida do reator, tendo sido alcançado uma eficiência de remoção de matéria orgânica máxima de 86 %, após cerca de 3 h do início do ciclo.

Garcia et al. (2008) realizaram o estudo de 4 tipos diferentes de suporte inerte para imobilização da biomassa: espuma de poliuretano; carvão vegetal; pedra-pomes sintética; e polietileno de baixa densidade reciclado no tratamento de esgoto doméstico. Baseado em dados de desempenho do AnSBBR, modelo cinético, e resultados microbiológicos, e em concordância com os resultados obtidos por Ratusznei et al. (2000), a espuma de poliuretano demonstrou melhor eficiência geral, tendo essa ainda apresentado um tempo de partida mais rápido e maior eficiência de remoção de DQO. Já o desempenho de pedra-pomes sintética, carvão vegetal e polietileno de baixa densidade reciclado foi insatisfatório. No entanto, o exame microbiológico indicou que o polietileno tem potencial para uso em estudos futuros em reatores anaeróbios que tratam esgoto doméstico, uma vez que pode ser submetido a um pré-tratamento para melhorar sua porosidade e área superficial.

Uma vez que a imobilização da biomassa, contudo, pode criar limitações na transferência de massa, a agitação do meio se torna, então, fundamental na eficiência do AnSBBR de modo a homogeneizar o sistema, sendo, portanto, usualmente utilizados sistemas com agitação mecânica e com recirculação da fase líquida (CUBAS et al., 2004).

A influência da agitação mecânica em um AnSBBR foi estudada por Ratusznei et al. (2001) pelo tratamento de águas residuárias domésticas sintéticas. Foram realizados ensaios sem e com agitação mecânica variando a frequência de agitação de 50 a 750 rpm. O sistema alcançou eficiência de remoção de matéria orgânica não filtrada superior a 83 % quando a agitação foi empregada, ante 73 % de eficiência obtida sem agitação. Observaram-se, também, um período de partida muito curto e uma boa retenção de sólidos. Portanto, o uso de agitação mecânica aumentou a eficiência do reator e permitiu a redução do tempo total de ciclo.

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 para 95 %, quando se fez uso da recirculação da fase líquida, em função do melhor contato entre o substrato e a biomassa.

Um parâmetro importante a ser considerado em estudos com recirculação da fase líquida é a velocidade superficial de recirculação. Este parâmetro foi estudado por Ramos et al. (2003) e Camargo et al. (2005), em que foram demonstrados menor resistência à transferência de massa na fase líquida, e conseqüentemente, maior estabilidade e desempenho do sistema quando foram aplicadas velocidades superficiais superiores a  $0,191 \text{ cm.s}^{-1}$ .

Em virtude da biomassa estar imobilizada em espumas de poliuretano alocadas dentro de um cesto no AnSBBR, a averiguação não só da agitação do meio, mas também da melhor estratégia de alimentação se torna essencial, visto que, segundo estudos realizados por Ratusznei et al. (2003), Borges et al. (2004) e Orra et al. (2004) no tratamento de água residuária de baixa carga a 30 °C, a eficiência de remoção de matéria orgânica do sistema diminuiu com o aumento do tempo de alimentação, deteriorando a qualidade do efluente, sendo que no primeiro estudo, o reator não atingiu a estabilidade, ao contrário do que se esperava. Os resultados negativos foram creditados ao estresse da biomassa e à escassez de alimento, uma vez que parte do leito permaneceu sem substrato durante o período de enchimento. Além disso, a formação e o acúmulo de material viscoso de ECP (polímero extracelular) prejudicaram o comportamento hidrodinâmico do reator, causando obstruções no leito contendo biomassa.

Seguindo a mesma linha de pesquisa, Novaes et al. (2010a) também estudaram a influência do tempo de enchimento no tratamento de esgoto sanitário em temperatura ambiente. Diferentemente dos estudos mencionados, o aumento do tempo de alimentação proporcionou maiores eficiências de remoção de matéria orgânica. A razão para esse comportamento pode ser atribuída ao maior tempo disponível para hidrólise (dissolução do material particulado) como resultado da alimentação gradual do reator, além de uma menor disponibilidade de substrato aos microrganismos por tempo. Todavia, vale salientar que existe um limite entre o suprimento de substrato pela alimentação do reator e o consumo de substrato pelos microrganismos, o qual a eficiência de remoção de matéria orgânica diminui drasticamente quando este é ultrapassado, em decorrência da falta de substrato.

Nesse contexto, é perceptível a necessidade de se realizar estudos específicos desse aspecto operacional para cada caso em questão, uma vez que esse modo de operação é influenciado pela composição da água residuária, pela carga orgânica volumétrica aplicada e pela configuração do reator (SOUSA et al., 2019).

Dessa forma, o AnSBBR tem sido foco de vários estudos visando a adequação ambiental e a recuperação de recursos, majoritariamente na forma de biogás, no tratamento de diversas águas residuárias, a fim de que sua aplicação em escala plena se torne viável (MANSSOURI et al., 2013). Grande parte dos estudos em AnSBBR envolvem, portanto, avaliações dos efeitos de aspectos operacionais sobre a eficiência e a estabilidade do processo de digestão anaeróbia.

Dentre os aspectos estudados, destacam-se: tipo de mistura, podendo ser por agitação mecânica (RATUSZNEI et al., 2001; ANGENENT; SUNG; RASKIN, 2002; RODRIGUES et al., 2003, 2004; DAMASCENO et al., 2008; MICHELAN et al., 2009; NOVAES et al., 2010b; CUBAS et al., 2011) e por recirculação da fase líquida (CAMARGO et al., 2002, 2005;

RAMOS et al., 2003; CUBAS et al., 2004; BEZERRA et al., 2009); estratégia de alimentação, tanto via o 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; NOVAES et al., 2010a; 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; RODRIGUES et al., 2011); relação entre concentração afluenta e tempo de ciclo (DAMASCENO et al., 2007; BEZERRA et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2010; LULLIO et al., 2014; LOVATO et al., 2019b; SOUSA et al., 2019); carga orgânica volumétrica aplicada (OLIVEIRA et al., 2009; BEZERRA et al., 2011; LULLIO et al., 2014; ALBANEZ et al., 2016a; ALMEIDA et al., 2017; VOLPINI et al., 2018; SOUSA et al., 2019); e temperatura (AGIBERT et al., 2007; BERGAMO et al., 2009; ALMEIDA et al., 2017; ALBUQUERQUE; RATUSZNEI; RODRIGUES, 2019; SOUSA et al., 2019).

### 3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os biorreatores anaeróbios operados em batelada e batelada alimentada sequenciais vêm sendo estudados por pesquisadores da Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia (EEM/IMT) desde 1998, a fim de otimizar o processo de produção de biogás pelo tratamento de diversos resíduos agroindustriais, de modo a possibilitar a aplicação desse sistema em escala industrial.

Considerando que a literatura apresentada nesse trabalho demonstrou que a adoção do processo de digestão anaeróbia já se mostrou uma tecnologia muito eficaz por proporcionar um combustível renovável de alta qualidade, e ao mesmo tempo, o tratamento de diversos resíduos orgânicos, frente a outras tecnologias, este trabalho procurou contribuir com a aplicabilidade do reator AnSBBR no tratamento de melaço de soja, em condição mesofílica, buscando-se obter uma operação eficiente e estável, incluindo a melhoria da produtividade e do rendimento de metano. Os aspectos analisados foram: estratégia de alimentação e tempo de enchimento em relação à operação da batelada alimentada; carga orgânica volumétrica aplicada; temperatura; e coprocessamento com o okara.

Vale ressaltar que a utilização do melaço de soja e do okara, separadamente, para produção de biogás é muito limitada. Especificamente no caso do uso de reatores AnSBBR para essa finalidade, nenhum artigo foi encontrado, apesar das suas vantagens já comprovadas frente a outros reatores. Já a aplicação do coprocessamento de ambos os resíduos ainda não foi observada na literatura. Assim, conclui-se que ainda há muito a ser estudado neste campo.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados biorreator, composição da água residuária, inóculo e imobilização da biomassa, análises físico-químicas, fundamentos teóricos (indicadores de desempenho, análises estequiométrica, do modelo cinético e termodinâmica, estimativa de ampliação de escala e produção de energia e análise econômica simplificada), e procedimento experimental realizado no desenvolvimento desse trabalho para atingir os objetivos propostos.

### 4.1 AnSBBR COM RECIRCULAÇÃO DA FASE LÍQUIDA

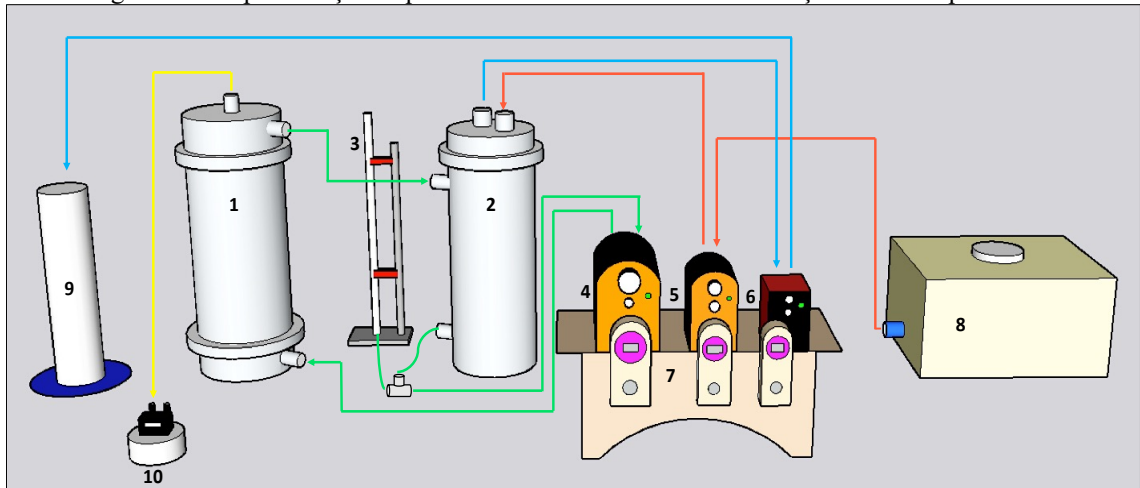
A Figura 4.1 apresenta o esquema do sistema utilizado para a produção de metano pelo tratamento de melaço de soja em condição mesofílica. O reator é constituído por um frasco de acrílico cilíndrico com as seguintes dimensões: 540 mm de altura, 100 mm de diâmetro externo e 3,5 mm de espessura de parede. 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 é composta por um compartimento de 40 mm de altura destinado a favorecer a distribuição da água residuária e, na parte superior, há um compartimento com 60 mm de altura que foi utilizado como câmara de biogás (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>).

O sistema de recirculação foi composto por: (i) um reservatório lateral, com volume de meio líquido de 1,25 L, constituído por um frasco de acrílico cilíndrico com as seguintes dimensões: 430 mm de altura, 100 mm de diâmetro externo e 3,5 mm de espessura de parede; e (ii) de uma bomba diafragma marca Prominent®, modelo Beta/5, com vazão máxima de 30 L.h<sup>-1</sup>. Um tubo graduado de 100 mL foi interligado ao sistema de recirculação para medidas da vazão de recirculação.

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<sup>-1</sup> para a operação em batelada), Beta/4 (com capacidade de até 2,1 L.h<sup>-1</sup> para a operação em batelada alimentada), e Concept/0223 (com capacidade de até 23 L.h<sup>-1</sup>), auxiliadas por um sistema de automação composto por temporizadores marca Coel®, modelo RTST/20.

O reator foi colocado em uma câmara mantida a  $25, 30$  ou  $35 \pm 1$  °C, dependendo da condição experimental, 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- Representação esquemática do AnSBBR com recirculação da fase líquida



Legenda: 1 – Reator com biomassa imobilizada; 2 – Reservatório lateral; 3 – Medidor de vazão; 4 – Bomba de recirculação; 5 – Bomba de alimentação; 6 – Bomba de descarga; 7 – Unidades de controle automático; 8 – Reservatório de água residuária; 9 – Proveta de coleta do efluente; 10 – Medidor de biogás Ritter.

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam a fotografia do aparato experimental utilizado no desenvolvimento do projeto.

Figura 4.2- Fotografia do aparato experimental





Figura 4.3- Fotografia do reator AnSBBR com recirculação da fase líquida



## 4.2 INÓCULO E SUPORTE DE IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA

O inóculo utilizado nos experimentos foi proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), no tratamento de água residuária de abatedouro de aves (Dacar Industrial S.A.), sediada em Tietê, SP. Este inóculo apresenta uma concentração de sólidos totais (ST) e de sólidos voláteis totais (SVT) de 62 e 51 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

A utilização do lodo de UASB de abatedouro de aves como inóculo está associado ao fato de que estudos anteriores já utilizaram esse mesmo tipo de lodo como inóculo no tratamento de soro (MOCKAITIS et al., 2006; DAMASCENO et al., 2007; ZIMMER et al., 2008; BEZERRA et al., 2009), vinhaça (RIBAS et al., 2009; ALBANEZ et al., 2016a; ALMEIDA et al., 2017) e ambos (LOVATO et al., 2019a; SOUSA et al., 2019) com foco na produção de metano, resíduos esses que possuem um alto teor de carboidratos, assim como o melão de soja.

Outro motivo para o uso desse inóculo se justifica pelo fato do lodo já apresentar um consórcio microbiano diverso e adaptado para o tratamento de águas residuárias, em condições anaeróbias, com altas cargas de matéria orgânica (DQO, sólidos suspensos, óleos e gorduras),

nitrogênio e fósforo, características essas de efluentes de abatedouro de aves (DEL NERY et al., 2008).

O suporte de imobilização da biomassa foi a espuma de poliuretano na forma de cubos de 1 cm de lado, com densidade aparente de  $23 \text{ kg.m}^{-3}$  e porosidade próxima a 95 % (produzida pela empresa Edmil Indústria e Comércio – Elói Mendes, MG) confeccionada sem adição de corante, Figura 4.4. Uma das principais vantagens do uso de espuma de poliuretano é que sua alta porosidade permite imobilizar uma quantidade significativa de biomassa que não se desprende no decorrer das etapas de carga, descarga e reação durante a recirculação da fase líquida (LOVATO et al., 2016), além de possuir baixa densidade, o que torna o leito “leve” e relativamente barata.

O lodo anaeróbico 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 assim, o preparo do inóculo.

Figura 4.4- Espuma de poliuretano antes (esquerda) e depois (direita) de ser inoculada



### 4.3 ÁGUA RESIDUÁRIA

A água residuária alimentada ao AnSBBR para produção de metano foi formulada a base de melão de soja, o qual foi fornecido pela empresa CJ Selecta, sediada em Araguari, MG. O melão de soja (Figura 4.5) foi obtido como efluente da produção de proteína concentrada de soja. É importante mencionar que os Ensaios de 1 a 8 e até metade do Ensaio 9 utilizaram o lote 1, ao passo que durante a segunda metade do Ensaio 9 até o término dos experimentos, foi utilizado o lote 2. A composição do melão de soja (lotes 1 e 2) pode ser observada na

Tabela 4.1. Vale mencionar que as diferenças observadas nos lotes podem ser devido ao tempo de armazenamento, alteração no processo de produção e/ou nos produtos químicos utilizados.

Figura 4.5- Fotografia do melaço de soja

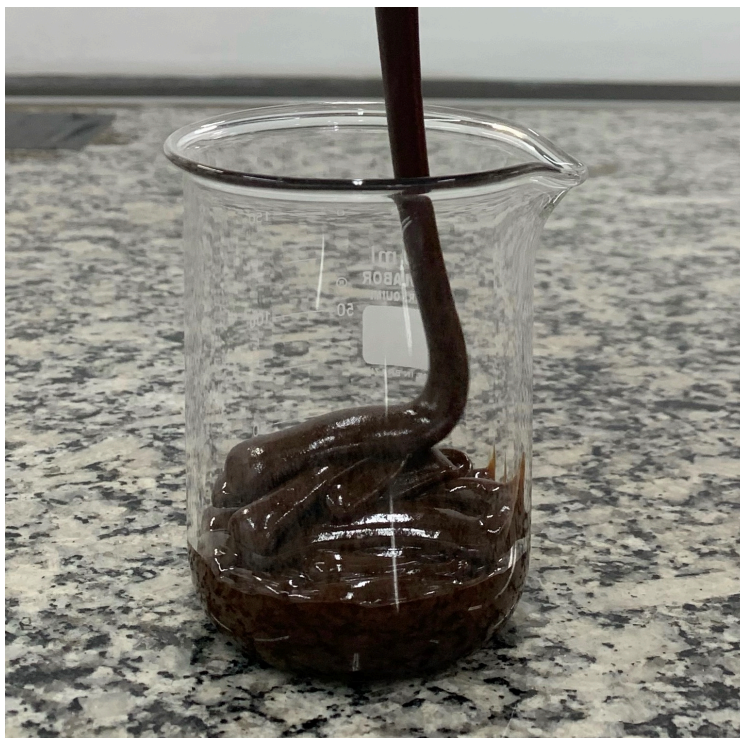


Tabela 4.1- Composição do melaço de soja

Parâmetros	Melaço de soja	
	Lote 1	Lote 2
DQO (g.L <sup>-1</sup> )	1310	1433
Carboidratos (g.L <sup>-1</sup> )	597	395
pH	6,37	5,29
AT (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	90,5	212
AB (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	0	0
AVT (mgAc.L <sup>-1</sup> )	144	2230
ST (g.L <sup>-1</sup> )	n.d.	982
SVT (g.L <sup>-1</sup> )	n.d.	784
SFT (g.L <sup>-1</sup> )	n.d.	198
Densidade (g.mL <sup>-1</sup> )	1,335	1,315

Legenda: n.d.: não disponível

No caso do coprocessamento, o okara (Figura 4.6) foi obtido como resíduo da produção de leite de soja. A composição desse resíduo pode ser observada na Tabela 4.2.

Figura 4.6- Fotografia do okara



Tabela 4.2- Composição do okara

Parâmetros	Okara
DQO (g.L <sup>-1</sup> )	427
Carboidratos (g.L <sup>-1</sup> )	79
pH	7,10
AT (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	18,1
AB (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	9,47
AVT (mgAc.L <sup>-1</sup> )	12,2
ST (gST.g okara <sup>-1</sup> )	0,177
SVT (gSVT.g okara <sup>-1</sup> )	0,170
SFT (gSFT.g okara <sup>-1</sup> )	0,007
Densidade (g.mL <sup>-1</sup> )	1,070

Ambos os subprodutos foram estocados na geladeira a 4 °C e diluídos com água de torneira conforme concentração desejada por ensaio experimental. Vale ressaltar que alguns substratos, como materiais lignocelulósicos, são resistentes à digestão anaeróbia. A baixa suscetibilidade desses materiais à conversão em biogás é resultado de sua composição e estrutura. Lignocelulose é a matriz complexa e rígida das células vegetais, resistente ao ataque enzimático devido à forte associação entre lignina, celulose e hemicelulose. A celulose e a hemicelulose (carboidratos compostos por hexoses e principalmente pentoses, respectivamente) podem ser degradadas em processos anaeróbios para produção de biogás. No entanto, a lignina não pode ser degradada em condições anaeróbias. Portanto, tratamentos que facilitem a acessibilidade da

holocelulose (celulose e hemicelulose) são necessários para aumentar o potencial do biogás. Assim, no ensaio do coprocessamento, foram misturados o melaço, o okara e água em um liquidificador por 25 min (ANGELIDAKI; AHRING, 2000; ANGELIDAKI; AHRING; HARTMANN, 2000; BRUNI; JENSEN; ANGELIDAKI, 2010).

Segundo de Pretto et al. (2018), o melaço de soja pode ou não conter grandes quantidades de nitrogênio. Assim, para ajudar na degradação anaeróbia pelos microrganismos, utilizou-se ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) para suplementação de nitrogênio no meio. A quantidade de ureia utilizada foi igual a  $5,8 \text{ mg.L}^{-1}$  para uma concentração em termos de DQO de  $1000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ .

A suplementação de alcalinidade pela adição de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) foi necessária em função do pH ácido característico da água residuária. O valor inicial foi de uma razão 1:1 ( $\text{gNaHCO}_3.\text{gDQO}^{-1}$ ) com posterior redução em função dos resultados de pH, alcalinidade e ácidos voláteis totais do efluente obtido. Essa redução foi feita a fim de se utilizar a menor quantidade possível de alcalinizante para manter a estabilidade do sistema, uma vez que a adição do mesmo contribui para o aumento de custos operacionais do processo.

#### 4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

O monitoramento do reator foi efetuado medindo-se, em amostras do afluente e do efluente, a matéria orgânica nas formas não filtrada ( $C_{\text{ST}}$ ) e filtrada ( $C_{\text{SF}}$ ) como demanda química de oxigênio (DQO) e de carboidratos totais (DUBOIS et al., 1956), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), alcalinidade à bicarbonato (AB), 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/d Descarregado. Tais análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2017).

Os compostos intermediários do metabolismo anaeróbio (etanol, ácidos acético, propiônico e butírico) foram analisados por cromatografia em fase gasosa, pelo método “*head-space*”, utilizando um cromatógrafo Agilent Technologies® modelo 7890 GC System, equipado com detector de ionização de chama. O ácido lático foi determinado por espectrofotometria, seguindo o procedimento proposto por Borshchevskaya et al. (2016).

A composição do biogás formado pelo metabolismo anaeróbio foi analisada por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um cromatógrafo Agilent Technologies® modelo 7890 GC System equipado com detector de condutividade térmica.

O volume produzido foi aferido por meio de um medidor de gás Ritter 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, isto é, após os 10 minutos iniciais. Nos ensaios em batelada alimentada/batelada, foi necessário fazer a correção do número de pulsos medidos, uma vez que durante 33, 50 e 67 % 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 aferido. 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 medição. Dessa forma, a correção do número de pulsos ao longo de um ciclo subtraiu apenas o volume referente ao até então alimentado.

Após a conversão do número de pulsos em volume de biogás, foi necessário fazer a correção do mesmo para a CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão), uma vez que o volume depende das condições de operação existentes no momento em que a medida é realizada. A conversão foi feita segundo a lei geral dos gases, Equação (4.1), a qual se encontra no manual do equipamento. Considera-se que  $V_N$  é o volume na CNTP,  $V_i$  o volume do biogás a ser convertido,  $P_A$  a pressão atmosférica no local de medição,  $P_V$  a pressão parcial de vapor d'água,  $P_L$  a pressão da coluna líquida acima da câmara de medição (2 mbar),  $P_N$  a pressão normal (1013,25 mbar),  $T_N$  a temperatura normal (273,15 K) e  $T_A$  a temperatura no local da medição.

$$V_N = V_i \cdot \frac{(P_A - P_V + P_L)}{P_N} \cdot \frac{T_N}{T_A} \quad (4.1)$$

Assim, com o volume de gás na CNTP, foi possível calcular o número de mols de metano gerado por meio da Equação (4.2), na qual  $n_{CH_4}$  é a quantidade de mols de metano gerado por dia,  $P$  a pressão (1 atm),  $V_N$  o volume de metano na CNTP,  $R$  a constante dos gases de Clapeyron ( $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $T_N$  a temperatura normal (273,15 K) e  $N$  o número de ciclos por dia.

$$n_{CH_4} = \left( \frac{P \cdot V_N}{R \cdot T_N} \right) \cdot N \quad (4.2)$$

Ao final de cada condição experimental, o volume de meio líquido do reator ( $V_R$ ) foi drenado e quantificado. Posteriormente, foram removidas as espumas de poliuretano com a biomassa

aderida de dentro do reator. Após feita a quantificação da massa total, incluindo suporte inerte e biomassa ( $M_{T-SI+B}$ ), esse montante foi homogeneizado e dele foi retirada uma amostra de suporte inerte e biomassa ( $M_{A-SI+B}$ ) para o cálculo da estimativa de sólidos no interior do reator. Nessa amostra foi então realizada a lavagem das espumas (4 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 ( $M_{A-SVT}$ ); e uma amostra com apenas o suporte inerte, no caso as espumas, na qual foi realizada análise de sólidos totais ( $M_{A-SI}$ ). 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 da quantidade de biomassa por quantidade de suporte inerte ( $C_X'$ ), respectivamente calculados pelas Equações (4.3), (4.4), e (4.5).

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

$$C_X = \frac{M_{SVT}}{V_R} \quad (4.4)$$

$$C_X' = \frac{M_{A-SVT}}{M_{A-SI}} \quad (4.5)$$

A massa de sólidos voláteis no reator foi estimada para analisar a capacidade de retenção da biomassa do reator e para cálculo de alguns indicadores, tais como carga orgânica específica aplicada (COEA), carga orgânica específica removida (COER) e produtividade molar específica (PrME). Já a relação de biomassa por volume de meio líquido, representa 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 da 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.

O resumo das análises realizadas e a frequência de monitoramento estão descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Resumo das análises realizadas e a frequência de monitoramento

Análise	Amostra	Frequência de monitoramento	Método
DQO	Afluente e efluente	5 vezes por semana	(APHA; AWWA; WEF, 2017)
Carboidratos	Afluente e efluente	5 vezes por semana	(DUBOIS et al., 1956)
Alcalinidade/AVT	Afluente e efluente	5 vezes por semana	(RIPLEY; BOYLE; CONVERSE, 1986)
Série de sólidos	Afluente e efluente	2 vezes por semana	(APHA; AWWA; WEF, 2017)
Ácidos e álcoois	Afluente e efluente	Ao final de cada condição	Cromatografia gasosa
Volume de biogás	Saída de gás	5 vezes por semana	Medidor de gás Ritter
Composição do biogás	Saída de gás	5 vezes por semana	Cromatografia gasosa
Volume alimentado/d Descarregado	Afluente e efluente	5 vezes por semana	Volumétrico

#### 4.5 ANÁLISES ESTEQUIOMÉTRICA E CINÉTICA

A análise estequiométrica da rota metabólica foi realizada com o objetivo de verificar o quanto de metano é formado pela rota acetoclástica e pela rota hidrogenotrófica, além de auxiliar no equacionamento das reações bioquímicas envolvidas no processo.

Primeiramente, foi verificada a proporção estequiométrica do substrato, no caso a sacarose, sendo convertido em ácidos acético, propiônico, butírico, láctico, além do etanol e hidrogênio. Dessa forma, foi possível encontrar uma reação global para cada ácido e para o etanol, cujas reações são apresentadas na sequência (Equações 4.6 a 4.18).

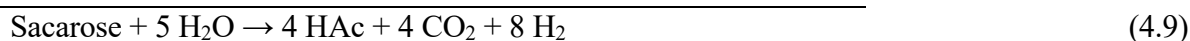
Ácido acético:



Ácido propiônico:



+

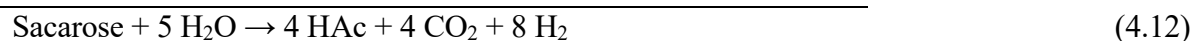




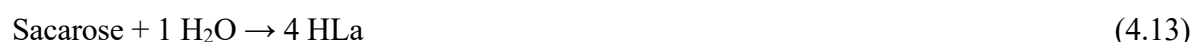
Ácido butírico:



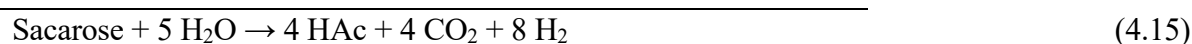
+



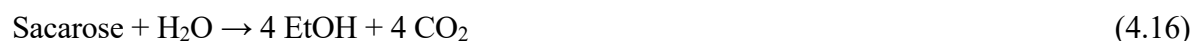
Ácido láctico:



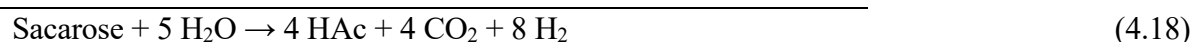
+



Etanol:

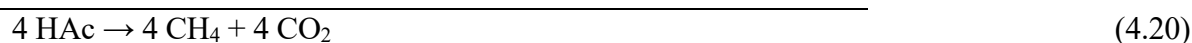


+

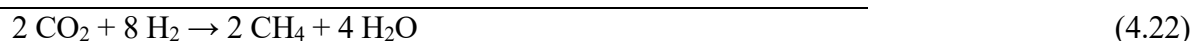


A partir das equações acima, é possível perceber que todas as reações globais formadas para cada ácido e para o etanol na conversão em ácido acético são iguais, inclusive com a mesma proporção estequiométrica. Em seguida, a partir da rota metanogênese (Equações 4.19 a 4.22), é possível demonstrar o quanto de metano é formado pelo consumo de ácido acético e de hidrogênio.

Metanogênese acetoclástica:



Metanogênese hidrogenotrófica:



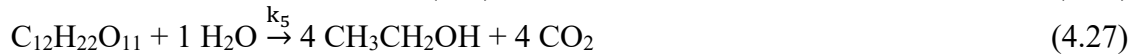
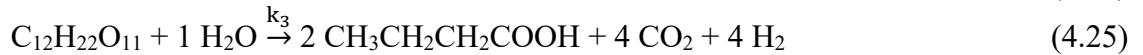
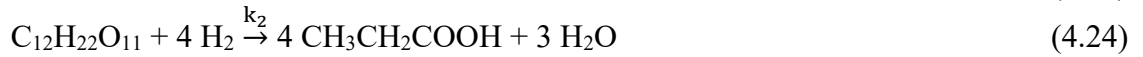
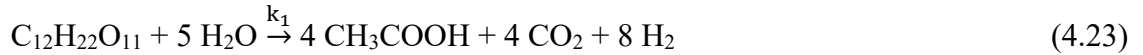
O modelo cinético da rota metabólica utilizado foi proposto considerando a simplificação das etapas do tratamento anaeróbio (LOVATO et al., 2021), sendo mostrado nas Equações (4.23

a 4.33). Vale ressaltar que o estudo do modelo cinético tem por objetivo compreender um panorama geral (macro) das vias metabólicas do processo de digestão anaeróbia. O modelo cinético foi utilizado para complementar a interpretação dos resultados experimentais obtidos (ALBUQUERQUE et al., 2020).

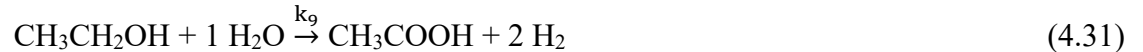
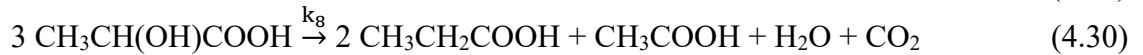
As cinco reações iniciais, em paralelo, constam da hidrólise e acidogênese (Equações 4.23 a 4.27), nas quais o substrato (S), sacarose (no caso da monodigestão), foi convertido em ácido acético (HAc), ácido propiônico (HPr), ácido butírico (HBu) e ácido láctico (HLa), bem como em etanol (EtOH). Subsequentemente, na acetogênese (Equações 4.28 a 4.31), os ácidos propiônico (HPr), butírico (HBu) e láctico (HLa), e o etanol (EtOH) foram consumidos formando ácido acético e hidrogênio. Na metanogênese (Equações 4.32 e 4.33), têm-se as rotas acetoclástica e hidrogenotrófica de produção de metano. Em todas as etapas, as reações foram consideradas de primeira ordem.

Equações da estequiometria das reações bioquímicas da rota metabólica admitidas no modelo cinético:

Hidrólise e Acidogênese:



Acetogênese:



Metanogênese:



As Equações (4.34) a (4.41) 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 ( $r_{\text{HBu}}$ ), ácido láctico ( $r_{\text{HLa}}$ ), etanol ( $r_{\text{EtOH}}$ ), hidrogênio ( $r_{\text{H}}$ ) e metano ( $r_{\text{M}}$ ), respectivamente. As Equações (4.42) a (4.50) apresentam o balanço de massa do reator no modo batelada ( $F = 0$ ) e batelada alimentada ( $F \neq 0$ ) para os compostos envolvidos no tratamento anaeróbio (substrato, ácidos voláteis, etanol e metano). Essas equações foram utilizadas na determinação dos parâmetros cinéticos do modelo. O índice “A” está relacionado com as concentrações dos compostos no afluente.

Equações de velocidade das reações:

$$r_{\text{S}} = -(k_{1\text{S}} + k_{2\text{S}} + k_{3\text{S}} + k_{4\text{S}} + k_{5\text{S}}) \cdot C_{\text{S}} = -k'_{1\text{S}} \cdot C_{\text{S}} \quad (4.34)$$

$$r_{\text{HAc}} = k_{1\text{HAc}} \cdot C_{\text{S}} + k_{6\text{HAc}} \cdot C_{\text{HPr}} + k_{7\text{HAc}} \cdot C_{\text{HBu}} + k_{8\text{HAc}} \cdot C_{\text{HLa}} + k_{9\text{HAc}} \cdot C_{\text{EtOH}} - k_{10\text{HAc}} \cdot C_{\text{HAc}} \quad (4.35)$$

$$r_{\text{HPr}} = k_{2\text{HPr}} \cdot C_{\text{S}} + k_{8\text{HPr}} \cdot C_{\text{HLa}} - k_{6\text{HPr}} \cdot C_{\text{HPr}} \quad (4.36)$$

$$r_{\text{HBu}} = k_{3\text{HBu}} \cdot C_{\text{S}} - k_{7\text{HBu}} \cdot C_{\text{HBu}} \quad (4.37)$$

$$r_{\text{HLa}} = k_{4\text{HLa}} \cdot C_{\text{S}} - k_{8\text{HLa}} \cdot C_{\text{HLa}} \quad (4.38)$$

$$r_{\text{EtOH}} = k_{5\text{EtOH}} \cdot C_{\text{S}} - k_{9\text{EtOH}} \cdot C_{\text{EtOH}} \quad (4.39)$$

$$r_{\text{H}} = k_{1\text{H}} \cdot C_{\text{S}} - k_{2\text{H}} \cdot C_{\text{S}} + k_{3\text{H}} \cdot C_{\text{S}} + k_{6\text{H}} \cdot C_{\text{HPr}} + k_{7\text{H}} \cdot C_{\text{HBu}} + k_{9\text{H}} \cdot C_{\text{EtOH}} - k_{11\text{H}} \cdot C_{\text{H}} \quad (4.40)$$

$$r_{\text{M}} = k_{10\text{M}} \cdot C_{\text{HAc}} + k_{11\text{M}} \cdot C_{\text{H}} \quad (4.41)$$

Equações de balanço de massa do reator (batelada  $F = 0$  e batelada alimentada  $F \neq 0$ ):

$$\frac{dV}{dt} = F \quad (4.42)$$

$$\frac{dC_{\text{S}}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{\text{SA}} - C_{\text{S}}) + r_{\text{S}} \quad (4.43)$$

$$\frac{dC_{\text{HAc}}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{\text{HAcA}} - C_{\text{HAc}}) + r_{\text{HAc}} \quad (4.44)$$

$$\frac{dC_{\text{HPr}}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{\text{HPrA}} - C_{\text{HPr}}) + r_{\text{HPr}} \quad (4.45)$$

$$\frac{dC_{\text{HBu}}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{\text{HBuA}} - C_{\text{HBu}}) + r_{\text{HBu}} \quad (4.46)$$

$$\frac{dC_{\text{HLa}}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{\text{HLaA}} - C_{\text{HLa}}) + r_{\text{HLa}} \quad (4.47)$$

$$\frac{dC_{\text{EtOH}}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{\text{EtOHA}} - C_{\text{EtOH}}) + r_{\text{EtOH}} \quad (4.48)$$

$$\frac{dC_{\text{H}}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{\text{HA}} - C_{\text{H}}) + r_{\text{H}} \quad (4.49)$$

$$\frac{dC_{\text{M}}}{dt} = -\frac{F}{V} \cdot (C_{\text{M}}) + r_{\text{M}} \quad (4.50)$$

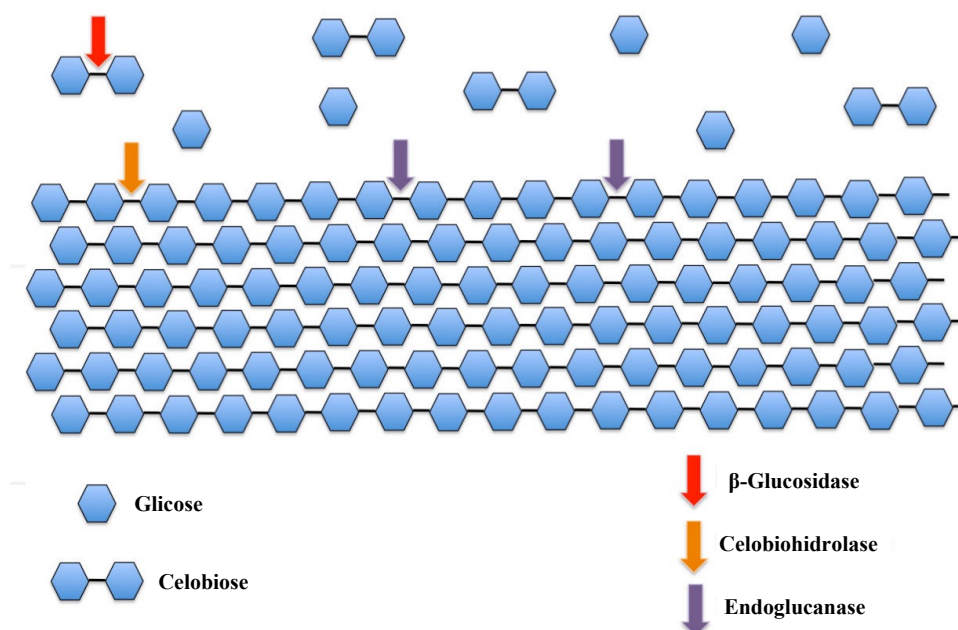
Por se tratar de equações diferenciais, foram utilizados, em planilha do software Excel<sup>®</sup>, o método de integração de Euler para determinação das concentrações e a ferramenta Solver<sup>®</sup> para determinação dos parâmetros cinéticos, utilizando-se como critério de otimização a minimização

da somatória dos erros das concentrações (entre valores experimentais e calculados pelo modelo cinético) ao quadrado.

A natureza e a composição da biomassa lignocelulósica, no caso do okara, dificultam a capacidade dos microrganismos de decompô-la em açúcares e, assim, o potencial para um alto rendimento de biogás através do processo AD é minimizado. Portanto, uma etapa de pré-tratamento é muitas vezes necessária para desintegrar a composição da biomassa lignocelulósica para aumentar sua biodegradabilidade, resultando em uma maior taxa de produção de biogás e rendimento durante a AD (HOSSEINI KOUAIE et al., 2019; MILLATI et al., 2020; SOLTANIAN et al., 2020).

A degradação da celulose, maior polissacarídeo constituinte do okara, se dá pela ação combinada de três tipos de enzimas:  $\beta$ -1,4-endoglucanases (EGL), exoglucanases/celobiohidrolases (CBH) e  $\beta$ -glucosidase (BGL). As endoglucanases clivam internamente as cadeias de celulose principalmente da região amorfa, liberando unidades para serem degradadas por CBHs e/ou BGLs. As celobiohidrolases clivam unidades de celbiose (dissacarídeo derivado de celulose) do final das cadeias de polissacarídeos. Finalmente, as  $\beta$ -glucosidases hidrolisam a celbiose em glicose, a fonte de carbono monomérica prontamente metabolizável (DE SOUZA, 2013). A Figura 4.7 apresenta uma representação esquemática da degradação da celulose.

Figura 4.7- Degradação da celulose



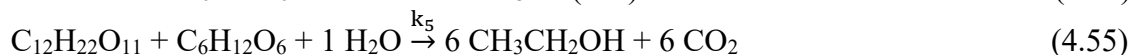
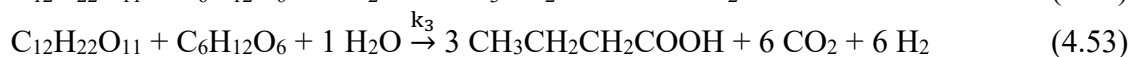
Legenda: Adaptado de: de Souza, (2013).

*Clostridium* pertence a um grupo de bactérias celulolíticas que decompõe a celulose em condições anaeróbias. Elas produzem complexos multienzimáticos e são bons produtores da enzima celulase. Outros grupos celulolíticos incluem *Cellulomonas*, *Bacillus*, *Thermomonospora*, *Ruminococcus*, *Bacteriodes*, *Erwinia*, *Acetovibrio* e *Microbispora* (CHUKWUMA et al., 2021).

Assim, as cinco reações iniciais do coprocessamento do melão de soja e do okara constam da hidrólise e acidogênese (Equações 4.51 a 4.55) da sacarose e glicose, as quais são convertidas em ácido acético (HAc), ácido propiônico (HPr), ácido butírico (HBu) e ácido láctico (HLa), bem como em etanol (EtOH). As reações da acetogênese e da metanogênese podem ser encontradas nas Equações de 4.28 a 4.33.

Equações da estequiometria das reações bioquímicas da rota metabólica admitidas no modelo cinético para o coprocessamento:

Hidrólise e Acidogênese:



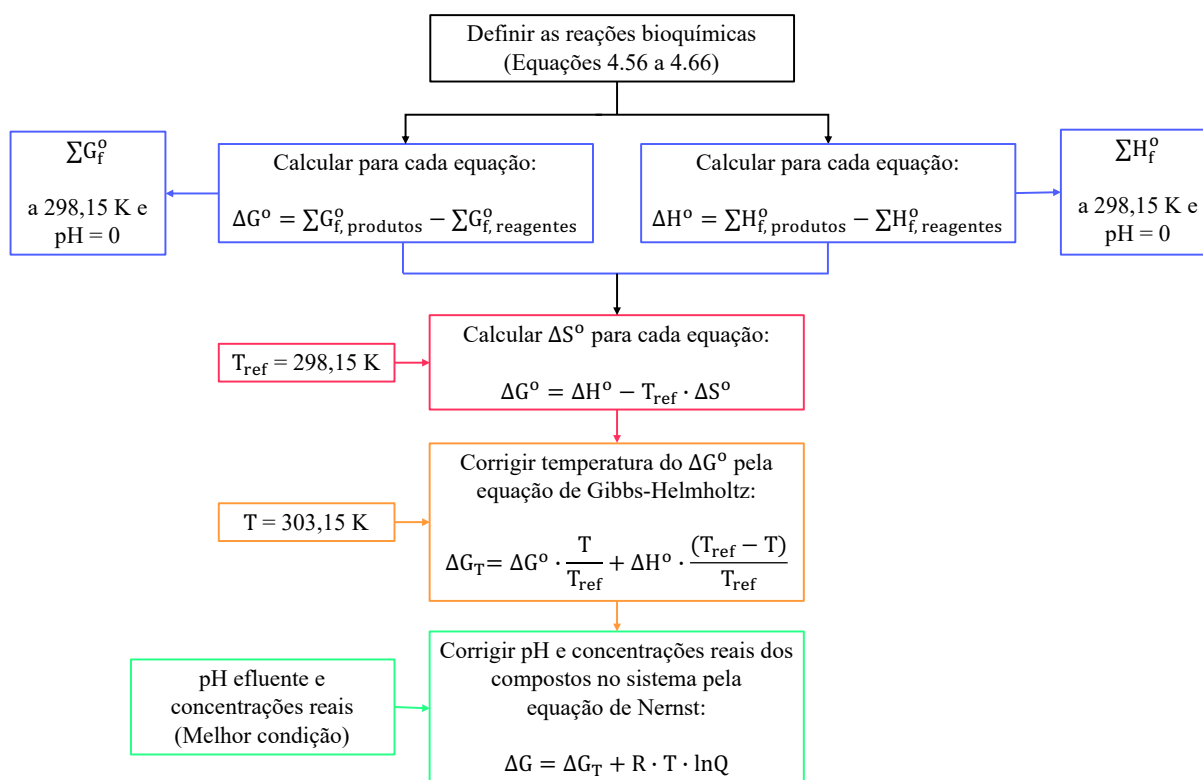
O procedimento para obtenção dos parâmetros cinéticos do ensaio do coprocessamento é análogo ao descrito na monodigestão.

#### 4.6 ANÁLISE TERMODINÂMICA

A fim de analisar a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) nas condições de operação do reator, e portanto, verificar se as reações bioquímicas do sistema são termodinamicamente favoráveis, utilizou-se o procedimento descrito na Figura 4.8, o qual teve como base os trabalhos feitos por Dolfing (2015) e Lovato et al. (2021). Os  $\Delta G$  calculados para as concentrações ao longo do perfil de operação do reator tiveram como base a melhor condição experimental apresentada pelo sistema. As reações bioquímicas em sua forma dissociada são apresentadas pelas Equações (4.56 a 4.66).

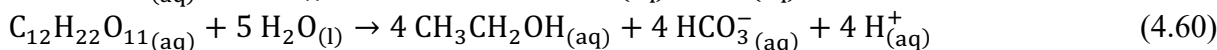
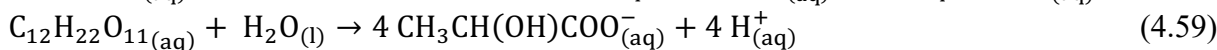
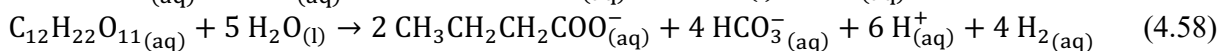
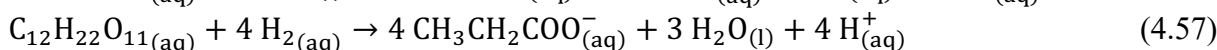
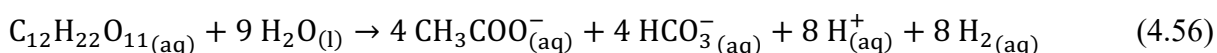
As energias livres padrão de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) das reações bioquímicas foram calculadas a partir das energias livres padrão de formação de Gibbs ( $G_f^\circ$ ) dos reagentes e dos produtos a uma temperatura ( $T_{ref}$ ) de 298,15 K (25 °C) e pH = 0. As entalpias padrão ( $\Delta H^\circ$ ) das reações bioquímicas foram calculadas a partir das entalpias padrão de formação ( $H_f^\circ$ ) dos reagentes e dos produtos. A Tabela 4.4 apresenta os valores de  $G_f^\circ$  e  $H_f^\circ$  dos compostos envolvidos no processo, segundo Alberty (1998), Atkins e de Paula (2006), e Hackmann, Diese e Firkins (2013).

Figura 4.8- Fluxograma do cálculo da energia livre de Gibbs nas condições de operação do reator

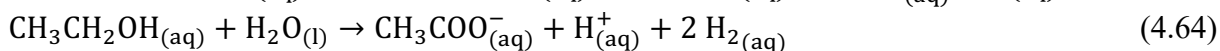
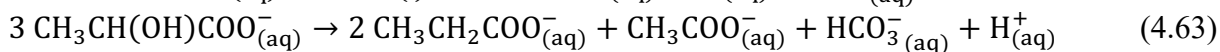
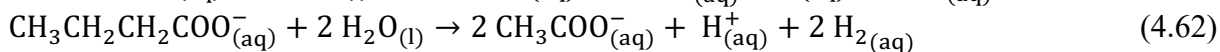
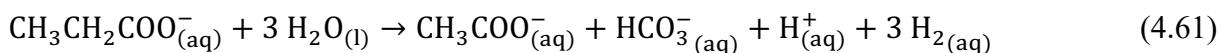


Equações da estequiometria das reações bioquímicas em sua forma dissociada da rota metabólica admitida na análise termodinâmica:

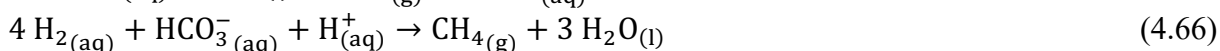
Hidrólise e Acidogênese:



Acetogênese:



Metanogênese:



O metano foi considerado um gás, a água um composto líquido, e todos os outros compostos foram considerados dissolvidos. Desse modo, utilizando os valores de  $\Delta G^\circ$  e o  $\Delta H^\circ$  obtidos, foi possível calcular a variação de entropia padrão de cada reação ( $\Delta S^\circ$ ).

A energia livre de Gibbs padrão foi calculada corrigindo, primeiramente, a temperatura (T) do  $\Delta G^\circ$  de acordo com a equação de Gibbs-Helmholtz, resultando em  $\Delta G_T$  (T = 303,15 K = 30 °C). Vale ressaltar que a capacidade térmica das reações e, conseqüentemente, o  $\Delta H^\circ$  foram considerados praticamente independentes da temperatura dentro da faixa de 0 a 100 °C (CONRAD; WETTER, 1990). Em seguida, o pH e as concentrações reais dos compostos no sistema referentes à melhor condição experimental obtida foram corrigidos pela equação de Nernst, na qual R é a constante dos gases ideais (8,3145 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) e Q é o quociente da reação.

Tabela 4.4- Energias livres de Gibbs e entalpias padrão de formação dos compostos

Compostos	Fórmula química	G <sup>o</sup> <sub>f</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	H <sup>o</sup> <sub>f</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Sacarose (aq)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	-1564,70	-2199,87
Água (l)	H <sub>2</sub> O	-237,19	-285,83
Hidrogênio (aq)	H <sub>2</sub>	17,60	-4,20
Bicarbonato (aq)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-586,77	-691,99
Próton (aq)	H <sup>+</sup>	0,00	0,00
Acetato (aq)	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-369,31	-486,01
Propionato (aq)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	-363,09	-513,08
Butirato (aq)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	-354,18	-538,19
Lactato (aq)	CH <sub>3</sub> CH(OH)COO <sup>-</sup>	-516,72	-686,64
Etanol (aq)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-181,64	-288,30
Metano (g)	CH <sub>4</sub>	-50,72	-74,81

A concentração do íon bicarbonato foi considerada igual a concentração de alcalinidade total do sistema referente à melhor condição do reator obtida. A concentração de sacarose foi obtida pelo perfil de carboidratos. As concentrações de acetato, propionato, butirato, lactato e etanol foram obtidas pelo perfil de ácidos intermediários. A concentração do íon  $H^+$  foi calculada pelo pH do efluente. A concentração de hidrogênio foi considerada igual a concentração calculada pelo modelo cinético, pois se considerou o hidrogênio na fase aquosa. A concentração de metano na fase líquida foi calculada pela lei de Henry, uma vez que se considerou o metano na fase gasosa, utilizando a pressão parcial desse gás e a constante de Henry para o metano referente à temperatura de 30 °C ( $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ).

#### 4.7 INDICADORES DE DESEMPENHO

As eficiências de remoção de matéria orgânica não filtrada como DQO ( $\epsilon_{ST}$ ) e carboidratos ( $\epsilon_{CT}$ ) no sistema foram calculadas pelas Equações (4.67) e (4.68), nas quais  $C_{SAFL}$  e  $C_{CAFL}$  são as respectivas concentrações no afluente e  $C_{ST}$  e  $C_{CT}$  são as respectivas concentrações no efluente.

$$\epsilon_{ST} (\%) = \frac{C_{SAFL} - C_{ST}}{C_{SAFL}} \times 100 \quad (4.67) \quad \epsilon_{CT} (\%) = \frac{C_{CAFL} - C_{CT}}{C_{CAFL}} \times 100 \quad (4.68)$$

As eficiências de remoção de matéria orgânica filtrada nas formas de DQO ( $\epsilon_{SF}$ ) e de carboidratos ( $\epsilon_{CF}$ ) foram calculadas pelas Equações (4.69) e (4.70), nas quais  $C_{SF}$  e  $C_{CF}$  são as concentrações de matéria orgânica e carboidratos filtradas no efluente, respectivamente.

$$\epsilon_{SF} (\%) = \frac{C_{SAFL} - C_{SF}}{C_{SAFL}} \times 100 \quad (4.69) \quad \epsilon_{CF} (\%) = \frac{C_{CAFL} - C_{CF}}{C_{CAFL}} \times 100 \quad (4.70)$$

A disponibilidade de substrato para os microrganismos pode ser avaliada pela carga orgânica volumétrica aplicada ( $COVA_S$  e  $COVA_C$ ), definida como sendo a quantidade de matéria orgânica e carboidratos aplicada ao reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator ( $\text{gDQO.L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  ou  $\text{gCarboidrato.L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ), foram calculadas pelas Equações (4.71) e (4.72), nas quais  $V_A$  é o volume de água residuária alimentada no ciclo,  $N$  é o número de ciclos



por dia,  $C_{SAFL}$  e  $C_{CAFL}$  são as concentrações de matéria orgânica e carboidratos no afluente, e  $V_R$  é o volume de água residuária no reator.

$$COVA_S = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{SAFL}}{V_R} \quad (4.71) \quad COVA_C = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{CAFL}}{V_R} \quad (4.72)$$

As cargas orgânicas específicas aplicadas ( $COEA_S$  e  $COEA_C$ ), definidas como sendo as quantidades de matéria orgânica e carboidratos aplicadas ao reator por unidade de tempo e por massa de sólidos voláteis totais no reator ( $gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$  ou  $gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$ ), foram calculadas pelas Equações (4.73) e (4.74), na qual  $M_{SVT}$  é a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator.

$$COEA_S = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{SAFL}}{M_{SVT}} \quad (4.73) \quad COEA_C = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{CAFL}}{M_{SVT}} \quad (4.74)$$

As cargas orgânicas volumétricas removidas ( $COVR_{SF}$  e  $COVR_{CF}$ ) para amostras filtradas, definidas como sendo as quantidades de matéria orgânica e carboidratos removidas pelo reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator ( $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$  ou  $gCarboidrato.L^{-1}.d^{-1}$ ), foram calculadas pelas Equações (4.75) e (4.76).

$$COVR_{SF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{SAFL} - C_{SF})}{V_R} \quad (4.75) \quad COVR_{CF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{CAFL} - C_{CF})}{V_R} \quad (4.76)$$

As cargas orgânicas específicas removidas ( $COER_{SF}$  e  $COER_{CF}$ ) para amostras filtradas, definidas como sendo as quantidades de matéria orgânica e carboidratos removidas pelo reator por unidade de tempo e por massa de sólidos voláteis totais no reator ( $gDQO.gSVT^{-1}.d^{-1}$  ou  $gCarboidrato.gSVT^{-1}.d^{-1}$ ), foram calculadas pelas Equações (4.77) e (4.78).

$$COER_{SF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{SAFL} - C_{SF})}{M_{SVT}} \quad (4.77) \quad COER_{CF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{CAFL} - C_{CF})}{M_{SVT}} \quad (4.78)$$

A produtividade molar volumétrica ( $PrM$ ), definida pela quantidade de metano ( $CH_4$ ) produzida por unidade de tempo e por volume de meio líquido no reator ( $molCH_4.m^{-3}.d^{-1}$ ), foi calculada pela Equação (4.79), na qual  $n_{CH_4}$  é a quantidade molar de metano produzida por dia.

A produtividade molar específica (PrME), definida pela quantidade de metano ( $\text{CH}_4$ ) produzida por unidade de tempo e por massa de sólidos voláteis totais no interior do reator ( $\text{molCH}_4.\text{kgSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ), foi calculada pela Equação (4.80).

$$\text{PrM} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{V_R} \quad (4.79) \quad \text{PrME} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{M_{\text{SVT}}} \quad (4.80)$$

O rendimento molar entre metano produzido e matéria orgânica (massa) aplicada na forma de DQO (RMCA), definido pela quantidade de metano ( $\text{CH}_4$ ) produzida (em mol) pela quantidade de matéria orgânica aplicada ( $\text{molCH}_4.\text{kgDQO}^{-1}$ ), foi calculado pela Equação (4.81).

O rendimento entre metano produzido (molar) e matéria orgânica (massa) removida (RMCR), definido pela quantidade de metano produzida pela quantidade de matéria orgânica removida ( $\text{molCH}_4.\text{kgDQO}^{-1}$ ), foi calculado pela Equação (4.82).

$$\text{RMCA}_{\text{MO,CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{N \cdot V_A \cdot C_{\text{SAFL}}} \quad (4.81) \quad \text{RMCR}_{\text{MO,CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{N \cdot V_A \cdot (C_{\text{SAFL}} - C_{\text{SF}})} \quad (4.82)$$

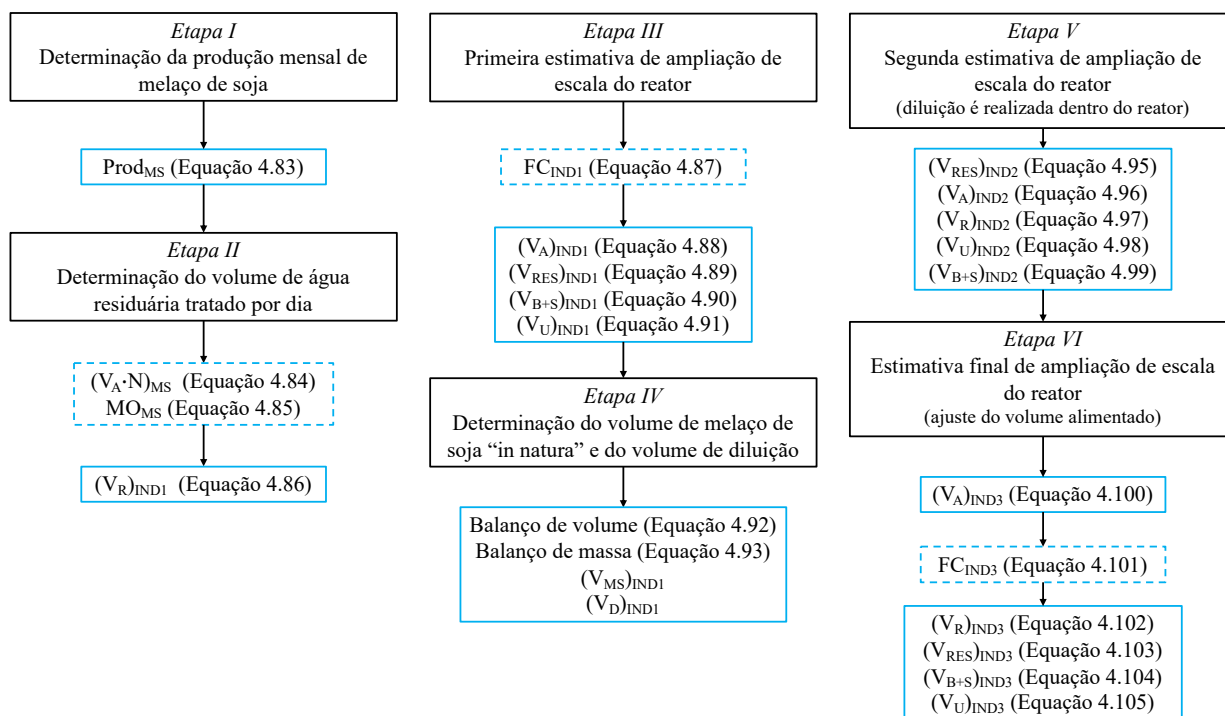
#### 4.8 ESTIMATIVA DE AMPLIAÇÃO DE ESCALA

A fim de estimar a energia gerada a partir da melhor condição de operação obtida pelo sistema, foi realizada uma aproximação do reator para escala industrial. Como dado base para a aproximação, foi considerado o valor da produção de melação de soja ( $\text{Prod}_{\text{MS}}$ ) de uma indústria brasileira de grande porte ( $300 \text{ ton}.\text{d}^{-1}$ ). Além disso, foi considerado que aproximadamente 72 % do melação produzido pela referida indústria são destinados à produção de biogás. Esse valor foi determinado por: (i) segundo Siqueira et al. (2008), 18,39 kg de etanol são produzidos a partir de 190,8 kg de melação de soja. Considerando uma densidade para o etanol de  $789 \text{ kg}.\text{m}^{-3}$ , tem-se um volume equivalente a 23,31 L de etanol produzidos; e (ii) a referida indústria utilizou 3.695.748 L de etanol no ano de 2020 (SELECTA, 2020). Assim, a quantidade de melação de soja necessária para suprir a demanda de etanol é igual a 30.251 toneladas por ano. Sabendo-se que a indústria produz 109.500 toneladas por ano de melação, o melação necessário para ser utilizado na produção de etanol corresponde a 28 %, aproximadamente. Dessa forma, o restante, 72 % serão destinados à produção de biogás.

A Figura 4.9 apresenta um fluxograma que indica as etapas e equações necessárias para

estimar o volume do reator metanogênico em escala industrial. As etapas foram baseadas no trabalho de Lovato et al. (2020).

Figura 4.9- Fluxograma do procedimento de ampliação de escala de um reator metanogênico



Na *Etapa I* foi determinada a produção diária de meloço de soja ( $Prod_{MS}$ ), conforme mostrado na Equação (4.83) (SELECTA, 2020).

$$Prod_{MS} = 300 \frac{\text{ton}}{\text{dia}} \cdot 72\% \quad (4.83)$$

Na *Etapa II* foi realizado o cálculo do volume total de meio líquido tratado por dia. Primeiramente, o volume total de meloço de soja tratado por dia  $(V_A \cdot N)_{MS}$  foi calculado pela Equação (4.84). A matéria orgânica relacionada ao meloço ( $MO_{MS}$ ) tratada por dia foi calculada pela Equação (4.85), na qual  $(C_{MS})$  representa a concentração de matéria orgânica “*in natura*” relacionada ao meloço de soja na forma de DQO de 1310 gDQO.L<sup>-1</sup>.

$$(V_A \cdot N)_{MS} = \frac{Prod_{MS}}{\rho_{MS}} \quad (4.84)$$

$$MO_{MS} = (V_A \cdot N)_{MS} \cdot C_{MS} \quad (4.85)$$

Em seguida, foi realizado o cálculo do volume total de meio líquido,  $(V_R)_{IND1}$ , em um reator industrial, utilizando os valores de volume da água residuária industrial alimentado por dia  $(V_A \cdot N)_{IND-MS}$ , o qual é igual ao volume de melação de soja tratado por dia  $((V_A \cdot N)_{MS})$ , e os valores obtidos em laboratório: da carga orgânica volumétrica removida  $(COVR_{SF})$ , da concentração afluente  $(C_{SAFL})$ , da concentração efluente  $(C_{SF})$ , do número de ciclos por dia  $(N)$  e do tempo de ciclo  $(t_c)$  (Equação 4.86). Portanto, os valores de  $COVR_{SF}$ ,  $C_{SAFL}$ ,  $C_{SF}$ ,  $N$  e  $t_c$  do reator industrial foram os mesmos do reator em escala laboratorial.

$$(V_R)_{IND1} = \frac{(V_A \cdot N)_{IND-MS} \cdot (C_{SAFL} - C_{SF})}{COVR_{SF}} \quad (4.86)$$

Na *Etapa III* foi realizada a primeira estimativa de aumento de escala parcial do reator. Para efetuar o cálculo do volume alimentado por ciclo  $(V_A)_{IND1}$ , do volume residual  $(V_{RES})_{IND1}$ , do volume útil  $(V_U)_{IND1}$  e do volume de biomassa + suporte inerte  $(V_{B+S})_{IND1}$  do reator industrial, foi necessário utilizar um fator de conversão  $(FC_{IND1})$  (Equação 4.87) entre o volume total estimado de meio líquido tratado do reator em escala industrial  $(V_R)_{IND1}$ , e o volume total de meio líquido do reator em escala laboratorial  $(V_R)_L$ .

$$FC_{IND1} = \frac{(V_R)_{IND1}}{(V_R)_L} \quad (4.87)$$

Na sequência, foram calculados os volumes estimados do reator em escala industrial  $(V_A)_{IND1}$ ,  $(V_{RES})_{IND1}$ ,  $(V_{B+S})_{IND1}$  e  $(V_U)_{IND1}$  (Equações 4.87 a 4.91), nos quais  $(V_A)_L$ ,  $(V_{RES})_L$ ,  $(V_{B+S})_L$  e  $(V_U)_L$  são apresentados no item 5.7 para o reator em escala laboratorial.

$$(V_A)_{IND1} = FC_{IND1} \cdot (V_A)_L \quad (4.88)$$

$$(V_{RES})_{IND1} = FC_{IND1} \cdot (V_{RES})_L \quad (4.89)$$

$$(V_{B+S})_{IND1} = FC_{IND1} \cdot (V_{B+S})_L \quad (4.90)$$

$$(V_U)_{IND1} = FC_{IND1} \cdot (V_U)_L \quad (4.91)$$

Na *Etapa IV* foi determinado o volume de melação de soja “*in natura*”  $(V_{MS})_{IND1}$  e o volume de diluição  $(V_D)_{IND1}$  alimentados ao reator em escala industrial estimado na *Etapa III*. A

determinação destes volumes é necessária uma vez que, na *Etapa III*, fez-se a consideração de que a água residuária “in natura” foi diluída antes de ser alimentada ao reator.

A fim de calcular esses volumes, foi necessário realizar um balanço de volume e um balanço de massa, conforme apresentado nas Equações (4.92 e 4.93), respectivamente. Ressalta-se que  $C_{SF}$  é a concentração do efluente do reator operado em escala laboratorial (item 5.7).

$$(V_A)_{IND1} = (V_{MS})_{IND1} + (V_D)_{IND1} \quad (4.92)$$

$$(V_A)_{IND1} \cdot C_{SAFL} = (V_{MS})_{IND1} \cdot C_{MS} + (V_D)_{IND1} \cdot C_{SF} \quad (4.93)$$

De forma a facilitar o entendimento do cálculo do volume de diluição do melaço de soja, foi necessário isolar  $(V_D)_{IND1}$  substituindo a Equação (4.92) em (4.93), obtendo-se a Equação (4.94).

$$(V_{MS})_{IND1} = (V_A)_{IND1} \cdot \frac{(C_{SF} - C_{SAFL})}{(C_{SF} - C_{MS})} \quad (4.94)$$

Na *Etapa V* foi considerado que a diluição é realizada no interior do reator em escala industrial. Portanto, o volume residual da *Etapa V*,  $(V_{RES})_{IND2}$ , pôde ser calculado pela soma do volume residual da *Etapa III*,  $(V_{RES})_{IND1}$ , e do volume de diluição da *Etapa IV*,  $(V_D)_{IND1}$  (Equação 4.95).

$$(V_{RES})_{IND2} = (V_{RES})_{IND1} + (V_D)_{IND1} \quad (4.95)$$

Além disso, considerou-se que o volume alimentado ao reator nessa etapa,  $(V_A)_{IND2}$ , é igual ao volume de melaço já diluído, calculados na *Etapa IV*, conforme mostra a Equação (4.96).

$$(V_A)_{IND2} = (V_{MS})_{IND1} \quad (4.96)$$

As Equações (4.97) a (4.99) apresentam, respectivamente, a determinação do volume total de meio líquido,  $(V_R)_{IND2}$ , do volume útil do reator,  $(V_U)_{IND2}$ , e do volume de biomassa e suporte inerte,  $(V_{B+S})_{IND2}$ , na segunda estimativa de aumento de escala do reator.

$$(V_R)_{IND2} = (V_{RES})_{IND2} + (V_A)_{IND2} \quad (4.97)$$

$$(V_U)_{IND2} = (V_U)_{IND1} \quad (4.98)$$

$$(V_{B+S})_{IND2} = (V_{B+S})_{IND1} \quad (4.99)$$

Na *Etapa VI* foi necessário considerar que o volume alimentado ao reator industrial  $(V_A)_{IND3}$  é o mesmo que o volume alimentado por ciclo calculado na *Etapa III*, conforme apresentado na Equação (4.100).

$$(V_A)_{IND3} = (V_A)_{IND1} \quad (4.100)$$

Isso se deve ao fato de que em função dos ajustes realizados nas etapas anteriores, o volume alimentado por ciclo no reator industrial na *Etapa V*,  $(V_A)_{IND2}$ , se tornou menor do que o volume de água residuária “*in natura*” a ser tratado por dia em um reator em escala industrial, o que não condiz com a realidade,  $(V_A \cdot N)_{IND-MS}$ .

Um novo fator de conversão  $(FC_{IND3})$  entre o volume alimentado em um reator industrial nessa etapa,  $(V_A)_{IND3}$ , e o volume alimentado ao reator industrial da etapa anterior,  $(V_A)_{IND2}$ , foi estabelecido de acordo com a Equação (4.101).

$$FC_{IND3} = \frac{(V_A)_{IND3}}{(V_A)_{IND2}} \quad (4.101)$$

Na sequência, foram calculados os volumes total de meio líquido  $(V_R)_{IND3}$ , residual  $(V_{RES})_{IND3}$ , biomassa e suporte  $(V_{B+S})_{IND3}$ , e o útil  $(V_U)_{IND3}$  finais do reator operado em escala industrial (Equações 4.102 a 4.105).

$$(V_R)_{IND3} = FC_{IND3} \cdot (V_R)_{IND2} \quad (4.102)$$

$$(V_{RES})_{IND3} = FC_{IND3} \cdot (V_{RES})_{IND2} \quad (4.103)$$

$$(V_{B+S})_{IND3} = FC_{IND3} \cdot (V_{B+S})_{IND2} \quad (4.104)$$

$$(V_U)_{IND3} = FC_{IND3} \cdot (V_U)_{IND2} \quad (4.105)$$

#### 4.9 ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE ENERGIA

O procedimento para estimativa do potencial de produção de metano foi realizado conforme metodologia descrita por Albanez et al. (2016b), utilizando informações de uma indústria brasileira de produção de melaço de soja.

Para estimar a energia produzida pelo reator em escala industrial, tanto a produção de biogás (metano) quanto a energia potencial liberada pela combustão do metano foram utilizadas como parâmetros de projeto. Esta estimativa consiste em calcular a potência gerada (potência produzida pela geração de metano –  $Pot_M$ ) a partir da produção molar de metano diária ( $Prod_M$ ) e da entalpia de combustão do metano ( $\Delta H_{C-M}$ ). Para calcular o quanto de energia elétrica ( $E_M$ ) o sistema gera, basta multiplicar a potência pelo fator de conversão da turbina em energia ( $\eta_T$ ) (Equações 4.106 a 4.108). Foi considerado que a entalpia de combustão do metano é de  $802,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PERRY; GREEN, 1997).

Para calcular a produção diária de metano ( $Prod_M$ ), foi necessário utilizar o volume total de meio líquido obtido na estimativa do aumento de escala para o reator industrial ( $(V_R)_{IND3}$ ), a carga orgânica volumétrica removida ( $COVR_{SF}$ ) e o rendimento molar por carga orgânica removida ( $RMCR_{S,M}$ ), ambos relacionados ao reator operado em escala laboratorial (item 5.7).

$$Prod_M = COVR_{SF} \cdot (V_R)_{IND3} \cdot RMCR_{S,M} \quad (4.106)$$

$$Pot_M = Prod_M \cdot \Delta H_{C-M} \cdot \left( \frac{1d}{24 \text{ h} \cdot 3600s} \right) \quad (4.107)$$

$$E_M = Pot_M \cdot \eta_T \cdot 720 \frac{h}{\text{mês}} \quad (4.108)$$

#### 4.10 ANÁLISE ECONÔMICA SIMPLIFICADA

Visando avaliar economicamente o sistema de digestão anaeróbia do melaço de soja para produção de metano, foram calculadas as estimativas do capital total investido e os potenciais retornos considerando: (i) economia ao empregar o metano ao invés do diesel e gás liquefeito de petróleo (GLP) em caldeiras para produção de vapor; e (ii) utilização do excedente de metano para geração de energia elétrica, adotando-se uma eficiência de turbina ( $\eta_T$ ) de 40 % (PÖSCHL; WARD; OWENDE, 2010).

Para o cálculo do capital total investido ( $C_T$ ) (Equação 4.109), o qual é a soma do capital fixo ( $C_F$ ) e do capital de giro ( $C_G$ ), foram obtidos alguns parâmetros dos equipamentos mais custosos, sendo estes os biorreatores, as bombas e os tanques de armazenamento. Este foi baseado no método de Yamamoto, Takeshita e Kaminski (2012). O capital fixo corresponde ao investimento requerido para implementar o sistema de tratamento (custo direto -  $C_{DT}$  e indireto -  $C_{IND}$  da planta), e o capital de giro refere-se ao custo para manter a unidade em operação.

$$C_T = C_F + C_G \quad (4.109)$$

Para o cálculo do  $C_F$  considerou-se os valores de volume de bombas ( $V_{bomba}$ ) e de tanques ( $V_{tanque}$ ), sendo determinados pelas Equações (4.110 e 4.111). O trabalho de Fuess et al. (2017) foi utilizado para estimar os volumes dos tanques e bombas utilizados em escala industrial, por meio da proporção entre o volume do reator calculado no item 4.5.4,  $(V_R)_{IND3}$ , e o exposto no respectivo artigo,  $(V_{reator,art})$ . Além disso, foram utilizados os volumes de bomba ( $V_{bomba,art}$ ) e de tanque ( $V_{tanque,art}$ ) também encontrados no trabalho de referência.

$$V_{bomba} = \left( \frac{(V_R)_{IND3}}{V_{reator,art}} \right) \cdot V_{bomba,art} \quad (4.110)$$

$$V_{tanque} = \left( \frac{(V_R)_{IND3}}{V_{reator,art}} \right) \cdot V_{tanque,art} \quad (4.111)$$

Os custos dos equipamentos foram obtidos pelas Equações (4.112 a 4.114). Utilizaram-se os volumes determinados anteriormente,  $(V_R)_{IND3}$ ,  $V_{bomba}$  e  $V_{tanque}$ ; os valores de mercado, em reais, dos biorreatores ( $VM_{reator}$ ), das bombas ( $VM_{bombas}$ ) e dos tanques ( $VM_{tanques}$ ); e o número de biorreatores ( $N_{reatores}$ ), bombas ( $N_{bombas}$ ) e tanques ( $N_{tanques}$ ).

$$\text{Custo dos reatores} = (V_R)_{IND3} \cdot VM_{reator} \cdot N_{reatores} \quad (4.112)$$

$$\text{Custo das bombas} = V_{bomba} \cdot VM_{bomba} \cdot N_{bombas} \quad (4.113)$$

$$\text{Custo dos tanques} = V_{tanque} \cdot VM_{tanque} \cdot N_{tanques} \quad (4.114)$$

A Tabela 4.5 apresenta detalhes dos custos dos equipamentos utilizados para a implementação da unidade industrial no tratamento de melão de soja.



Tabela 4.5- Custos dos equipamentos utilizados

Equipamentos	Capacidade	Custo (USD.unid <sup>-1</sup> )	Custo (R\$.unid <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>
Bomba	63,94 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	2234,48	12.513,10
Tanque	1051,25 m <sup>3</sup>	355.322,50	1.989.806,00
Equipamentos	Capacidade	Custo (USD.m <sup>-3</sup> )	Custo (R\$.m <sup>-3</sup> )
Reator	30,00 m <sup>3</sup>	-	1.148,33

Fonte: Adaptado de Fuess et al. (2017) e Castro, Trambaioli e Teixeira (2020).

Foi calculado a soma total com equipamentos ( $E_C$ ), como representado na Equação (4.115). Vale ressaltar que os custos dos equipamentos necessários para uma termoeletrica não foram contabilizados, uma vez que a unidade industrial considerada no estudo (item 4.5.4) já possui instalação apropriada para geração de energia elétrica.

$$E_C = \text{Custo dos reatores} + \text{Custo das bombas} + \text{Custo dos tanques} \quad (4.115)$$

Além disso, foram considerados os custos com instalação; instrumentação e controle; tubulação e válvulas; eletricidade; e engenheiros/operadores. Para o cálculo da estimativa real do capital total investido do projeto, utilizou-se o Método do Fator Global de Lang ( $F_L$ ). Esta metodologia foi desenvolvida por Lang (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2015) e sistematizado por Peters e Timmerhaus (1991) e resulta em fatores proporcionais, os quais multiplicados pelo custo total dos equipamentos de grande porte, resultam no capital total investido (Tabela 4.6). Para essa análise foi considerado que o capital de giro, as taxas e as contingências estão distribuídos com os custos de toda a unidade industrial (Yamamoto, Takeshita e Kaminski, 2012). Vale salientar que, no método de Lang, não são considerados os custos com suporte inerte, alcalinizantes e *royalties*. Ademais, o método apresenta erros de aproximadamente 35 %, sendo que a precisão aumenta à medida que os equipamentos são mais bem detalhados.

<sup>2</sup> Para o cálculo dos custos em reais, considerou-se que 1,00 dólar equivale a 5,60 reais.

Tabela 4.6- Fator de Lang

<b>Custo Direto da Planta (<math>C_{DT}</math>) R\$</b>	
Custo dos Equipamentos	$E_C$
Instalação	$47 \% \cdot E_C$
Instrumentação e Controle (Considera Instalação)	$36 \% \cdot E_C$
Tubulação e Válvulas (Considera Instalação)	$68 \% \cdot E_C$
Eletricidade (Considera Instalação)	$11 \% \cdot E_C$
<b>Custo Indireto da Planta (<math>C_{IND}</math>) R\$</b>	
Engenharia	$33 \% \cdot E_C$

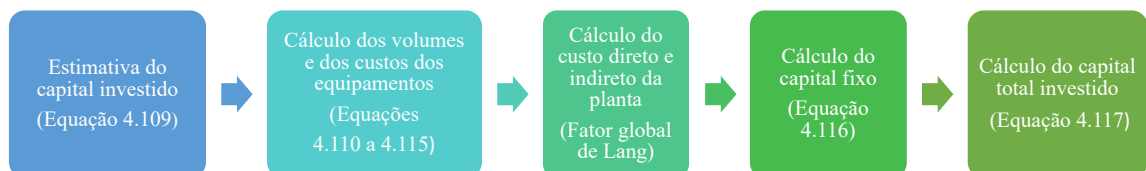
Desta forma, o capital fixo foi obtido pela Equação (4.116), seguindo a metodologia do fator de Lang. Por fim, o capital investido foi calculado pela Equação (4.117).

$$C_F = C_{DT} + C_{IND} \quad (4.116)$$

$$\text{Capital}_{\text{investido}} = C_F + C_G \quad (4.117)$$

A Figura 4.10 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada para o cálculo do investimento inicial.

Figura 4.10- Fluxograma do procedimento de cálculo do capital investido



O retorno de capital foi calculado pelas Equações (4.118 a 4.122), em que  $S_F$  representa a economia total com a substituição do diesel e do GLP pelo metano produzido,  $S_D$  a economia com a substituição do diesel e  $S_{GLP}$  a economia com a substituição do GLP,  $F_D$  a vazão de diesel consumida pela indústria,  $F_{GLP}$  a vazão de GLP consumida pela indústria,  $V_{EN}$  representa o valor da venda de energia elétrica,  $E_{CH_4}$  a energia produzida pelo metano e  $T_{EN}$  valor da tarifa média de energia elétrica, no ano de 2020, da região Sudeste igual a  $518,99 \text{ R}\$.MWh^{-1}$  (EPE, 2021) e  $C_{OM}$  custo de operação e manutenção, o qual é igual a 1 % do faturamento.

$$S_F = S_D + S_{GLP} \quad (4.118)$$

$$S_D = F_D \cdot P_D \quad (4.119)$$

$$F_D = \frac{Pot_M}{\Delta H_{diesel}} \cdot 2,59 \times 10^6 \quad (4.120)$$

$$S_{GLP} = F_{GLP} \cdot P_{GLP} \quad (4.121)$$

$$F_{LPG} = \frac{Pot_M}{\Delta H_{LPG}} \cdot 2,59 \times 10^6 \quad (4.122)$$

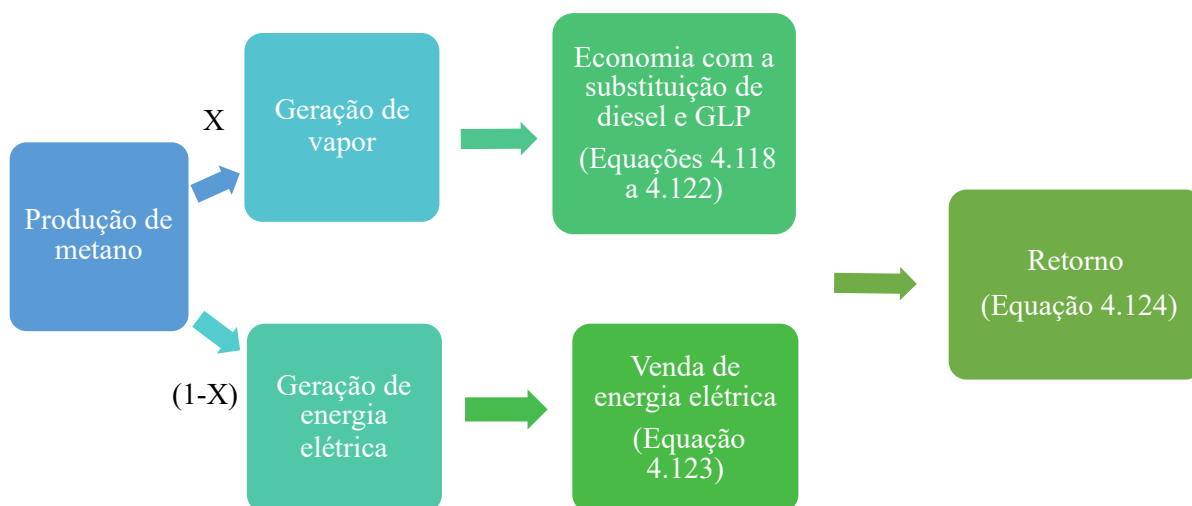
$$V_{EN} = E_M \cdot T_{EN} \quad (4.123)$$

$$\text{Retorno} = S_F + V_{EN} - C_{OM} \quad (4.124)$$

Foram considerados também o valor de venda do diesel ( $P_D$ ) e do GLP ( $P_{GLP}$ ) na mesma região de 1369,20 R\$.m<sup>-3</sup> e 2061,90 R\$.ton<sup>-1</sup>, e o poder calorífico inferior do diesel e do GLP de 3,55.10<sup>7</sup> e 2,57.10<sup>7</sup> kJ.m<sup>-3</sup>, respectivamente (PETROBRÁS, 2021). Vale ressaltar que a depreciação e as despesas administrativas não foram consideradas. Além disso, não foi realizada uma análise tributária.

A Figura 4.11 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada para cálculo do retorno financeiro.

Figura 4.11- Fluxograma do procedimento do cálculo do retorno financeiro



Legenda: X = Fração de metano direcionada para geração de vapor; (1-X) = Fração de metano direcionada para geração de energia elétrica.

#### 4.11 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 ( $20 \text{ L.h}^{-1}$  – velocidade de recirculação de  $0,2 \text{ cm.s}^{-1}$ ) foi ligada. No final do ciclo, a recirculação foi desligada e foi descarregado 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 (batelada ou batelada alimentada) implementada, além da recirculação da fase líquida. 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.

Por se tratar de um reator descontínuo, não se pode dizer que o mesmo consegue atingir o regime permanente, e sim, a estabilidade. Logo, uma vez atingida a estabilidade nas condições experimentais, ou seja, as variáveis monitoradas apresentarem valores aproximadamente constantes (variação menor que 10 % em relação à média), 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 carboidratos, de ácidos voláteis totais e alcalinidade à bicarbonato, de metabólitos intermediários (ácidos voláteis e álcoois), de biogás (composição e produção), além do pH. Desta forma, foi possível obter uma melhor compreensão das rotas metabólicas ao longo de um ciclo. As amostras retiradas para obtenção 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, menos de 10 % do volume de meio reacional do sistema.

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.

#### **4.12 PROCEDIMENTO DE ESTUDO**

O AnSBBR foi operado conforme as condições da Tabela 4.7, nas quais a água residuária foi composta, inicialmente, por melaço de soja. Na Condição 1, o AnSBBR foi operado em batelada (B) com concentração afluente de  $3,75 \text{ gDQO.L}^{-1}$ , tempo de ciclo fixo de 6 h (360 min) e tempo de alimentação de 10 min a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na Condição 2, foi realizado o ensaio com a mesma concentração afluente, tempo de ciclo e temperatura, alterando-se apenas a estratégia de

alimentação para batelada alimentada (BA), com tempo de enchimento de 120 min. Nas Condições 3 e 4, foi alterado o tempo de enchimento da BA para 180 e 240 min, respectivamente a 30 °C, mantendo-se o tempo de ciclo e a concentração afluente. Nos ensaios subsequentes, foi realizado o aumento da carga orgânica volumétrica aplicada até atingir o limite operacional do sistema, mediante o aumento da concentração afluente e com base no melhor resultado obtido nas etapas de otimização da estratégia de alimentação anteriores. Nas Condições 8 e 9, foi alterada a temperatura do biorreator para 35 e para 25 °C com carga aplicada em 15 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Vale ressaltar que o estudo da variação da temperatura dentro de uma mesma faixa tem por objetivo avaliar se, principalmente, a produção de biogás, e consequentemente de metano, é afetada, cogitando uma possível ampliação de escala desse sistema (ANDERSSON; HELANDER-CLAESSON; OLSSON, 2020). Por fim, na última condição, foi acrescentado o cosubstrato okara (20 % em base mássica) à água residuária.

A escolha por essa composição entre melaço e okara está relacionada a três fatores: (i) não foi possível encontrar em literatura o valor da produção de okara atual gerado por uma indústria de produção de leite de soja e tofu, e esse motivo levou ao segundo fator; (ii) o último dado em literatura de produção de okara encontrado foi no artigo de Grizotto et al. (2010) para uma indústria de médio porte. O valor dessa produção era de 100 toneladas por dia em 2010. Já no caso do melaço de soja, o valor de produção mais próximo encontrado em relação ao okara foi no ano de 2012. Essa produção era igual a 230 toneladas por dia (ESTADÃO, 2017), representando 70 % de melaço e 30 % de okara, em base mássica. Todavia, como esses valores de produção obtidos são antigos, os quais não condizem com a realidade, isso levou ao terceiro fator; (iii) foi realizado uma estimativa de produção de melaço e okara gerados pelas indústrias brasileiras em geral. Segundo a ABIOVE (2021), o Brasil processou, em 2021, 46,5 milhões de toneladas de soja, sendo que 35,5 milhões de toneladas de farelo, 9,4 milhões de toneladas de óleo e 1,6 milhões de toneladas de leite de soja foram produzidos. Considerando as seguintes relações: 0,27 g melaço.g farelo<sup>-1</sup>; e 1,1 g okara.g leite<sup>-1</sup> (SIQUEIRA et al., 2008; COLLETTI et al., 2020), obtém-se 9,60 e 1,76 milhões de toneladas de melaço e okara produzidos, respectivamente, que representa 85 % de melaço e 15 % de okara, aproximadamente. Assim, decidiu-se por escolher uma composição intermediária entre esses valores obtidos (80 % melaço e 20 % okara).

Em termos de DQO, tem-se uma proporção de 91,65 % de melaço e 8,35 % de okara. Esses valores foram obtidos por: (i) tem-se que 1 g de melaço equivale a 1098 mgDQO e 1 g de okara equivale a 400 mgDQO; e (ii) tendo-se uma base de cálculo total de 100 ton produzidas, isto é 80 ton de melaço e 20 ton de okara, tem-se uma equivalência igual a 87,84 ton de DQO do

melaço e 8 ton de DQO do okara. Assim, tem-se um total de 95,84 ton de DQO. Dessa forma, para determinar a proporção em termos de DQO, basta dividir o valor de DQO de cada componente pelo total.

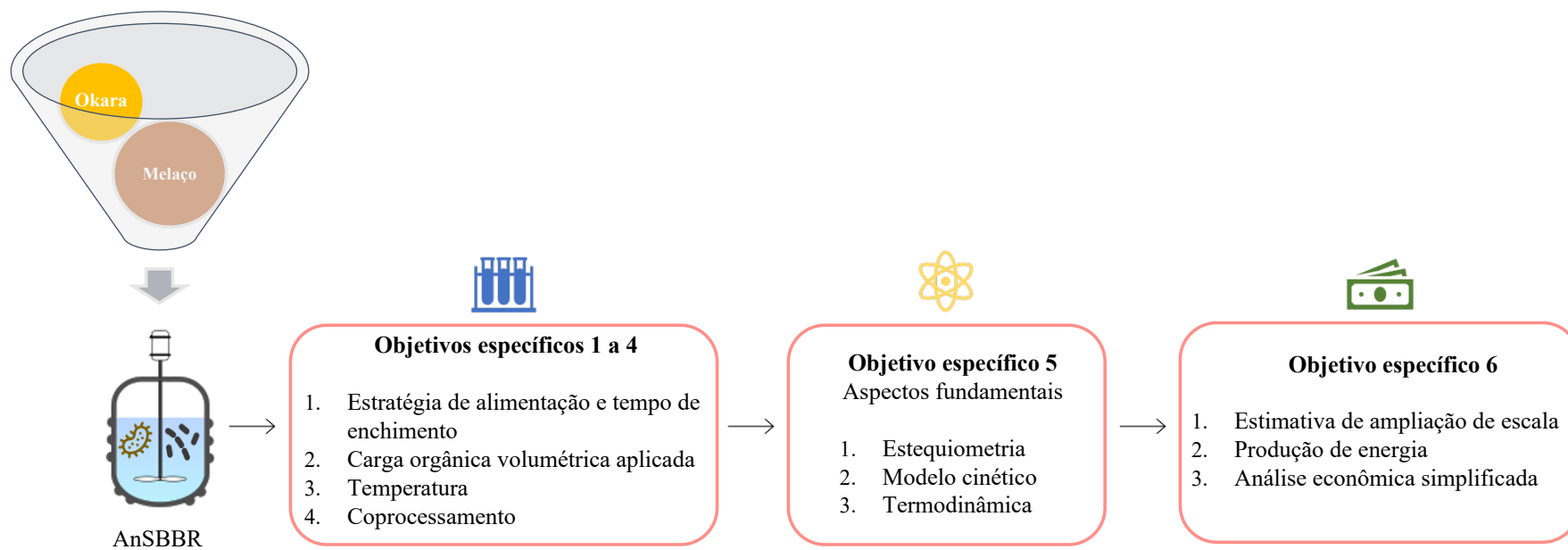
Tabela 4.7- Condições experimentais implementadas

Etapa	Condições	Operação	$C_{SAFL}$ (gDQO.L <sup>-1</sup> )	COVA (gDQO.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )	$t_F$ (min)	T (°C)
Otimização da Estratégia de Alimentação	1	B	3,750	6,0	10	30
	2				120	
	3	BA	3,750	6,0	180	30
	4				240	
/	5	BA	6,575	10,0	180	30
Carga Orgânica	6	BA	9,865	15,0	180	30
	7	BA	13,15	20,0	180	30
Temperatura	8					35
	9	BA	9,865	15,0	180	25
Coprocessamento (80 % Melaço 20 % Okara)	10	BA	9,865	15,0	180	30

Legenda:  $t_F$  = Tempo de alimentação; T = Temperatura de operação.

A Figura 4.12 apresenta um resumo gráfico deste projeto. Este trabalho visou a aplicação do reator anaeróbio operado em batelada e batelada alimentada sequenciais contendo biomassa imobilizada (AnSBBR) no tratamento de melaço de soja primariamente, em condição mesofílica, visando a produção de biogás, especificamente de metano. Foram estudadas a influência de aspectos operacionais do sistema como: estratégia de alimentação e do tempo de enchimento; carga orgânica volumétrica aplicada; temperatura do biorreator; e coprocessamento com o okara. Além disso, foram estudados os aspectos fundamentais do processo como: estequiometria; modelo cinético; e termodinâmica. Por fim, foi estudada a viabilidade econômica do projeto.

Figura 4.12- Resumo gráfico







## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os dados de monitoramento da estabilidade e do desempenho do reator obtidos ao longo da operação de cada ensaio, os aspectos fundamentais do processo como: análises estequiométrica, cinética e termodinâmica; as análises referentes à ampliação de escala e produção de energia, na forma de metano; e a análise econômica simplificada.

Esta foi subdividida em sub-itens, sendo a apresentação dos resultados de cada ensaio realizada na ordem em que foram feitas no laboratório, sendo que os sub-itens 5.1 a 5.5 estão relacionados ao objetivo específico 1; os sub-itens 5.6 a 5.9 relacionados ao objetivo específico 2; os sub-itens 5.10 a 5.12 relacionados ao objetivo específico 3; e os sub-itens 5.13 e 5.14 relacionados ao objetivo específico 4, todos relacionados ao aspecto tecnológico do projeto. Os sub-itens 5.15 a 5.17 estão relacionados ao objetivo específico 5; e os sub-itens 5.18 a 5.20 estão relacionados ao último objetivo específico. Essa divisão foi feita a fim de facilitar a leitura e de relacionar os resultados aos objetivos.

O reator foi operado por um total de 213 dias, não contabilizando uma etapa de adaptação de 11 dias. Nesta etapa, foi dado a partida, sendo o reator submetido a um aumento gradual da carga orgânica volumétrica aplicada (mediante o aumento da concentração afluente) para a adaptação do inóculo.

A água residuária alimentada foi formulada a base de melão de soja industrial, sendo suplementada com bicarbonato de sódio à uma relação de (1:1)  $\text{gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ . A carga aplicada inicial foi de  $1,5 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , sendo aumentada gradativamente até  $4,6 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  durante um período de 11 dias, dando início assim ao Ensaio 1.

A adaptação da biomassa às condições impostas foi confirmada pelos resultados iniciais apresentados no primeiro ensaio (92 % e 99 % de eficiência de remoção de DQO e carboidratos para amostras filtradas, respectivamente). Desse modo, desconsiderando o período de adaptação da biomassa e considerando os dez ensaios subsequentes, cada ensaio teve uma duração média de 20 dias, cujos resultados são apresentados na sequência.

O Apêndice A contém a compilação de todos os resultados obtidos, os quais foram extraídos para a apresentação e discussão dos resultados nesse item.

Vale ressaltar que 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 1,65 L (equivalente a 2/3 do volume total de meio líquido no reator) e 1 L de volume alimentado/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 1,65 L, este mesmo valor foi utilizado como base de cálculo dos outros parâmetros relacionados ao volume reacional, ou volume de meio líquido 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.

### **5.1 ENSAIO 1 (100 % M – 3750 mgDQO·L<sup>-1</sup> – B – 6 h – 10 min – 30 °C)**

O Ensaio 1 foi operado somente em batelada (10 min representando 3 % do tempo total de ciclo) a uma COVA de 6,0 gDQO·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> a 30 °C, 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 0,50 gNaHCO<sub>3</sub>·gDQO<sup>-1</sup>. 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 teve duração de 25 dias e não apresentou indícios de instabilidade. A COVA efetiva foi de 6,0 gDQO·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>, sendo desta removidos 91 %. A condição apresentou eficiência média de remoção de matéria orgânica de 89 e 91 %, considerando amostras do efluente não filtradas e filtradas, respectivamente, e de 99 % no mesmo quesito para carboidratos. O pH afluente foi igual a 8,1 e no efluente igual a 7,2, se mantendo, dessa forma, sob a faixa ideal de pH para reatores metanogênicos, visto que, segundo Speece (1996), os microrganismos metanogênicos operam idealmente sob uma faixa de pH igual a 6,5 - 8,2. Durante esse período, houve aumento da concentração de alcalinidade à bicarbonato (1050 para 1239 mgCaCO<sub>3</sub>·L<sup>-1</sup>) e redução da concentração de ácidos voláteis totais no sistema (109 para 30 mgHAc·L<sup>-1</sup>) 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 no biogás foi igual a 77 %, com produtividade molar de metano de 30,3 molCH<sub>4</sub>·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> e rendimento de metano produzido por matéria orgânica removida de 5,6 molCH<sub>4</sub>·kgDQO<sup>-1</sup>.

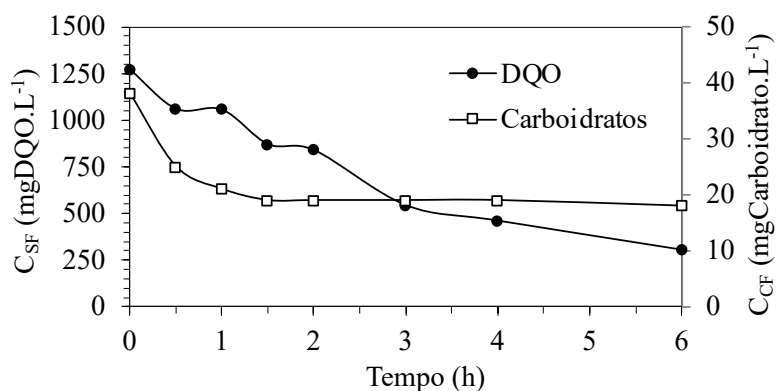
Tabela 5.1 – Resumo dos dados monitorados do Ensaio 1

<i>Parâmetros</i>	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>
C <sub>ST</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	3918 ± 89 <sup>(16)</sup>	438 ± 86 <sup>(16)</sup>
C <sub>SF</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	—	371 ± 97 <sup>(16)</sup>
ε <sub>ST</sub> (%)	—	89 ± 2 <sup>(16)</sup>
ε <sub>SF</sub> (%)	—	91 ± 3 <sup>(16)</sup>
C <sub>CT</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	1713 ± 80 <sup>(16)</sup>	25 ± 4 <sup>(16)</sup>
C <sub>CF</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	—	20 ± 3 <sup>(16)</sup>
ε <sub>CT</sub> (%)	—	99 ± 0,3 <sup>(16)</sup>
ε <sub>CF</sub> (%)	—	99 ± 0,2 <sup>(16)</sup>
V <sub>A</sub> (L)	1,02 ± 0,03 <sup>(16)</sup>	—
pH	8,1 ± 0,1 <sup>(6)</sup>	7,2 ± 0,2 <sup>(6)</sup>
AP (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	588 ± 25 <sup>(6)</sup>	632 ± 96 <sup>(6)</sup>
AI (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	539 ± 32 <sup>(6)</sup>	628 ± 103 <sup>(6)</sup>
AT (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1127 ± 23 <sup>(6)</sup>	1260 ± 168 <sup>(6)</sup>
AB (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1050 ± 24 <sup>(6)</sup>	1239 ± 172 <sup>(6)</sup>
AVT (mgHAc·L <sup>-1</sup> )	109 ± 5 <sup>(6)</sup>	30 ± 6 <sup>(6)</sup>
ST (mg·L <sup>-1</sup> )	4623 ± 569 <sup>(7)</sup>	2314 ± 516 <sup>(7)</sup>
SVT (mg·L <sup>-1</sup> )	2549 ± 47 <sup>(7)</sup>	440 ± 60 <sup>(7)</sup>
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	60 ± 20 <sup>(7)</sup>	73 ± 16 <sup>(7)</sup>
SSV (mg·L <sup>-1</sup> )	51 ± 21 <sup>(7)</sup>	55 ± 21 <sup>(7)</sup>
M <sub>SVT</sub> (g)	—	96,3
C <sub>X</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	36,4
C <sub>X'</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	1,483
COVA <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	6,0	—
COVR <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	5,5
COEA <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,2	—
COER <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,2
COVA <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	2,6	—
COVR <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	2,6
COEA <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,07	—
COER <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,07
PrM (molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	30,3
PrME (molCH <sub>4</sub> ·kgSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,8
RMCA (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	5,0	—
RMCR (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	—	5,6
V <sub>G</sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	586 ± 71 <sup>(13)</sup>
V <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	450 ± 54 <sup>(13)</sup>
n <sub>CH<sub>4</sub></sub> (molCH <sub>4</sub> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,08
X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	—	77 ± 3 <sup>(13)</sup>

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.

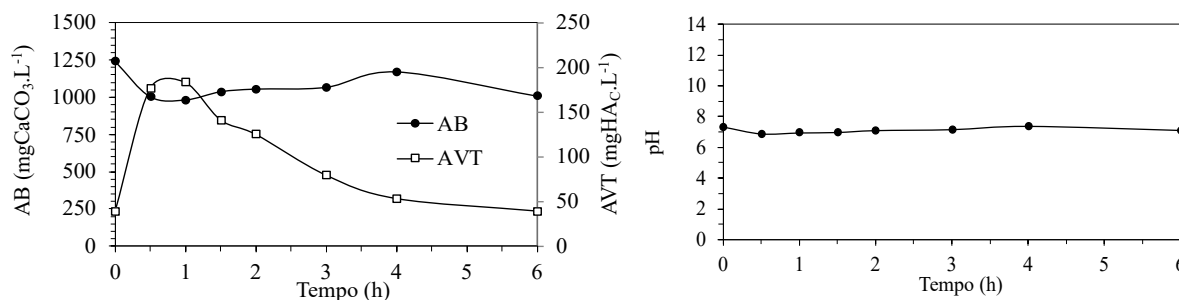
Nos perfis de matéria orgânica na forma de DQO e carboidratos (Figura 5.1), é possível notar que, na primeira hora de ciclo, já houve um consumo da maior parte dos carboidratos. No entanto, a redução de DQO não acompanhou a redução de carboidratos, o que ocorre devido à formação de ácidos durante o processo, os quais também contribuem para a medida de DQO. E por se tratar de uma operação em batelada, o sistema apresentou maiores valores de concentração de DQO e carboidratos no início do ciclo, 1271 mgDQO.L<sup>-1</sup> e 38 mgCarboidratos.L<sup>-1</sup>, sendo posteriormente reduzidos para 305 mgDQO.L<sup>-1</sup> e 18 mgCarboidratos.L<sup>-1</sup> ao final do ciclo, respectivamente.

Figura 5.1- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 1



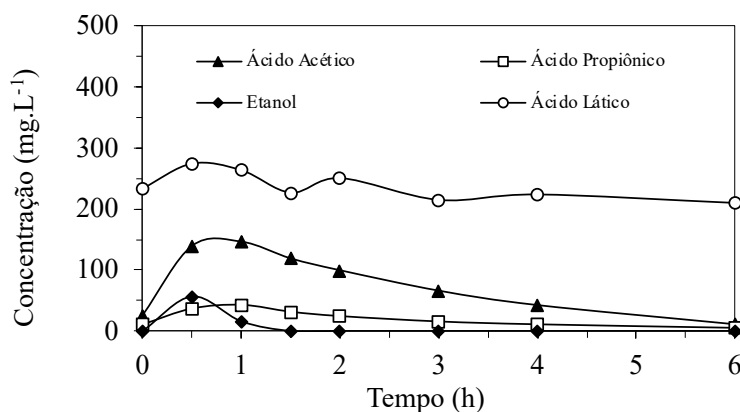
No ponto de 1 hora do perfil foi registrado o pico da concentração de ácidos voláteis no sistema (Figura 5.2). Conseqüentemente, nesse mesmo ponto, registrou-se o menor valor de alcalinidade à bicarbonato, o que ocorre devido à maior demanda de bicarbonato para neutralização desses ácidos. Conforme as reações químicas ocorriam, tais como a formação de ácido acético a partir do ácido propiônico e a conversão de ácido acético a metano, houve também a formação de bicarbonato, o que fez com que a alcalinidade no meio começasse a aumentar. No perfil, a alcalinidade à bicarbonato variou de 980 a 1243 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>, os ácidos de 38 a 183 mgHAc.L<sup>-1</sup> e o pH variou de 6,89 a 7,37, considerando os valores máximos e mínimos.

Figura 5.2- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 1



Observando os compostos intermediários (Figura 5.3), nota-se a geração e consumo de ácidos orgânicos (acético, propiônico e láctico) e etanol ao longo do ciclo. Os picos de concentrações dos ácidos acético, propiônico e láctico foram iguais a 146, 43 e 274 mg.L<sup>-1</sup>, com concentrações finais de 10, 5 e 209 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. O pico de etanol foi igual a 56 mg.L<sup>-1</sup> no ponto de 30 min sendo totalmente consumido após 1 h de ciclo. No entanto, esses ácidos não são inteiramente consumidos, principalmente o ácido láctico, demonstrando possibilidade de melhoria do sistema. Destaca-se que não foram encontradas concentrações de ácido butírico e valérico.

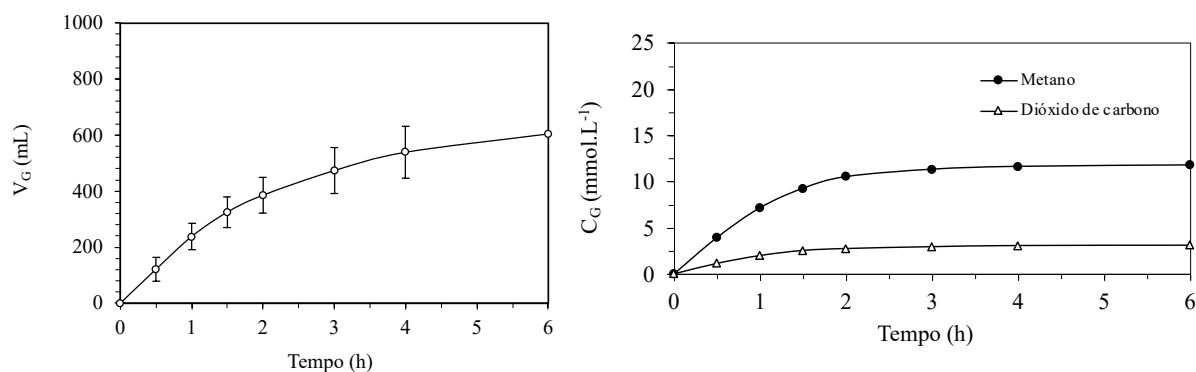
Figura 5.3- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 1



Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.4, observa-se que a produção volumétrica média acumulada de biogás foi crescente ao longo do ciclo, atingindo um valor médio de 586 mL (CNTP). A produção acumulada ao final do ciclo foi de 450 mL (CNTP) de metano e de 136 mL (CNTP) de dióxido de carbono. Desta forma, observa-se que a formação do biogás aumentou ao longo do ciclo de operação. Vale ressaltar que os desvios padrões observados no gráfico do volume de biogás por tempo são referentes aos valores coletados ao longo do ciclo, uma vez que o volume foi sempre coletado em forma de perfil. A composição do biogás gerado foi definida na primeira metade do ciclo, tendo alcançado uma porcentagem

de 79 % de metano e 21 % de gás carbônico, ao final deste ciclo em específico. A produção de metano pelo sistema indica que as condições impostas foram favoráveis à conversão da matéria orgânica por vias anaeróbias.

Figura 5.4- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de  $CH_4$  e  $CO_2$  ( $C_G$ ) do Ensaio 1



A seguir, para o Ensaio 2, manteve-se a COVA em  $6,0 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , a temperatura em  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e o tempo de ciclo em 6 h, alterando-se apenas a estratégia de alimentação para batelada alimentada com tempo de enchimento de 2 h, sendo os resultados apresentados a seguir.

## 5.2 ENSAIO 2 (100 % M – $3750 \text{ mgDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ – BA – 6 h – 2 h – $30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Neste ensaio (Tabela 5.2), o AnSBBR foi operado em bateladas alimentadas sequenciais (2 h de tempo de enchimento representando 33 % do tempo de ciclo) a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e teve duração de 21 dias, sendo a suplementação de bicarbonato de sódio em sua maior parte de  $0,5 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ . Em função disso, diferentemente do Ensaio 1, nesta condição foi utilizado um número maior de dados no cálculo da média dos dados de monitoramento da estabilidade do reator.

O reator operou a uma COVA efetiva de  $5,9 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , sendo desta removidos 92 %. A condição apresentou eficiência média de remoção de matéria orgânica de 91 e 92 %, considerando amostras do efluente não filtradas e filtradas, respectivamente, e de 98 e 99 % no mesmo quesito para carboidratos. O pH afluente foi igual a 8,0 e no efluente igual a 7,2. A concentração de alcalinidade à bicarbonato foi aumentada de 1082 para  $1225 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  e houve uma redução da concentração de ácidos voláteis totais no sistema (128 para  $29 \text{ mgHAc} \cdot \text{L}^{-1}$ ) indicando, portanto, o bom funcionamento do processo. A composição de

metano no biogás foi igual a 79 %, com produtividade molar de metano de  $26,2 \text{ molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  e rendimento de metano por matéria orgânica removida de  $4,8 \text{ molCH}_4 \cdot \text{kgDQO}^{-1}$ .

Tabela 5.2- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 2

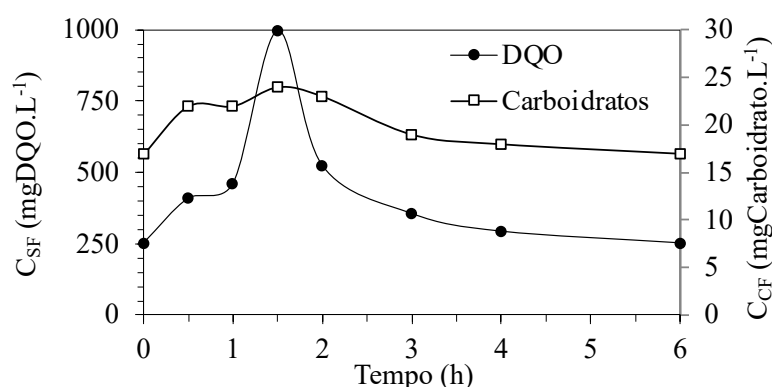
<i>Parâmetros</i>	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>
C <sub>ST</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	3886 ± 71 <sup>(13)</sup>	356 ± 41 <sup>(13)</sup>
C <sub>SF</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	—	293 ± 36 <sup>(13)</sup>
ε <sub>ST</sub> (%)	—	91 ± 1 <sup>(13)</sup>
ε <sub>SF</sub> (%)	—	92 ± 1 <sup>(13)</sup>
C <sub>CT</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	1596 ± 53 <sup>(13)</sup>	26 ± 3 <sup>(13)</sup>
C <sub>CF</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	—	20 ± 2 <sup>(13)</sup>
ε <sub>CT</sub> (%)	—	98 ± 0,2 <sup>(13)</sup>
ε <sub>CF</sub> (%)	—	99 ± 0,2 <sup>(13)</sup>
V <sub>A</sub> (L)	0,99 ± 0,06 <sup>(12)</sup>	—
pH	8,0 ± 0,1 <sup>(10)</sup>	7,5 ± 0,4 <sup>(10)</sup>
AP (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	697 ± 82 <sup>(10)</sup>	771 ± 131 <sup>(10)</sup>
AI (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	476 ± 66 <sup>(10)</sup>	474 ± 102 <sup>(10)</sup>
AT (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1173 ± 29 <sup>(10)</sup>	1245 ± 64 <sup>(10)</sup>
AB (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1082 ± 20 <sup>(10)</sup>	1225 ± 60 <sup>(10)</sup>
AVT (mgHAc·L <sup>-1</sup> )	128 ± 21 <sup>(10)</sup>	29 ± 7 <sup>(10)</sup>
ST (mg·L <sup>-1</sup> )	3973 ± 31 <sup>(3)</sup>	1625 ± 62 <sup>(3)</sup>
SVT (mg·L <sup>-1</sup> )	2428 ± 35 <sup>(3)</sup>	373 ± 41 <sup>(3)</sup>
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	43 ± 15 <sup>(3)</sup>	53 ± 21 <sup>(3)</sup>
SSV (mg·L <sup>-1</sup> )	39 ± 15 <sup>(3)</sup>	42 ± 17 <sup>(3)</sup>
M <sub>SVT</sub> (g)	—	67,5
C <sub>X</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	25,8
C <sub>X'</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	1,338
COVA <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	5,9	—
COVR <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	5,4
COEA <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,2	—
COER <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,2
COVA <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	2,4	—
COVR <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	2,4
COEA <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,09	—
COER <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,09
PrM (molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	26,2
PrME (molCH <sub>4</sub> ·kgSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	1,0
RMCA (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	4,5	—
RMCR (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	—	4,8
V <sub>G</sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	489 ± 335 <sup>(7)</sup>
V <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	385 ± 265 <sup>(7)</sup>
n <sub>CH<sub>4</sub></sub> (molCH <sub>4</sub> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,07
X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	—	79 ± 3 <sup>(7)</sup>

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.



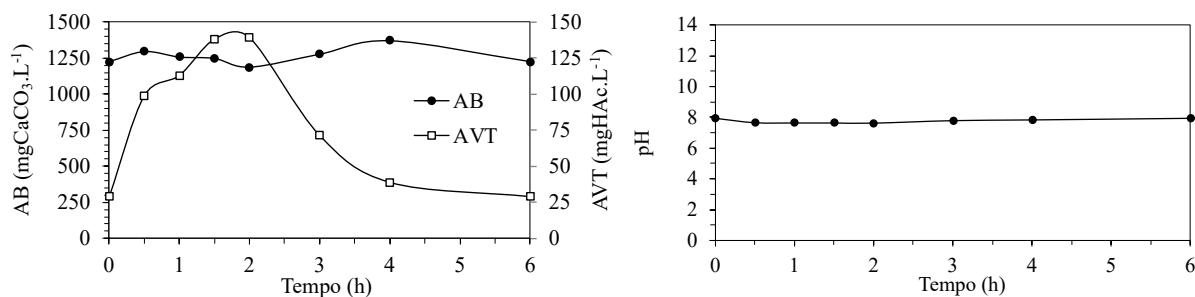
Nos perfis de matéria orgânica e carboidratos (Figura 5.5), nota-se que, em ambos os casos, isto é, DQO e carboidratos, o pico da concentração seu deu no ponto de 1 hora e 30 min. A DQO apresentou valor máximo de  $995 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ , e mínimo ao término do ciclo de  $251 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ . No caso dos carboidratos, o pico foi de  $24 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ , sendo posteriormente reduzido a  $17 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$  ao final do ciclo.

Figura 5.5- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 2



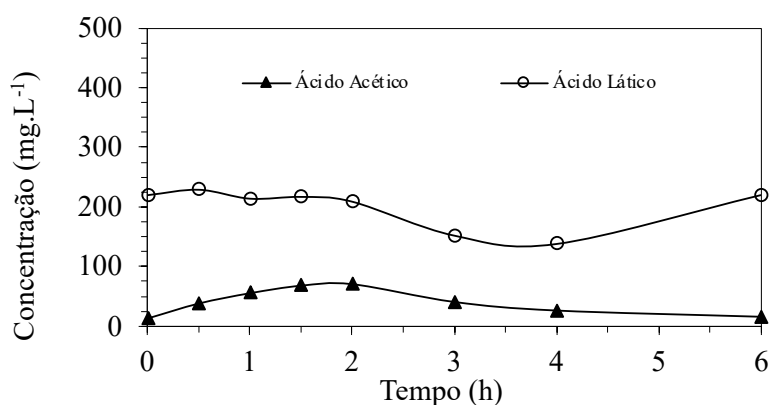
Ao término da alimentação, no ponto de 2 horas do perfil, foi registrado o pico da concentração de ácidos voláteis no sistema ( $139 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ ) (Figura 5.6). Conseqüentemente, nesse mesmo ponto, registrou-se o menor valor de alcalinidade à bicarbonato ( $1184 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ ). No tempo de ciclo restante, isto é, nas 4 horas subsequentes, a concentração de ácidos apresentou tendência de queda ( $29 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ ), e a concentração de alcalinidade à bicarbonato aumentou ( $1223 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ ). O pH durante o ciclo apresentou variação entre 7,62 e 7,95, tal que o decaimento do mesmo ocorreu exatamente durante as primeiras 2 horas de alimentação.

Figura 5.6- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 2



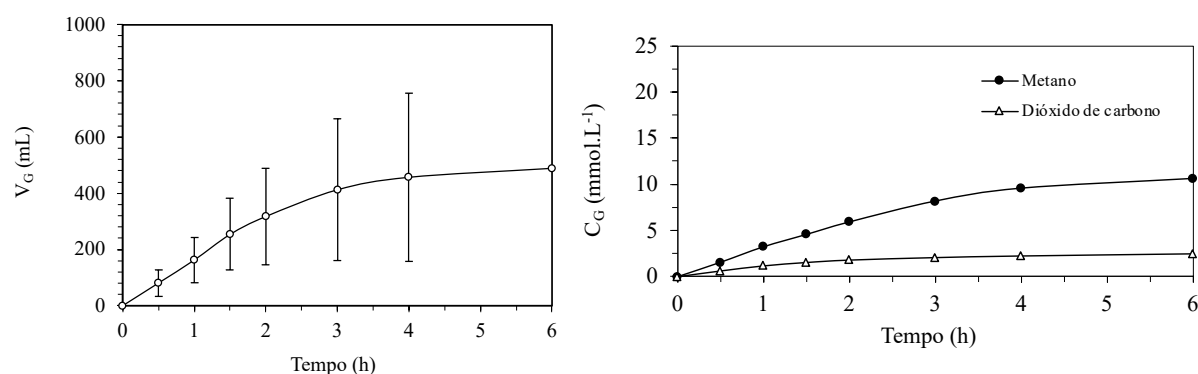
Diferentemente do que ocorreu no Ensaio 1, em que os ácidos não foram inteiramente consumidos, embora as concentrações finais registradas apresentaram valores baixos, no Ensaio 2, o ácido propiônico e o etanol não foram registrados ao longo de todo o ciclo, indicando melhoria da operação em batelada alimentada frente à batelada (Figura 5.7). Os picos de concentrações dos ácidos acético e láctico foram iguais a 71 e 209 mg.L<sup>-1</sup>, com concentrações finais de 15 e 220 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Figura 5.7- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 2



Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.8, observa-se que a produção volumétrica média acumulada de biogás foi crescente ao longo do ciclo, atingindo um valor médio de 489 mL (CNTP). A produção acumulada ao final do ciclo foi de 385 mL (CNTP) de metano e de 104 mL (CNTP) de dióxido de carbono. Desta forma, observa-se que a formação do biogás aumentou ao longo do ciclo de operação, se intensificando no ponto de 3 horas. O sistema gerou biogás com concentrações de metano maiores do que de gás carbônico ao longo de todo o ciclo, alcançando valores de 10,65 mmolCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup> e 2,49 mmolCO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, representando 81 % de metano no biogás. A produção de metano pelo sistema indica que as condições impostas foram favoráveis à conversão da matéria orgânica por vias anaeróbias.

Figura 5.8- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de  $CH_4$  e  $CO_2$  ( $C_G$ ) do Ensaio 2



A seguir, para o Ensaio 3, manteve-se a COVA em  $6,0 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , a temperatura em  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e o tempo de ciclo em 6 h, alterando-se apenas o tempo de enchimento da batelada alimentada para 3 h, sendo os resultados apresentados a seguir.

### 5.3 ENSAIO 3 (100 % M – $3750 \text{ mgDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ – BA – 6 h – 3 h – $30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

O Ensaio 3 (Tabela 5.3) foi operado em bateladas alimentadas sequenciais com tempo de enchimento de 3 h, representando 50 % do tempo de ciclo, a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e também teve duração de 21 dias, sendo a suplementação de bicarbonato de sódio em todo o período igual a  $0,5 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ .

O reator operou a uma COVA efetiva de  $5,9 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , sendo desta removidos 93 %. A condição apresentou eficiência média de remoção de matéria orgânica de 91 e 93 %, considerando amostras do efluente não filtradas e filtradas, respectivamente, e de 98 e 99 % no mesmo quesito para carboidratos. O pH afluente foi igual a 8,3 e no efluente igual a 7,5. A concentração de alcalinidade à bicarbonato foi aumentada de 1089 para  $1251 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  e houve uma redução da concentração de ácidos voláteis totais do sistema ( $138$  para  $33 \text{ mgHAc} \cdot \text{L}^{-1}$ ) indicando, portanto, o bom funcionamento do processo. A composição de metano no biogás foi igual a 76 %, com produtividade molar de metano de  $38,4 \text{ molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  e rendimento de metano por matéria orgânica removida de  $7,0 \text{ molCH}_4 \cdot \text{kgDQO}^{-1}$ .

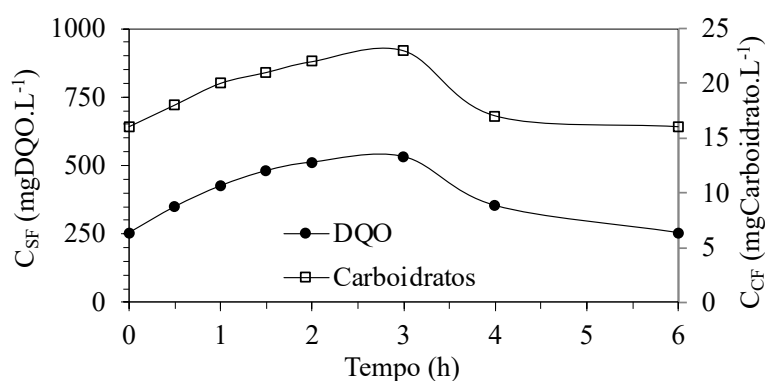
Tabela 5.3- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 3

<i>Parâmetros</i>	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>
C <sub>ST</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	3952 ± 83 <sup>(13)</sup>	365 ± 86 <sup>(13)</sup>
C <sub>SF</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	—	283 ± 57 <sup>(13)</sup>
ε <sub>ST</sub> (%)	—	91 ± 2 <sup>(13)</sup>
ε <sub>SF</sub> (%)	—	93 ± 1 <sup>(13)</sup>
C <sub>CT</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	1575 ± 57 <sup>(13)</sup>	25 ± 6 <sup>(13)</sup>
C <sub>CF</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	—	17 ± 3 <sup>(13)</sup>
ε <sub>CT</sub> (%)	—	98 ± 0,4 <sup>(13)</sup>
ε <sub>CF</sub> (%)	—	99 ± 0,2 <sup>(13)</sup>
V <sub>A</sub> (L)	0,97 ± 0,09 <sup>(13)</sup>	—
pH	8,3 ± 0,1 <sup>(13)</sup>	7,5 ± 0,3 <sup>(13)</sup>
AP (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	814 ± 45 <sup>(13)</sup>	902 ± 81 <sup>(13)</sup>
AI (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	373 ± 35 <sup>(13)</sup>	373 ± 51 <sup>(13)</sup>
AT (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1187 ± 26 <sup>(13)</sup>	1275 ± 50 <sup>(13)</sup>
AB (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1089 ± 25 <sup>(13)</sup>	1251 ± 52 <sup>(13)</sup>
AVT (mgHAc·L <sup>-1</sup> )	138 ± 11 <sup>(13)</sup>	33 ± 9 <sup>(13)</sup>
ST (mg·L <sup>-1</sup> )	3935 ± 23 <sup>(5)</sup>	1714 ± 54 <sup>(5)</sup>
SVT (mg·L <sup>-1</sup> )	2362 ± 57 <sup>(5)</sup>	388 ± 59 <sup>(5)</sup>
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	45 ± 9 <sup>(5)</sup>	69 ± 26 <sup>(5)</sup>
SSV (mg·L <sup>-1</sup> )	45 ± 14 <sup>(5)</sup>	62 ± 28 <sup>(5)</sup>
M <sub>SVT</sub> (g)	—	67,6
C <sub>X</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	26,0
C <sub>X'</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	1,156
COVA <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	5,9	—
COVR <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	5,5
COEA <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,2	—
COER <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,2
COVA <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	2,3	—
COVR <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	2,3
COEA <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,09	—
COER <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,09
PrM (molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	38,4
PrME (molCH <sub>4</sub> ·kgSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	1,5
RMCA (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	6,5	—
RMCR (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	—	7,0
V <sub>G</sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	734 ± 173 <sup>(11)</sup>
V <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	559 ± 128 <sup>(11)</sup>
n <sub>CH<sub>4</sub></sub> (molCH <sub>4</sub> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,10
X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	—	76 ± 4 <sup>(11)</sup>

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.

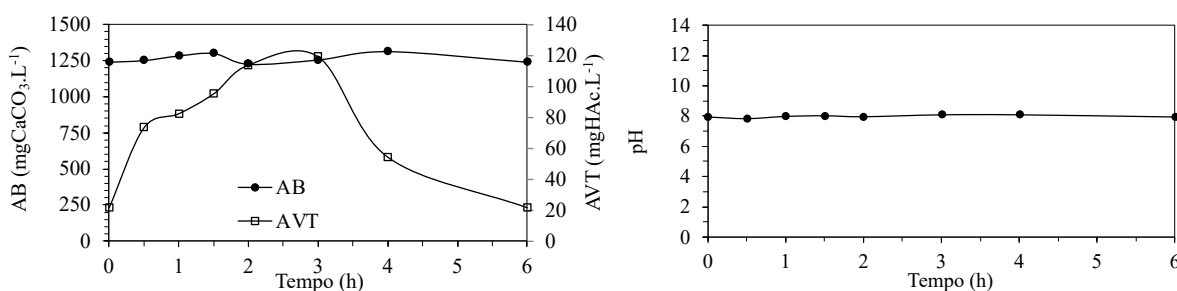
Nos perfis de matéria orgânica e carboidratos (Figura 5.9), nota-se que, em ambos os casos, isto é, DQO e carboidratos, o pico da concentração seu deu no ponto de 3 h, ou seja, ao término da alimentação. A DQO apresentou valor máximo de 531 mgDQO.L<sup>-1</sup>, e mínimo ao término do ciclo de 254 mgDQO.L<sup>-1</sup>. No caso dos carboidratos, o pico foi de 23 mgCarboidratos.L<sup>-1</sup>, sendo posteriormente reduzido a 16 mgCarboidratos.L<sup>-1</sup> ao final do ciclo.

Figura 5.9- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 3



Ao término da alimentação, no ponto de 3 horas do perfil, foi registrado o pico da concentração de ácidos voláteis no sistema (119 mgHAc.L<sup>-1</sup>) (Figura 5.10). Nesse mesmo ponto, o valor de alcalinidade à bicarbonato foi igual a 1256 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>. No tempo de ciclo restante, isto é, nas 3 horas subsequentes, a concentração de ácidos apresentou tendência de queda (22 mgHAc.L<sup>-1</sup>), e a concentração de alcalinidade à bicarbonato final foi igual a 1241 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>. O pH durante o ciclo apresentou variação entre 7,81 e 8,09.

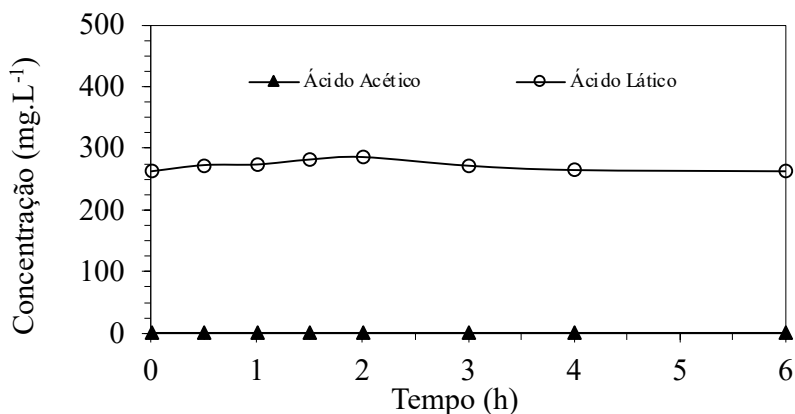
Figura 5.10- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 3



Diferentemente do que ocorreu no Ensaio 2, não foram registradas concentrações de ácido acético ao longo de todo o ciclo, indicando melhoria da operação em batelada alimentada com tempo de enchimento de 50 % do tempo de ciclo frente ao tempo de enchimento de 33 % do

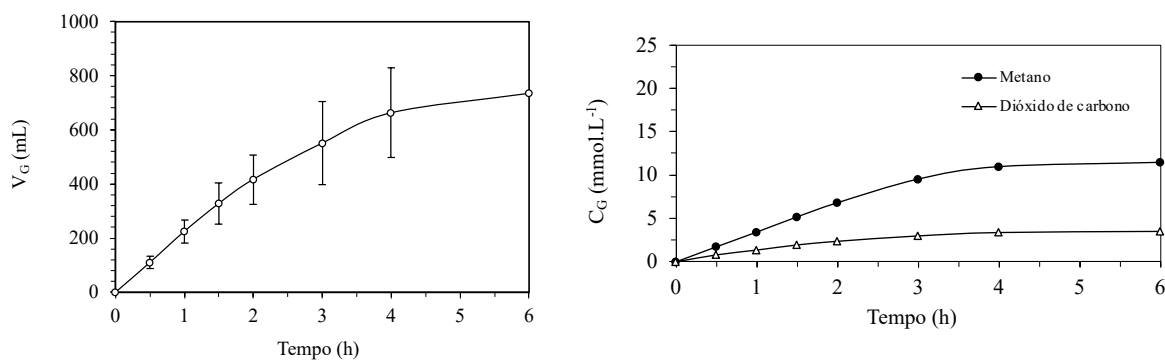
tempo de ciclo (Figura 5.11). O pico de concentração do láctico foi igual a 285 mg.L<sup>-1</sup> no ponto das 2 h, com concentração final de 262 mg.L<sup>-1</sup>.

Figura 5.11- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 3



Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.12, observa-se que a produção volumétrica média acumulada de biogás foi crescente ao longo do ciclo, atingindo um valor médio de 734 mL (CNTP). A produção acumulada ao final do ciclo foi de 559 mL (CNTP) de metano e de 175 mL (CNTP) de dióxido de carbono. Desta forma, observa-se que a formação do biogás aumentou ao longo do ciclo de operação, se intensificando no ponto de 3 horas. O sistema gerou biogás com concentrações de metano maiores do que de gás carbônico ao longo de todo o ciclo, alcançando valores de 11,44 mmolCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup> e 3,51 mmolCO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, representando 77 % de metano no biogás. A produção de metano pelo sistema indica que as condições impostas foram favoráveis à conversão da matéria orgânica por vias anaeróbias.

Figura 5.12- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> ( $C_G$ ) do Ensaio 3



A seguir, para o Ensaio 4, manteve-se a COVA em  $6,0 \text{ gDQO}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ , a temperatura em  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e o tempo de ciclo em 6 h, alterando-se apenas o tempo de enchimento da batelada alimentada para 4 h, sendo os resultados apresentados a seguir.

#### **5.4 ENSAIO 4 (100 % M – 3750 mgDQO·L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 4 h – 30 °C)**

O Ensaio 4 foi operado em bateladas alimentadas sequenciais com tempo de enchimento de 4 h, representando 67 % do tempo de ciclo, a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e também teve duração de 21 dias, sendo a suplementação de alcalinidade em sua maior parte de  $0,4 \text{ gNaHCO}_3\cdot\text{gDQO}^{-1}$ . As médias apresentadas dos dados de estabilidade na Tabela 5.4 consideram apenas os dados coletados para a relação de  $0,5 \text{ gNaHCO}_3\cdot\text{gDQO}^{-1}$ .

O reator operou a uma COVA efetiva de  $6,0 \text{ gDQO}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ , sendo desta removidos 93 %. A condição apresentou eficiência média de remoção de matéria orgânica de 91 e 93 %, considerando amostras do efluente não filtradas e filtradas, respectivamente, e de 98 e 99 % no mesmo quesito para carboidratos. O pH afluente foi igual a 8,4 e no efluente igual a 7,8. A concentração de alcalinidade à bicarbonato foi aumentada de 1075 para  $1197 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$  e houve uma redução da concentração de ácidos voláteis totais do sistema (137 para  $28 \text{ mgHAc}\cdot\text{L}^{-1}$ ) indicando, portanto, o bom funcionamento do processo. A composição de metano no biogás foi igual a 76 %, com produtividade molar de metano de  $37,8 \text{ molCH}_4\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  e rendimento de metano por matéria orgânica removida de  $6,8 \text{ molCH}_4\cdot\text{kgDQO}^{-1}$ .

Tabela 5.4- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 4

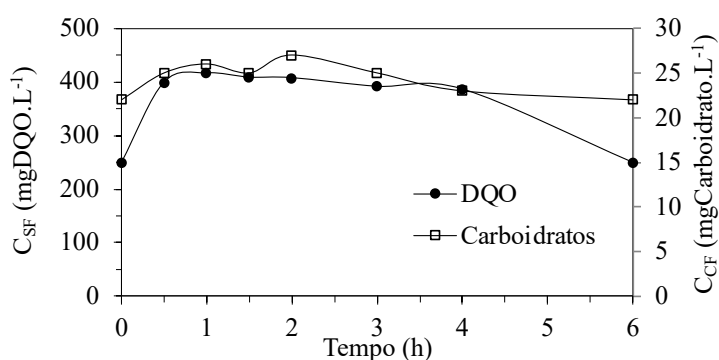
<i>Parâmetros</i>	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>
C <sub>ST</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	3900 ± 87 <sup>(11)</sup>	364 ± 49 <sup>(11)</sup>
C <sub>SF</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	—	263 ± 37 <sup>(11)</sup>
ε <sub>ST</sub> (%)	—	91 ± 1 <sup>(11)</sup>
ε <sub>SF</sub> (%)	—	93 ± 1 <sup>(11)</sup>
C <sub>CT</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	1620 ± 99 <sup>(11)</sup>	35 ± 15 <sup>(11)</sup>
C <sub>CF</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	—	21 ± 7 <sup>(11)</sup>
ε <sub>CT</sub> (%)	—	98 ± 1 <sup>(11)</sup>
ε <sub>CF</sub> (%)	—	99 ± 0,5 <sup>(11)</sup>
V <sub>A</sub> (L)	1,02 ± 0,03 <sup>(11)</sup>	—
pH	8,4 ± 0,05 <sup>(5)</sup>	7,8 ± 0,1 <sup>(5)</sup>
AP (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	853 ± 21 <sup>(5)</sup>	909 ± 55 <sup>(5)</sup>
AI (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	319 ± 31 <sup>(5)</sup>	307 ± 36 <sup>(5)</sup>
AT (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1172 ± 27 <sup>(5)</sup>	1217 ± 71 <sup>(5)</sup>
AB (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1075 ± 30 <sup>(5)</sup>	1197 ± 72 <sup>(5)</sup>
AVT (mgHAc·L <sup>-1</sup> )	137 ± 4 <sup>(5)</sup>	28 ± 1 <sup>(5)</sup>
ST (mg·L <sup>-1</sup> )	3843 ± 87 <sup>(4)</sup>	1559 ± 78 <sup>(4)</sup>
SVT (mg·L <sup>-1</sup> )	2396 ± 60 <sup>(4)</sup>	333 ± 23 <sup>(4)</sup>
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	64 ± 12 <sup>(4)</sup>	95 ± 27 <sup>(4)</sup>
SSV (mg·L <sup>-1</sup> )	53 ± 13 <sup>(4)</sup>	77 ± 17 <sup>(4)</sup>
M <sub>SVT</sub> (g)	—	76,2
C <sub>X</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	28,8
C <sub>X'</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	0,949
COVA <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	6,0	—
COVR <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	5,6
COEA <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,2	—
COER <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,2
COVA <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	2,5	—
COVR <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	2,5
COEA <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,09	—
COER <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,09
PrM (molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	37,8
PrME (molCH <sub>4</sub> ·kgSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	1,3
RMCA (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	6,3	—
RMCR (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	—	6,8
V <sub>G</sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	733 ± 101 <sup>(11)</sup>
V <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	560 ± 79 <sup>(11)</sup>
n <sub>CH<sub>4</sub></sub> (molCH <sub>4</sub> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,10
X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	—	76 ± 3 <sup>(11)</sup>

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.



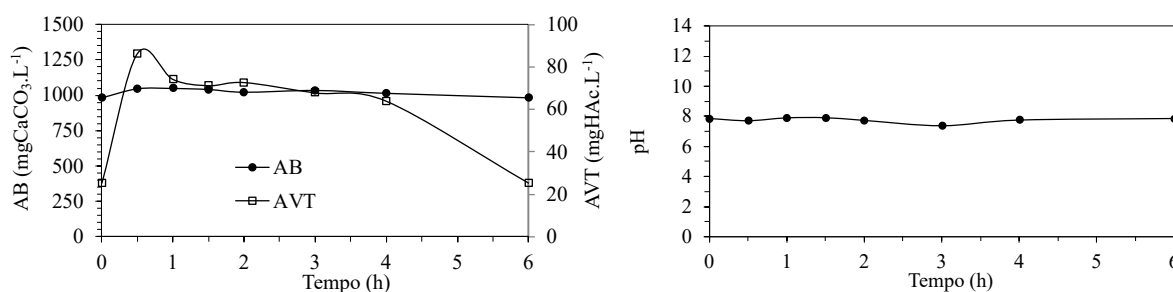
Nos perfis de matéria orgânica e carboidratos (Figura 5.13), nota-se que, no caso da DQO, o pico da concentração se deu no ponto de 1 h, apresentando valor máximo de  $416 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ , e mínimo ao término do ciclo de  $250 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ . No caso dos carboidratos, o pico da concentração se deu no ponto das 2 h, apresentando valor máximo de  $27 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ , sendo posteriormente reduzido a  $22 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$  ao final do ciclo.

Figura 5.13- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 4



O pico da concentração de ácidos voláteis no sistema ( $86 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ ) foi registrado após 30 min do início do ciclo (Figura 5.14). Nesse mesmo ponto, o valor de alcalinidade à bicarbonato foi igual a  $1046 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ , sendo aumentado para  $1048 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$  (valor máximo) após mais 30 min de alimentação/reação. No tempo de ciclo restante, a concentração de ácidos apresentou tendência de queda ( $25 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ ), e a concentração de alcalinidade à bicarbonato final foi igual a  $979 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ . O pH durante o ciclo apresentou variação entre 7,38 e 7,89.

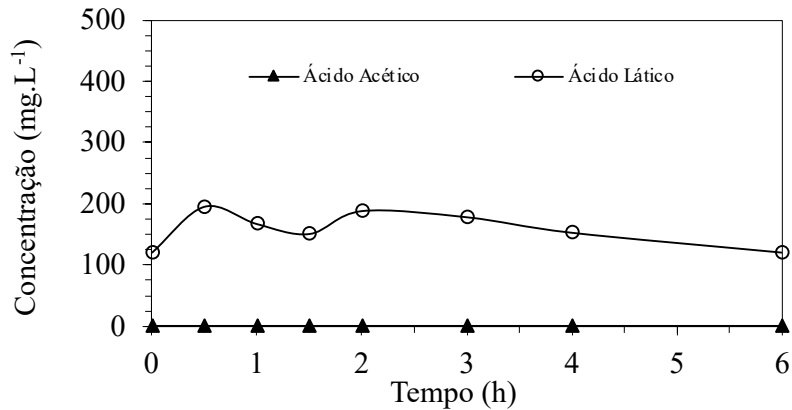
Figura 5.14- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 4



Analogamente ao que ocorreu no Ensaio 3, não foram registradas concentrações de ácido acético ao longo de todo o ciclo, indicando que a mudança do tempo de enchimento de 3 para

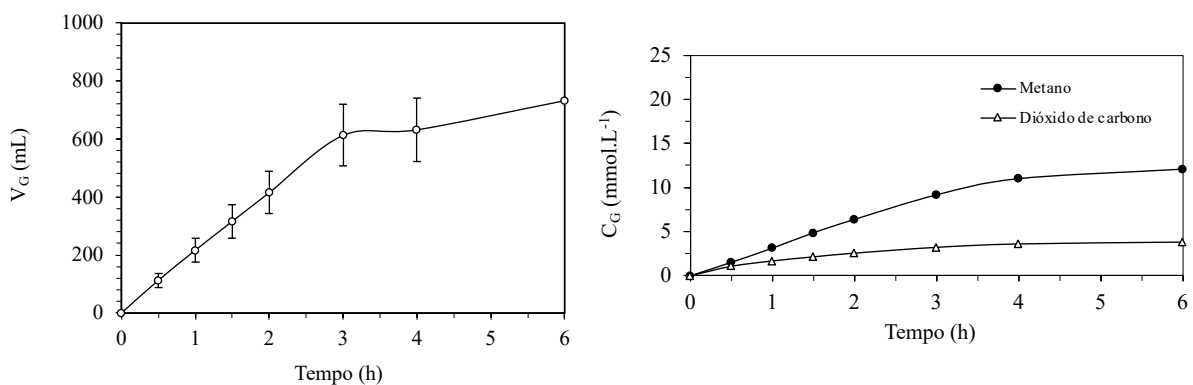
4 h não afetou negativamente o desempenho do sistema (Figura 5.15). O pico de concentração do láctico foi igual a  $195 \text{ mg.L}^{-1}$ , coincidindo com o pico dos AVT. A concentração final foi igual a  $121 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Figura 5.15- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 4



Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.16, observa-se que a produção volumétrica média acumulada de biogás foi crescente ao longo do ciclo, atingindo um valor médio de 733 mL (CNTP). A produção acumulada ao final do ciclo foi de 560 mL (CNTP) de metano e de 173 mL (CNTP) de dióxido de carbono. Desta forma, observa-se que a formação do biogás aumentou ao longo do ciclo de operação, se intensificando no ponto de 3 horas. O sistema gerou biogás com concentrações de metano maiores do que de gás carbônico ao longo de todo o ciclo, alcançando valores de  $12,09 \text{ mmolCH}_4.\text{L}^{-1}$  e  $3,76 \text{ mmolCO}_2.\text{L}^{-1}$ , representando 76 % de metano no biogás. A produção de metano pelo sistema indica que as condições impostas foram favoráveis à conversão da matéria orgânica por vias anaeróbias.

Figura 5.16- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  ( $C_G$ ) do Ensaio 4



## 5.5 ANÁLISE DA ESTRATÉGIA DE ALIMENTAÇÃO E DO TEMPO DE ENCHIMENTO (ENSAIOS 1 a 4)

Durante essa etapa, o reator foi operado por um total de 88 dias. Os quatro ensaios (1 a 4) foram operados a uma mesma carga de  $6 \text{ gDQO}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ , alternando-se o tempo de enchimento (10, 120, 180 e 240 min), e, portanto, a estratégia de alimentação (batelada e batelada alimentada/batelada). Os valores médios das variáveis monitoradas dos quatro ensaios tanto do afluente quanto do efluente são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5- Indicadores de desempenho dos Ensaios 1 a 4

Parâmetros		E1 – B ( $t_r/t_c = 0,03$ )	E2 – BA ( $t_r/t_c = 0,33$ )	E3 – BA ( $t_r/t_c = 0,50$ )	E4 – BA ( $t_r/t_c = 0,67$ )
COVA	( $\text{gDQO}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	6,0	5,9	5,9	6,0
COVR	( $\text{gDQO}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	5,5	5,4	5,5	5,6
$C_{SAFL}$	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$3918 \pm 89$ <sup>(16)</sup>	$3886 \pm 71$ <sup>(13)</sup>	$3952 \pm 83$ <sup>(13)</sup>	$3900 \pm 87$ <sup>(11)</sup>
$\epsilon_{SF}$	(%)	$91 \pm 2$ <sup>(16)</sup>	$92 \pm 1$ <sup>(13)</sup>	$93 \pm 1$ <sup>(13)</sup>	$93 \pm 1$ <sup>(11)</sup>
$C_{CAFL}$	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$1713 \pm 80$ <sup>(16)</sup>	$1596 \pm 53$ <sup>(13)</sup>	$1575 \pm 57$ <sup>(13)</sup>	$1620 \pm 99$ <sup>(11)</sup>
$\epsilon_{CF}$	(%)	$99 \pm 0,2$ <sup>(16)</sup>	$99 \pm 0,1$ <sup>(13)</sup>	$99 \pm 0,2$ <sup>(13)</sup>	$99 \pm 0,4$ <sup>(11)</sup>
$\text{pH}_{AFL}$	-	$8,1 \pm 0,1$ <sup>(8)</sup>	$8,0 \pm 0,1$ <sup>(11)</sup>	$8,3 \pm 0,1$ <sup>(13)</sup>	$8,4 \pm 0,05$ <sup>(5)</sup>
$\text{pH}_{EFL}$	-	$7,2 \pm 0,2$ <sup>(8)</sup>	$7,5 \pm 0,5$ <sup>(11)</sup>	$7,5 \pm 0,3$ <sup>(13)</sup>	$7,8 \pm 0,1$ <sup>(5)</sup>
$\text{AVT}_{AFL}$	( $\text{mgHAc}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$109 \pm 5$ <sup>(6)</sup>	$127 \pm 20$ <sup>(11)</sup>	$138 \pm 11$ <sup>(13)</sup>	$137 \pm 4$ <sup>(5)</sup>
$\text{AVT}_{EFL}$	( $\text{mgHAc}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$30 \pm 6$ <sup>(6)</sup>	$29 \pm 7$ <sup>(11)</sup>	$33 \pm 9$ <sup>(13)</sup>	$28 \pm 1$ <sup>(5)</sup>
$\text{AB}_{AFL}$	( $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ )	$1050 \pm 24$ <sup>(6)</sup>	$1076 \pm 26$ <sup>(11)</sup>	$1089 \pm 25$ <sup>(13)</sup>	$1075 \pm 30$ <sup>(5)</sup>
$\text{AB}_{EFL}$	( $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ )	$1239 \pm 172$ <sup>(6)</sup>	$1225 \pm 60$ <sup>(11)</sup>	$1251 \pm 52$ <sup>(13)</sup>	$1197 \pm 72$ <sup>(5)</sup>
$V_A$	(L)	$1,02 \pm 0,03$ <sup>(16)</sup>	$0,99 \pm 0,06$ <sup>(12)</sup>	$0,97 \pm 0,09$ <sup>(13)</sup>	$1,02 \pm 0,03$ <sup>(11)</sup>
$V_G$	( $\text{mL}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ )	$586 \pm 71$ <sup>(13)</sup>	$489 \pm 335$ <sup>(7)</sup>	$734 \pm 173$ <sup>(11)</sup>	$733 \pm 101$ <sup>(11)</sup>
$V_{CH4}$	( $\text{mL}\cdot\text{ciclo}^{-1}$ )	$450 \pm 54$ <sup>(13)</sup>	$385 \pm 265$ <sup>(7)</sup>	$559 \pm 128$ <sup>(11)</sup>	$560 \pm 79$ <sup>(11)</sup>
$X_{CH4}$	(%)	$77 \pm 3$ <sup>(13)</sup>	$79 \pm 3$ <sup>(7)</sup>	$76 \pm 4$ <sup>(11)</sup>	$76 \pm 3$ <sup>(11)</sup>
$\text{PrM}$	( $\text{molCH}_4\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ )	30,3	26,2	38,4	37,8
RMCA	( $\text{molCH}_4\cdot\text{kgDQO}^{-1}$ )	5,0	4,5	6,5	6,3
RMCR	( $\text{molCH}_4\cdot\text{kgDQO}^{-1}$ )	5,6	4,8	7,0	6,8

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.

Os Ensaios 1 a 4 apresentaram concentrações de matéria orgânica na forma de DQO efluente iguais (Figura 5.17), considerando o desvio padrão (Tabela 5.5). O maior valor obtido foi igual a 93 % nos Ensaios 3 e 4. O mesmo padrão foi observado para a remoção de carboidratos (Figura 5.18), tal que o valor obtido foi igual a 99 % em todos os ensaios.

Figura 5.17- Monitoramento das concentrações de DQO dos 1 a 4 e respectivas eficiências de remoção

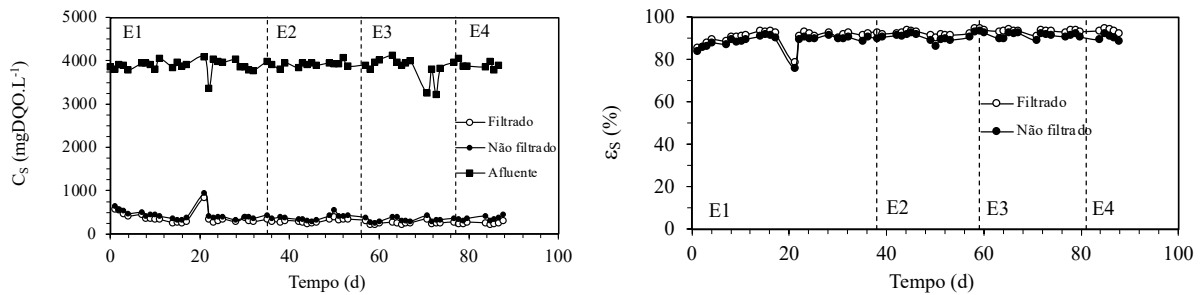
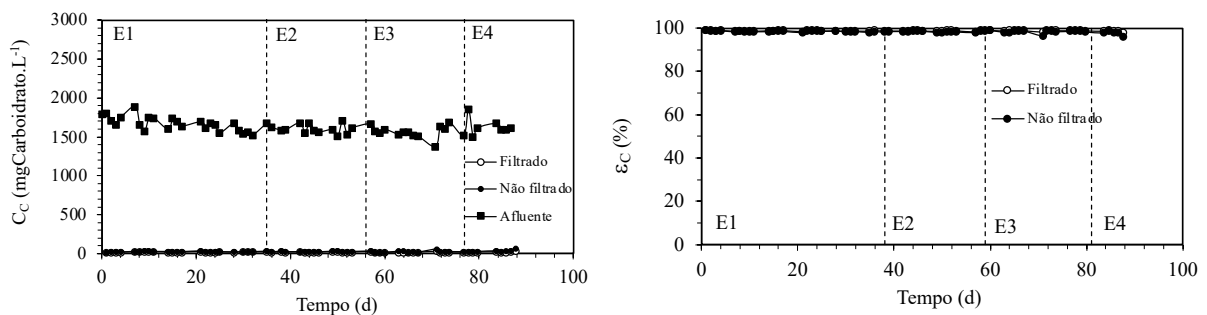


Figura 5.18- Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaio 1 a 4 e respectivas eficiências de remoção



De modo geral, durante a operação do reator nesses ensaios, houve variação do pH afluente pelo ajuste da quantidade de alcalinizante, não afetando, porém, o pH efluente, o qual teve uma média de 7,4 em relação a todos os ensaios. A redução da relação  $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$  reduziu a alcalinidade à bicarbonato afluente e, por consequência, também a efluente, mas não a ponto de desestabilizar o sistema. Este aspecto foi confirmado tanto pela remoção de ácidos do sistema quanto pela geração de alcalinidade no efluente, para todos os ensaios. É importante mencionar que, no 32° ao 36° dia de experimento (Ensaio 2), a diminuição da relação  $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$  de 0,5 para 0,25, implicou em queda no valor de pH efluente, ficando este próximo a 6,6. Dessa forma, a partir do 37° dia, aumentou-se a relação bicarbonato por DQO novamente para 0,5. A alteração do tempo de enchimento não acarretou em instabilidade do sistema (Figuras 5.19 e 5.20).

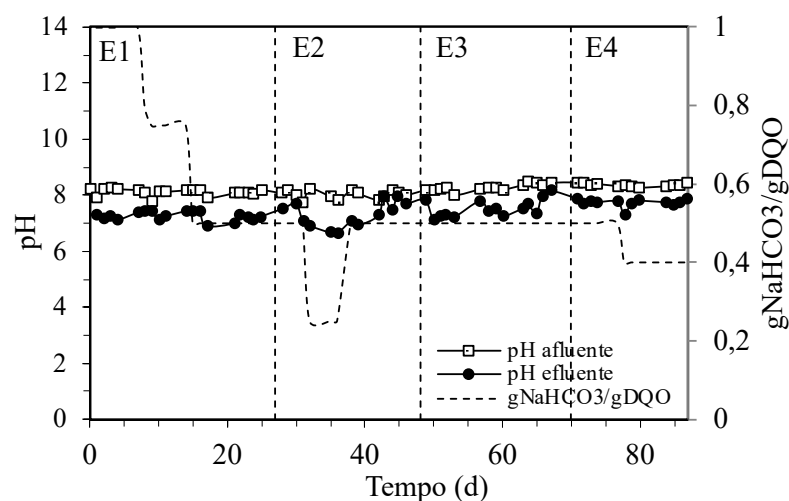
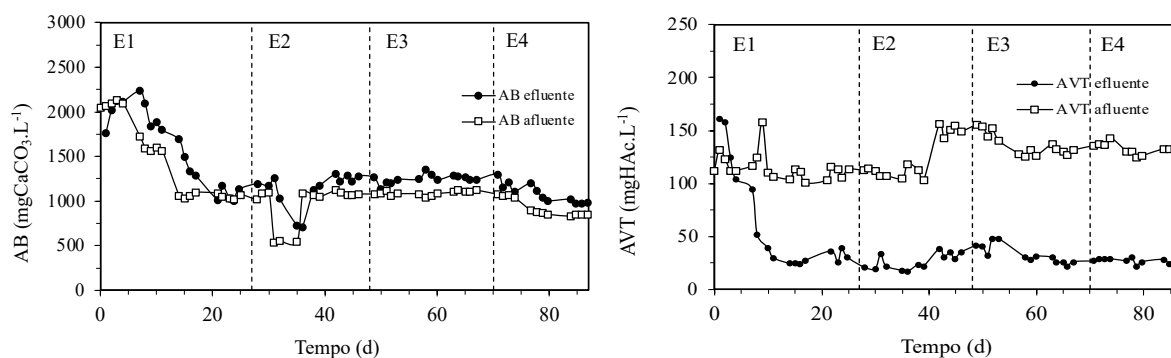
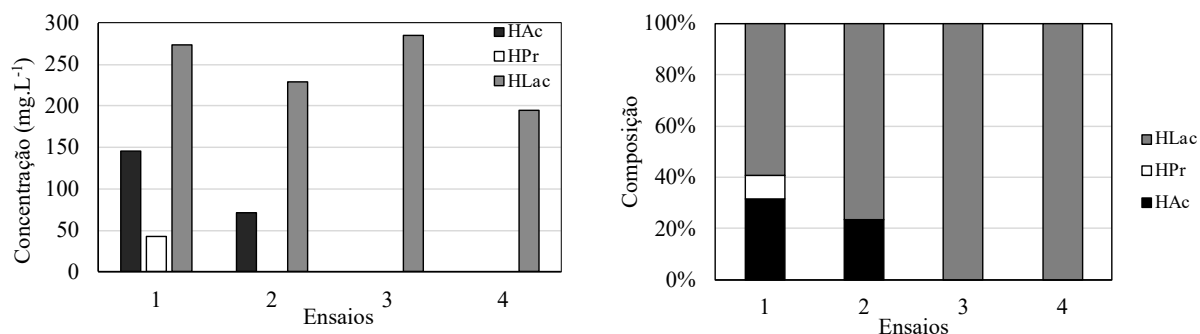
Figura 5.19- Monitoramento do pH e da relação  $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$  dos Ensaios 1 a 4

Figura 5.20- Monitoramento da alcalinidade à bicarbonato e da concentração de ácidos voláteis totais dos Ensaios 1 a 4



O aumento do tempo de alimentação resultou na diminuição da concentração de ácidos intermediários no efluente (Figura 5.21), 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 as arqueias metanogênicas. Sobretudo, o aumento do tempo de enchimento resultou também na diminuição da composição de ácido acético, de 32 para 24 e para 0 %, e de ácido propiônico, de 9 para 0 %, 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) propuseram concentrações de ácido acético acima de  $800 \text{ mg.L}^{-1}$  como indicativos de falha no processo. Ahring, Sandberg e Angelidaki (1995), por outro lado, relataram que concentrações individuais de ácidos até  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  não inibem o processo.

Figura 5.21- Monitoramento dos ácidos intermediários no efluente dos Ensaios 1 a 4



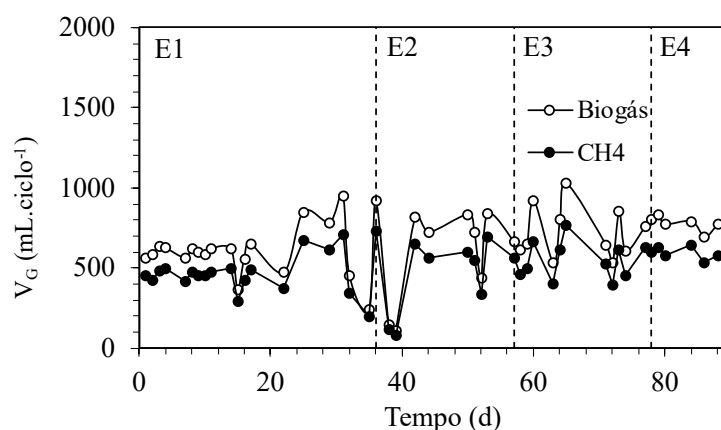
Analisando-se a série de sólidos dos Ensaios 1 a 4 (Tabela 5.6) nota-se que a concentração de sólidos totais e de sólidos voláteis totais foi maior no afluente do que no efluente. O mesmo não pode ser dito a respeito dos sólidos suspensos totais e suspensos voláteis. Porém, considerando o número de amostras analisadas, bem como o desvio padrão, percebe-se que os quatro ensaios não impuseram condições de estresse à biomassa.

Tabela 5.6- Concentração de sólidos dos Ensaios 1 a 4

Parâmetros (mg·L <sup>-1</sup> )	E1		E2		E3		E4	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
ST	4623 ± 569 (7)	2314 ± 516 (7)	3973 ± 31 (3)	1625 ± 62 (3)	3935 ± 23 (5)	1714 ± 54 (5)	3843 ± 87 (4)	1559 ± 78 (4)
SVT	2549 ± 47 (7)	440 ± 60 (7)	2428 ± 35 (3)	373 ± 41 (3)	2362 ± 57 (5)	388 ± 59 (5)	2396 ± 60 (4)	333 ± 23 (4)
SST	60 ± 20 (7)	73 ± 16 (7)	43 ± 15 (3)	53 ± 21 (3)	45 ± 9 (5)	69 ± 26 (5)	64 ± 12 (4)	95 ± 27 (4)
SSV	51 ± 21 (7)	55 ± 21 (7)	39 ± 15 (3)	42 ± 17 (3)	45 ± 14 (5)	62 ± 28 (5)	53 ± 13 (4)	77 ± 17 (4)

Os quatro tempos de alimentação operados apresentaram indicadores de desempenho de produção de biogás similares, principalmente os Ensaios 3 e 4. Apesar da pior porcentagem de metano no biogás do Ensaio 3 (76 %), o mesmo apresentou melhor remoção de DQO, tal que, aliado ao melhor rendimento de conversão de matéria orgânica removida por metano produzido, acarretou uma maior produtividade do mesmo (Tabela 5.5 e Figura 5.22). O aumento do tempo de enchimento favoreceu a produção de metano.

Figura 5.22- Produção de biogás e de metano por ciclo dos Ensaios 1 a 4



Outros autores também avaliaram o aspecto da influência da estratégia de alimentação e do tempo de enchimento em AnSBBR. Damasceno et al. (2007) avaliaram a influência do tempo de enchimento em um AnSBBR com agitação mecânica a 30 °C no tratamento de soro. Foram analisados: (i) 10 min de alimentação, portanto, operação em batelada; (ii) 2 h de alimentação (batelada alimentada/batelada); e (iii) 4 h de alimentação (batelada alimentada/batelada). Em todos os ensaios, o tempo de ciclo era de 8 h. Para valores de carga baixas (2 e 4 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>), o ensaio com 25 % de alimentação melhorou a eficiência de remoção de matéria orgânica, e já para cargas elevadas (8 e 12 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>), o ensaio com 50 % de alimentação apresentou melhor desempenho.

Bezerra et al. (2009) estudaram a influência do tempo de enchimento no tratamento de soro em um AnSBBR com recirculação da fase líquida a 30 °C. Foram analisados: (i) 2 h de alimentação; (ii) 4 h de alimentação; e (iii) 6 h de alimentação para cargas de 3, 6 e 12 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Em todos os ensaios, o tempo de ciclo era de 8 h. Nesse caso, diferentemente dos outros estudos, a utilização de tempos de enchimentos mais longos não resultou na minimização da concentração de ácidos voláteis. O ensaio com 2 h de alimentação, independente da carga, apresentou os melhores resultados em relação à concentração de AVTs, e portanto, maior estabilidade do sistema. Isso ocorreu porque foi aplicada uma carga de choque (24 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) em todas as condições. Assim, a operação com 2 h de alimentação acabou por gerar mais alcalinidade do que os outros ensaios com tempos de enchimento mais longos. Essa alcalinidade pode ter auxiliado na neutralização dos ácidos formados durante a carga de choque, proporcionando maior estabilidade ao processo.

Novaes et al. (2010a) também estudaram a influência do tempo de enchimento no tratamento de esgoto sanitário em um AnSBBR com agitação mecânica em temperatura ambiente. O reator foi operado: (i) alimentação durante 25 % do tempo de ciclo, ou seja,

batelada alimentada durante 25 % do tempo total de ciclo e batelada durante o tempo de ciclo restante; (ii) alimentação durante 50 % do tempo de ciclo, ou seja, 50 % em batelada alimentada e 50 % em batelada; (iii) alimentação durante 75 % do tempo de ciclo; e (iv) 100 % em batelada alimentada. Em todos os ensaios, o tempo de ciclo era de 8 h. O aumento do tempo de alimentação (50 e 75 % do tempo de ciclo) proporcionou maiores eficiências de remoção de matéria orgânica. A razão para esse comportamento pôde ser atribuída ao maior tempo disponível para hidrólise como resultado da alimentação gradual do reator, além de uma menor disponibilidade de substrato aos microrganismos por tempo.

Lovato et al. (2017) avaliaram a estratégia de alimentação em um AnSBBR com agitação mecânica na codigestão de soro e glicerina, com uma composição de 67 e 33 %, respectivamente, a 30 °C. A uma carga de 5 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, o reator apresentou melhores resultados 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. (2019a) examinaram a estratégia de alimentação de um AnSBBR com recirculação da fase líquida na codigestão de vinhaça e soro, com uma composição de 50 % cada, a 30 °C. A uma carga de 6,4 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, o reator apresentou resultados similares de remoção de matéria orgânica, e no que tange à produção de metano, a operação em batelada alimentada apresentou melhores resultados de produtividade e rendimento de metano.

Considerando que a alimentação gradativa, isto é, a operação em batelada alimentada, 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 6,0 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> 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 6 horas.

De modo geral, nas condições operadas, a estratégia de alimentação não apresentou forte influência sobre os parâmetros analisados, exceto para as quantidades de ácidos intermediários, apresentando melhor desempenho em termos gerais o Ensaio 3 ( $t_F/t_C = 50\%$ ). A similaridade entre os resultados encontrados denota, portanto, a robustez e a flexibilidade do reator quanto ao modo de operação. Além disso, a escolha da operação foi fundamentada também pelo aspecto de estabilidade do sistema, levando em conta que o presente trabalho teve como um dos objetivos principais o aumento da carga orgânica, e pela maior proximidade da operação em escala industrial, visto que o aumento de escala tende a aproximar a operação de uma batelada alimentada. Este fator ocorre devido à dificuldade de alimentar grandes quantidades de volume em curtos períodos de tempo.



## 5.6 ENSAIO 5 (100 % M – 6575 mgDQO·L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 30 °C)

Neste ensaio (Tabela 5.7), o AnSBBR foi operado em bateladas alimentadas sequenciais (3 h de tempo de enchimento representando 50 % do tempo de ciclo) a 30 °C, teve duração de 20 dias, e foi iniciado a uma relação de bicarbonato por DQO de 0,4, sendo posteriormente diminuída para 0,25. Os dados de pH, alcalinidade e ácidos voláteis levaram em conta aqueles coletados enquanto a relação se encontrava em 0,25.

O reator operou a uma COVA efetiva de 10,0 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, sendo desta removidos 92 %. A condição apresentou eficiência média de remoção de matéria orgânica de 90 e 92 %, considerando amostras do efluente não filtradas e filtradas, respectivamente, e de 98 e 99 % no mesmo quesito para carboidratos. O pH afluente foi igual a 8,2 e no efluente igual a 7,9. A concentração de alcalinidade à bicarbonato foi aumentada de 869 para 1186 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> e houve uma redução da concentração de ácidos voláteis totais do sistema (254 para 65 mgHAc.L<sup>-1</sup>) indicando, portanto, o bom funcionamento do processo. A composição de metano no biogás foi igual a 76 %, com produtividade molar de metano de 84,9 molCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> e rendimento de metano por matéria orgânica removida de 9,2 molCH<sub>4</sub>.kgDQO<sup>-1</sup>.

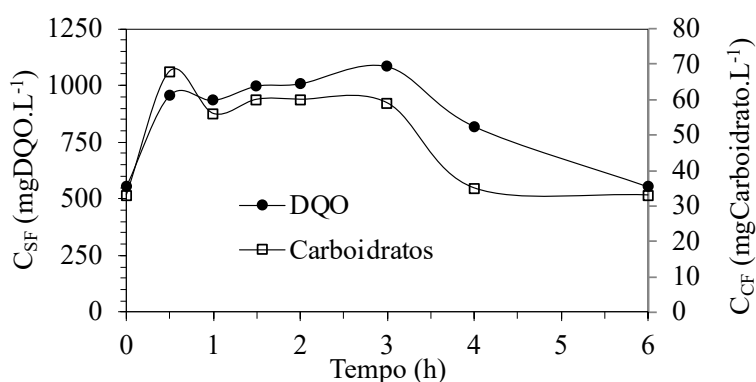
Tabela 5.7- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 5

<i>Parâmetros</i>	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>
C <sub>ST</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	6684 ± 144 <sup>(12)</sup>	692 ± 102 <sup>(12)</sup>
C <sub>SF</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	—	529 ± 83 <sup>(12)</sup>
ε <sub>ST</sub> (%)	—	90 ± 2 <sup>(12)</sup>
ε <sub>SF</sub> (%)	—	92 ± 1 <sup>(12)</sup>
C <sub>CT</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	2790 ± 65 <sup>(12)</sup>	56 ± 9 <sup>(12)</sup>
C <sub>CF</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	—	33 ± 5 <sup>(12)</sup>
ε <sub>CT</sub> (%)	—	98 ± 0,4 <sup>(12)</sup>
ε <sub>CF</sub> (%)	—	99 ± 0,2 <sup>(12)</sup>
V <sub>A</sub> (L)	0,98 ± 0,09 <sup>(12)</sup>	—
pH	8,2 ± 0,1 <sup>(8)</sup>	7,9 ± 0,2 <sup>(8)</sup>
AP (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	714 ± 38 <sup>(8)</sup>	879 ± 76 <sup>(8)</sup>
AI (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	335 ± 14 <sup>(8)</sup>	353 ± 76 <sup>(8)</sup>
AT (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1049 ± 41 <sup>(8)</sup>	1233 ± 147 <sup>(8)</sup>
AB (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	869 ± 40 <sup>(8)</sup>	1186 ± 139 <sup>(8)</sup>
AVT (mgHAc·L <sup>-1</sup> )	254 ± 60 <sup>(8)</sup>	65 ± 21 <sup>(8)</sup>
ST (mg·L <sup>-1</sup> )	6066 ± 353 <sup>(6)</sup>	2100 ± 176 <sup>(6)</sup>
SVT (mg·L <sup>-1</sup> )	4005 ± 93 <sup>(6)</sup>	529 ± 110 <sup>(6)</sup>
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	81 ± 15 <sup>(6)</sup>	100 ± 19 <sup>(6)</sup>
SSV (mg·L <sup>-1</sup> )	71 ± 21 <sup>(6)</sup>	95 ± 22 <sup>(6)</sup>
M <sub>SVT</sub> (g)	—	72,1
C <sub>X</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	27,6
C <sub>X'</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	0,999
COVA <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	10,0	—
COVR <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	9,3
COEA <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,4	—
COER <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,3
COVA <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	4,2	—
COVR <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	4,1
COEA <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,15	—
COER <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,15
PrM (molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	84,9
PrME (molCH <sub>4</sub> ·kgSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	3,1
RMCA (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	8,4	—
RMCR (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	—	9,2
V <sub>G</sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	1641 ± 86 <sup>(10)</sup>
V <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	1265 ± 79 <sup>(10)</sup>
n <sub>CH<sub>4</sub></sub> (molCH <sub>4</sub> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,22
X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	—	76 ± 3 <sup>(10)</sup>

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.

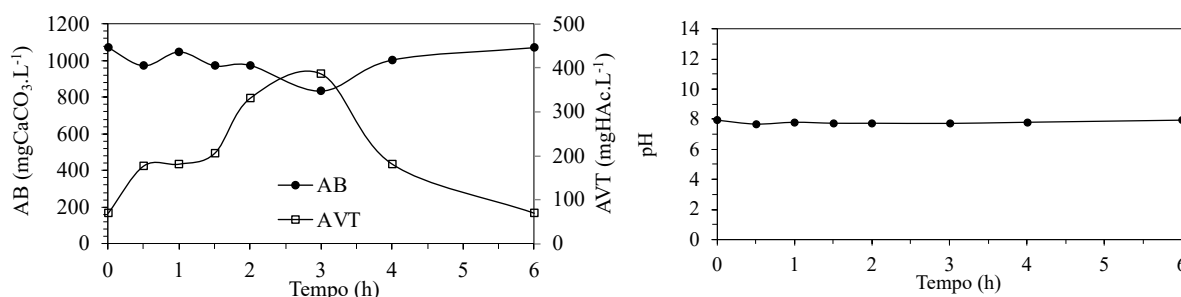
Nos perfis de matéria orgânica e carboidratos (Figura 5.23), nota-se que, no caso da DQO, o pico da concentração se deu no ponto de 3 h, isto é, ao final da alimentação, apresentando valor máximo de  $1084 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ , e mínimo ao término do ciclo de  $554 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ . No caso dos carboidratos, o pico da concentração se deu no ponto de 30 min, apresentando valor máximo de  $68 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ , sendo posteriormente reduzido a  $33 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$  ao final do ciclo.

Figura 5.23- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 5



O pico da concentração de ácidos voláteis no sistema ( $386 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ ) foi registrado ao final da alimentação (3 h) (Figura 5.24). Nesse mesmo ponto, o valor de alcalinidade à bicarbonato registrou seu valor mínimo de  $834 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ . No tempo de ciclo restante, a concentração de ácidos apresentou tendência de queda ( $70 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ ), e a concentração de alcalinidade à bicarbonato apresentou tendência de aumento ( $1068 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ ). O pH durante o ciclo apresentou variação entre 7,68 e 7,92.

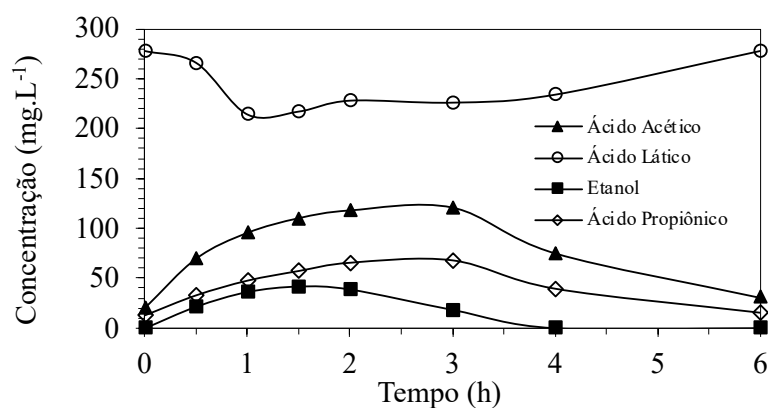
Figura 5.24- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 5



Diferentemente do que ocorreu no Ensaio 3, em que só foram registradas concentrações de ácido láctico ao longo de todo o ciclo, o aumento da carga orgânica, mediante o aumento da

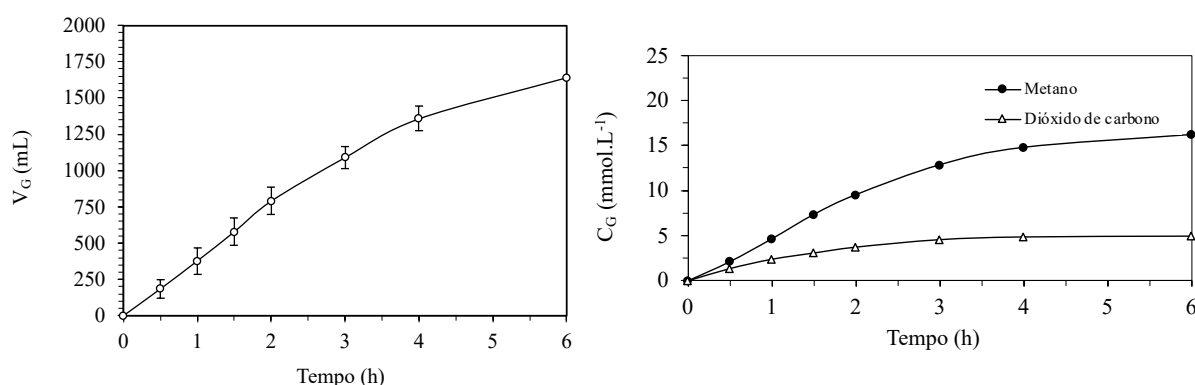
concentração afluyente, proporcionou o aparecimento de ácido acético, propiônico e etanol (Figura 5.25). Os picos de concentrações dos ácidos acético, propiônico e láctico foram iguais a 120, 68 e 278 mg.L<sup>-1</sup>, com concentrações finais de 31, 15 e 278 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. O pico de etanol foi igual a 41 mg.L<sup>-1</sup> sendo inteiramente consumido após 3 h de ciclo. Destaca-se que não foram encontradas concentrações de ácido butírico e valérico.

Figura 5.25- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 5



Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.26, observa-se que a produção volumétrica média acumulada de biogás foi crescente ao longo do ciclo, atingindo um valor médio de 1641 mL (CNTP). A produção acumulada ao final do ciclo foi de 1242 mL (CNTP) de metano e de 399 mL (CNTP) de dióxido de carbono. Desta forma, observa-se que a formação do biogás aumentou ao longo do ciclo de operação, se intensificando no ponto de 3 horas. O sistema gerou biogás com concentrações de metano maiores do que de gás carbônico ao longo de todo o ciclo, alcançando valores de 16,18 mmolCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup> e 4,90 mmolCO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, representando 77 % de metano no biogás. A produção de metano pelo sistema indica que as condições impostas foram favoráveis à conversão da matéria orgânica por vias anaeróbias.

Figura 5.26- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de  $CH_4$  e  $CO_2$  ( $C_G$ ) do Ensaio 5



A seguir, para o Ensaio 6, manteve-se o tempo de enchimento da batelada alimentada em 3 h, o tempo de ciclo em 6 h e a temperatura do biorreator em 30 °C, alterando-se apenas a COVA para 15,0 gDQO·L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, mediante o aumento da concentração afluyente para 9865 mgDQO·L<sup>-1</sup>. Os resultados são apresentados a seguir.

### 5.7 ENSAIO 6 (100 % M – 9865 mgDQO·L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 30 °C)

O Ensaio 6 teve início após o segundo período de adaptação da biomassa, visto que o biorreator esteve inoperante durante o mês de julho, sendo que a biomassa ficou armazenada na geladeira, a 4 °C, e em contato com o efluente residual do meio, durante esse período. Assim, antes de se iniciar o Ensaio 6, houve a necessidade de uma segunda etapa de adaptação da biomassa, a qual teve uma duração de 15 dias. Nesta etapa, foi dado novamente a partida utilizando-se o mesmo inóculo dos ensaios anteriores, sendo o reator submetido a um aumento gradual da carga orgânica volumétrica aplicada (mediante o aumento da concentração afluyente) para a adaptação do inóculo até atingir a COVA de 15 gDQO·L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, ou concentração de 9,865 gDQO·L<sup>-1</sup>.

A água residuária alimentada foi formulada a base de melão de soja industrial, e a suplementação do meio com bicarbonato de sódio variou de 1 para 0,5 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>. A carga aplicada inicial foi de 1,5 gDQO·L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, sendo aumentada gradativamente até 14,9 gDQO·L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. A adaptação da biomassa às condições impostas foi confirmada pelos resultados iniciais apresentados durante o referido período (90 % e 98 % de eficiência de

remoção de DQO e carboidratos para amostras filtradas, respectivamente). Os resultados são apresentados a seguir.

O Ensaio 6 (Tabela 5.8) teve duração de 21 dias, foi operado em bateladas alimentadas sequenciais com tempo de enchimento de 3 h a 30 °C com COVA de 14,9 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, e tendo sido aquele com maior variação da relação de bicarbonato de sódio por DQO afluente (0,5 para 0,25), decorrente do período de adaptação da biomassa. Assim, os dados de pH, alcalinidade e ácidos voláteis levaram em conta aqueles coletados enquanto a relação se encontrava em 0,25.

O reator operou a uma COVA efetiva de 14,9 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, sendo desta removidos 86 %. A condição apresentou eficiência média de remoção de matéria orgânica de 83 e 86 %, considerando amostras do efluente não filtradas e filtradas, respectivamente, e de 97 e 98 % no mesmo quesito para carboidratos. O pH afluente foi igual a 8,1 e no efluente igual a 7,9. A concentração de alcalinidade à bicarbonato foi aumentada de 1228 para 1572 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> e houve uma redução da concentração de ácidos voláteis totais do sistema (477 para 247 mgHAc.L<sup>-1</sup>) indicando, portanto, o bom funcionamento do processo. A composição de metano no biogás foi igual a 74 %, com produtividade molar de metano de 140,9 molCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> e rendimento de metano por matéria orgânica removida de 11,0 molCH<sub>4</sub>.kgDQO<sup>-1</sup>.

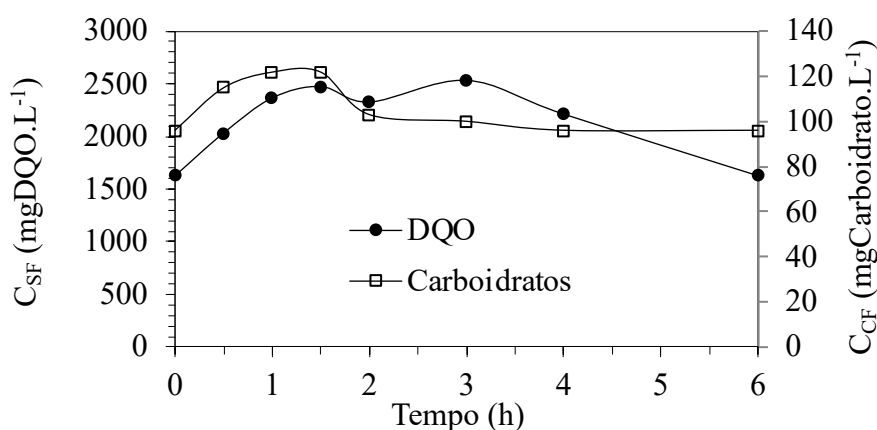
Tabela 5.8- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 6

<i>Parâmetros</i>	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>
C <sub>ST</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	10124 ± 149 <sup>(13)</sup>	1710 ± 380 <sup>(13)</sup>
C <sub>SF</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	—	1413 ± 333 <sup>(13)</sup>
ε <sub>ST</sub> (%)	—	83 ± 4 <sup>(13)</sup>
ε <sub>SF</sub> (%)	—	86 ± 3 <sup>(13)</sup>
C <sub>CT</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	4478 ± 371 <sup>(13)</sup>	126 ± 25 <sup>(13)</sup>
C <sub>CF</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	—	88 ± 16 <sup>(13)</sup>
ε <sub>CT</sub> (%)	—	97 ± 0,6 <sup>(13)</sup>
ε <sub>CF</sub> (%)	—	98 ± 0,4 <sup>(13)</sup>
V <sub>A</sub> (L)	0,95 ± 0,23 <sup>(13)</sup>	—
pH	8,1 ± 0,1 <sup>(9)</sup>	7,9 ± 0,2 <sup>(9)</sup>
AP (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1084 ± 65 <sup>(9)</sup>	1229 ± 176 <sup>(9)</sup>
AI (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	482 ± 31 <sup>(9)</sup>	518 ± 62 <sup>(9)</sup>
AT (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1566 ± 40 <sup>(9)</sup>	1747 ± 224 <sup>(9)</sup>
AB (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1228 ± 46 <sup>(9)</sup>	1572 ± 249 <sup>(9)</sup>
AVT (mgHAc·L <sup>-1</sup> )	477 ± 11 <sup>(9)</sup>	247 ± 106 <sup>(9)</sup>
ST (mg·L <sup>-1</sup> )	8699 ± 1651 <sup>(4)</sup>	3524 ± 560 <sup>(4)</sup>
SVT (mg·L <sup>-1</sup> )	5498 ± 892 <sup>(4)</sup>	1119 ± 217 <sup>(4)</sup>
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	161 ± 156 <sup>(4)</sup>	211 ± 41 <sup>(4)</sup>
SSV (mg·L <sup>-1</sup> )	148 ± 142 <sup>(4)</sup>	191 ± 36 <sup>(4)</sup>
M <sub>SVT</sub> (g)	—	111,3
C <sub>X</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	43,2
C <sub>X'</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	1,387
COVA <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	14,9	—
COVR <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	12,8
COEA <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,3	—
COER <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,3
COVA <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	6,6	—
COVR <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	6,5
COEA <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,15	—
COER <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,15
PrM (molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	140,9
PrME (molCH <sub>4</sub> ·kgSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	3,3
RMCA (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	9,5	—
RMCR (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	—	11,0
V <sub>G</sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	2768 ± 312 <sup>(7)</sup>
V <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	2035 ± 217 <sup>(7)</sup>
n <sub>CH<sub>4</sub></sub> (molCH <sub>4</sub> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,36
X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	—	74 ± 5 <sup>(7)</sup>

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.

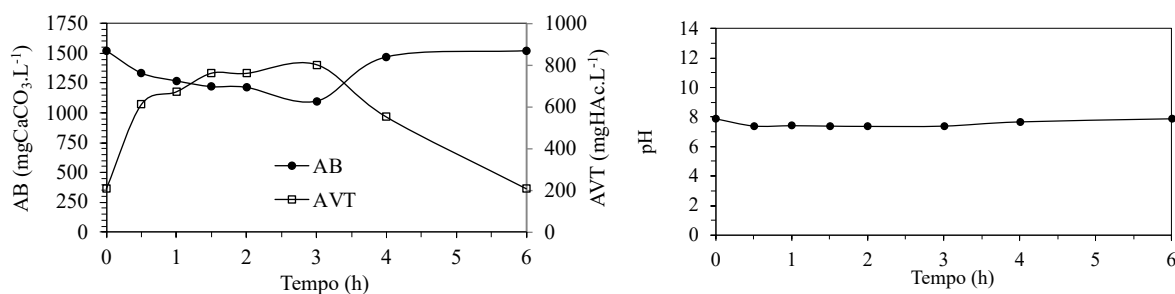
Nos perfis de matéria orgânica e carboidratos (Figura 5.27), nota-se que, no caso da DQO, o pico da concentração se deu no ponto de 3 h, isto é, ao final da alimentação, apresentando valor máximo de 2529 mgDQO.L<sup>-1</sup>, e mínimo ao término do ciclo de 1627 mgDQO.L<sup>-1</sup>. No caso dos carboidratos, o pico da concentração se deu no ponto da 1,5 h, apresentando valor máximo de 122 mgCarboidratos.L<sup>-1</sup>, sendo posteriormente reduzido a 96 mgCarboidratos.L<sup>-1</sup> ao final do ciclo.

Figura 5.27- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 6



O pico da concentração de ácidos voláteis no sistema (801 mgHAc.L<sup>-1</sup>) foi registrado ao final da alimentação (3 h) (Figura 5.28). Nesse mesmo ponto, o valor de alcalinidade à bicarbonato registrou seu valor mínimo de 1096 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>. No tempo de ciclo restante, a concentração de ácidos apresentou tendência de queda (208 mgHAc.L<sup>-1</sup>), e a concentração de alcalinidade à bicarbonato apresentou tendência de aumento (1519 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>). O pH durante o ciclo apresentou variação entre 7,36 e 7,90.

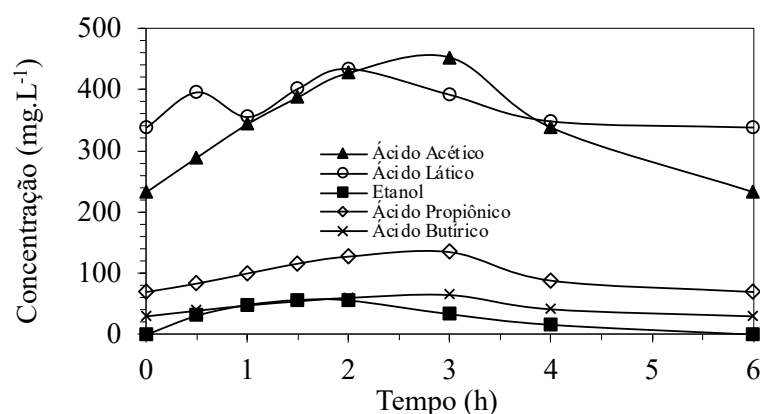
Figura 5.28- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 6





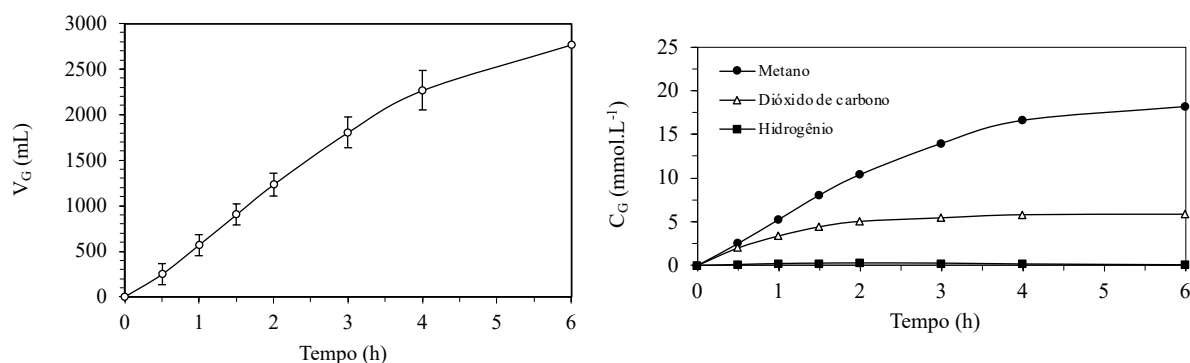
Diferentemente do que ocorreu no Ensaio 5, no Ensaio 6 houve geração e consumo de ácido butírico (Figura 5.29). Os picos de concentrações dos ácidos acético, propiônico, butírico e láctico foram iguais a 452, 135, 64 e 433 mg.L<sup>-1</sup>, com concentrações finais de 232, 68, 29 e 338 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. O pico de etanol foi igual a 55 mg.L<sup>-1</sup> sendo inteiramente consumido após 4 h de ciclo. Destaca-se que não foram encontradas concentrações de ácido valérico.

Figura 5.29- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 6



Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.30, observa-se que a produção volumétrica média acumulada de biogás foi crescente ao longo do ciclo, atingindo um valor médio de 2768 mL (CNTP). A produção acumulada ao final do ciclo foi de 2035 mL (CNTP) de metano e de 733 mL (CNTP) de dióxido de carbono. Desta forma, observa-se que a formação do biogás aumentou ao longo do ciclo de operação, se intensificando no ponto de 3 horas. Porém, diferentemente de todos os ensaios apresentados até aqui, o sistema apresentou concentrações com valores muito reduzidas de hidrogênio. O hidrogênio seguiu o comportamento de composto intermediário do metabolismo acidogênico-acetogênico-metanogênico. O sistema gerou biogás com concentrações de metano maiores do que de gás carbônico e hidrogênio ao longo de todo o ciclo, alcançando valores de 18,21 mmolCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>, 5,82 mmolCO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> e 0,08 mmolH<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, representando 76 % de metano no biogás.

Figura 5.30- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  ( $C_G$ ) do Ensaio 6



A seguir, para o Ensaio 7, manteve-se o tempo de enchimento da batelada alimentada em 3 h, o tempo de ciclo em 6 h e a temperatura do biorreator em 30 °C, alterando-se apenas a COVA para 20,0 gDQO·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>, mediante o aumento da concentração afluyente para 13150 mgDQO·L<sup>-1</sup>. Os resultados são apresentados a seguir.

### 5.8 ENSAIO 7 (100 % M – 13150 mgDQO·L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 30 °C)

Neste ensaio (Tabela 5.9), o AnSBBR foi operado em bateladas alimentadas sequenciais (3 h de tempo de enchimento) a 30 °C, teve duração de 21 dias, e foi iniciado a uma relação de bicarbonato por DQO de 0,25, sendo posteriormente aumentada para 0,33. Os dados de pH, alcalinidade e ácidos voláteis levaram em conta aqueles coletados enquanto a relação se encontrava em 0,25.

O reator operou a uma COVA efetiva de 20,6 gDQO·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>, sendo desta removidos 81 %. A condição apresentou eficiência média de remoção de matéria orgânica de 77 e 81 %, considerando amostras do efluente não filtradas e filtradas, respectivamente, e de 97 e 98 % no mesmo quesito para carboidratos. O pH afluyente foi igual a 8,2 e no efluente igual a 7,9. A concentração de alcalinidade à bicarbonato foi aumentada de 1544 para 1674 mgCaCO<sub>3</sub>·L<sup>-1</sup> e houve uma redução da concentração de ácidos voláteis totais do sistema (644 para 634 mgHAc·L<sup>-1</sup>). A composição de metano no biogás foi igual a 75 %, com produtividade molar de metano de 154,5 molCH<sub>4</sub>·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> e rendimento de metano por matéria orgânica removida de 9,3 molCH<sub>4</sub>·kgDQO<sup>-1</sup>.

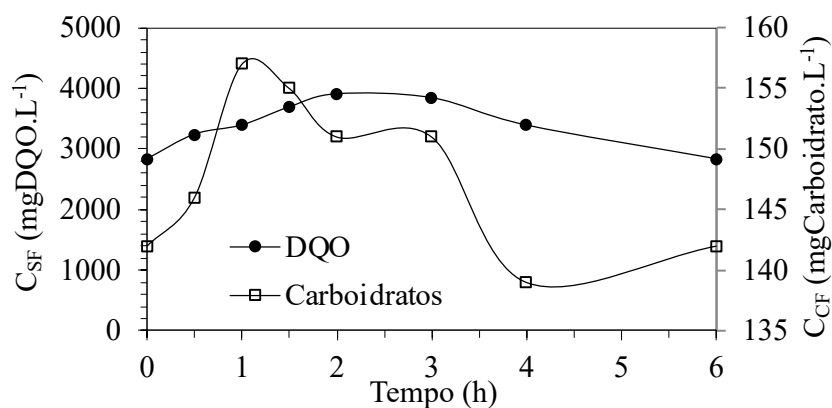
Tabela 5.9- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 7

<i>Parâmetros</i>	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>
C <sub>ST</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	13095 ± 214 <sup>(14)</sup>	2999 ± 496 <sup>(14)</sup>
C <sub>SF</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	—	2524 ± 450 <sup>(14)</sup>
ε <sub>ST</sub> (%)	—	77 ± 4 <sup>(14)</sup>
ε <sub>SF</sub> (%)	—	81 ± 4 <sup>(14)</sup>
C <sub>CT</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	6148 ± 491 <sup>(14)</sup>	204 ± 33 <sup>(14)</sup>
C <sub>CF</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	—	135 ± 25 <sup>(14)</sup>
ε <sub>CT</sub> (%)	—	97 ± 0,7 <sup>(14)</sup>
ε <sub>CF</sub> (%)	—	98 ± 0,5 <sup>(14)</sup>
V <sub>A</sub> (L)	1,05 ± 0,09 <sup>(14)</sup>	—
pH	8,2 ± 0,1 <sup>(11)</sup>	7,9 ± 0,1 <sup>(11)</sup>
AP (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1449 ± 58 <sup>(11)</sup>	1467 ± 203 <sup>(11)</sup>
AI (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	552 ± 50 <sup>(11)</sup>	657 ± 130 <sup>(11)</sup>
AT (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	2001 ± 82 <sup>(11)</sup>	2124 ± 291 <sup>(11)</sup>
AB (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1544 ± 78 <sup>(11)</sup>	1674 ± 288 <sup>(11)</sup>
AVT (mgHAc·L <sup>-1</sup> )	644 ± 15 <sup>(11)</sup>	634 ± 233 <sup>(11)</sup>
ST (mg·L <sup>-1</sup> )	12030 ± 324 <sup>(4)</sup>	4359 ± 518 <sup>(4)</sup>
SVT (mg·L <sup>-1</sup> )	7878 ± 133 <sup>(4)</sup>	1480 ± 257 <sup>(4)</sup>
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	143 ± 26 <sup>(4)</sup>	308 ± 84 <sup>(4)</sup>
SSV (mg·L <sup>-1</sup> )	121 ± 25 <sup>(4)</sup>	270 ± 82 <sup>(4)</sup>
M <sub>SVT</sub> (g)	—	119,1
C <sub>X</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	44,4
C <sub>X'</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	1,784
COVA <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	20,6	—
COVR <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	16,6
COEA <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,5	—
COER <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,4
COVA <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	9,7	—
COVR <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	9,4
COEA <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,22	—
COER <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,21
PrM (molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	154,5
PrME (molCH <sub>4</sub> ·kgSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	3,5
RMCA (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	7,5	—
RMCR (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	—	9,3
V <sub>G</sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	3121 ± 207 <sup>(11)</sup>
V <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	2324 ± 176 <sup>(11)</sup>
n <sub>CH<sub>4</sub></sub> (molCH <sub>4</sub> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,41
X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	—	75 ± 4 <sup>(11)</sup>

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.

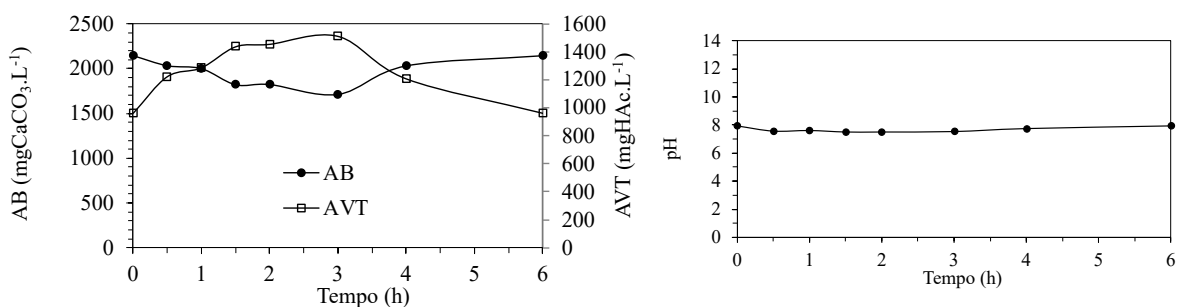
Nos perfis de matéria orgânica e carboidratos (Figura 5.31), nota-se que, no caso da DQO, o pico da concentração se deu no ponto de 2 h, apresentando valor máximo de  $3904 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ , e mínimo ao término do ciclo de  $2823 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ . No caso dos carboidratos, o pico da concentração se deu no ponto de 1 h, apresentando valor máximo de  $157 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ , sendo posteriormente reduzido a  $142 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$  ao final do ciclo.

Figura 5.31- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 7



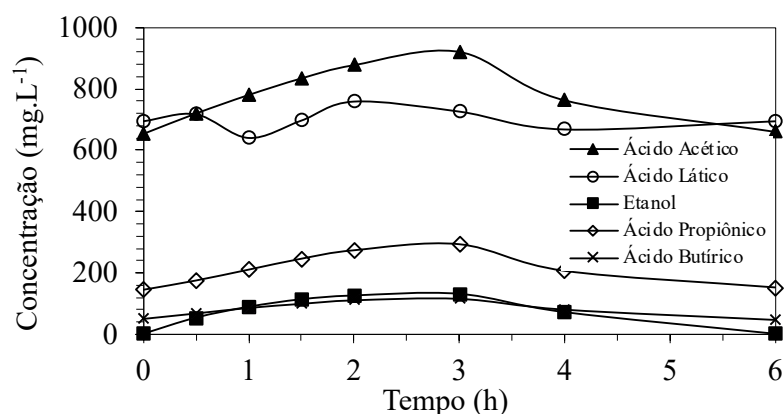
O pico da concentração de ácidos voláteis no sistema ( $1512 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ ) foi registrado ao final da alimentação (3 h) (Figura 5.32). Nesse mesmo ponto, o valor de alcalinidade à bicarbonato registrou seu valor mínimo de  $1711 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ . No tempo de ciclo restante, a concentração de ácidos apresentou tendência de queda ( $959 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ ), e a concentração de alcalinidade à bicarbonato apresentou tendência de aumento ( $2140 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ ). O pH durante o ciclo apresentou variação entre 7,50 e 7,91.

Figura 5.32- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 7



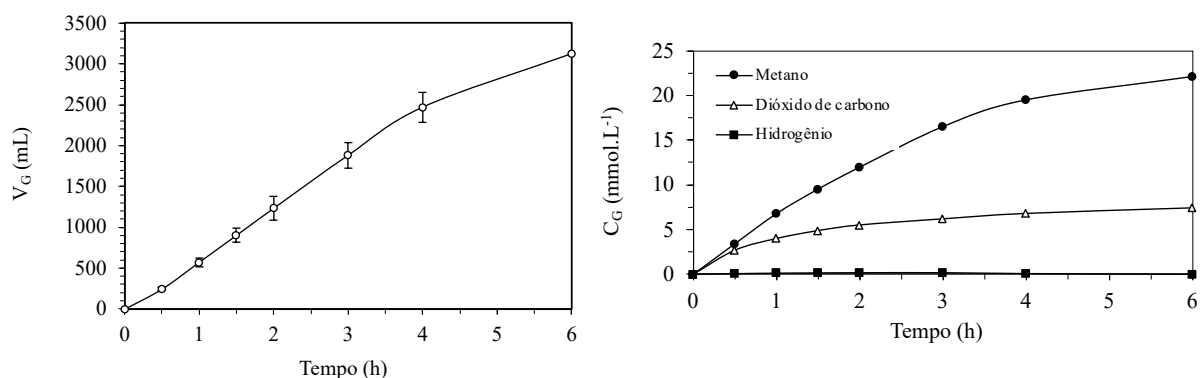
Analogamente ao que ocorreu no Ensaio 6, no Ensaio 7 também houve geração e consumo de ácido butírico (Figura 5.33). Os picos de concentrações dos ácidos acético, propiônico, butírico e lático foram iguais a 920, 292, 116 e 760 mg.L<sup>-1</sup>, com concentrações finais de 660, 151, 48 e 695 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. O pico de etanol foi igual a 130 mg.L<sup>-1</sup> sendo inteiramente consumido após 4 h de ciclo. Destaca-se que não foram encontradas concentrações de ácido valérico.

Figura 5.33- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 7



Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.34, observa-se que a produção volumétrica média acumulada de biogás foi crescente ao longo do ciclo, atingindo um valor médio de 3121 mL (CNTP). A produção acumulada ao final do ciclo foi de 2324 mL (CNTP) de metano e de 797 mL (CNTP) de dióxido de carbono. Desta forma, observa-se que a formação do biogás aumentou ao longo do ciclo de operação, se intensificando no ponto de 3 horas. Analogamente ao ocorrido no Ensaio 6, o sistema apresentou concentrações com valores muito reduzidas de hidrogênio. O hidrogênio seguiu o comportamento de composto intermediário do metabolismo acidogênico-acetogênico-metanogênico. O sistema gerou biogás com concentrações de metano maiores do que de gás carbônico e hidrogênio ao longo de todo o ciclo, alcançando valores de 22,16 mmolCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>, 7,40 mmolCO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> e 0,00 mmolH<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, representando 75 % de metano no biogás.

Figura 5.34- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de  $CH_4$ ,  $H_2$  e  $CO_2$  ( $C_G$ ) do Ensaio 7



## 5.9 ANÁLISE DO AUMENTO DA CARGA ORGÂNICA (ENSAIOS 3, 5, 6 e 7)

Durante essa etapa, o reator foi operado por um total de 83 dias. Os quatro ensaios (3, 5, 6 e 7) foram operados a uma mesma temperatura (30 °C) e estratégia de alimentação (batelada alimentada), alternando-se a concentração afluenta (3,750, 6,575, 9,865 e 13,15 gDQO.L<sup>-1</sup>), e portanto, a carga orgânica (6, 10, 15 e 20 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>). Os valores médios das variáveis monitoradas dos quatro ensaios tanto do afluenta quanto do efluenta são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10- Indicadores de desempenho dos Ensaios 3, 5, 6 e 7

Parâmetros		E3	E5	E6	E7
COVA	(gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	5,9	10,0	14,9	20,6
COVR	(gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	5,5	9,3	12,8	16,6
C <sub>SAFL</sub>	(mg·L <sup>-1</sup> )	3952 ± 83 <sup>(13)</sup>	6684 ± 144 <sup>(12)</sup>	10124 ± 149 <sup>(13)</sup>	13095 ± 214 <sup>(14)</sup>
ε <sub>SF</sub>	(%)	93 ± 1 <sup>(13)</sup>	92 ± 1 <sup>(12)</sup>	86 ± 3 <sup>(13)</sup>	81 ± 4 <sup>(14)</sup>
C <sub>CAFL</sub>	(mg·L <sup>-1</sup> )	1575 ± 57 <sup>(13)</sup>	2790 ± 65 <sup>(12)</sup>	4478 ± 371 <sup>(13)</sup>	6148 ± 491 <sup>(14)</sup>
ε <sub>CF</sub>	(%)	99 ± 0,2 <sup>(13)</sup>	99 ± 0,2 <sup>(12)</sup>	98 ± 0,4 <sup>(13)</sup>	98 ± 0,5 <sup>(14)</sup>
pH <sub>AFI</sub>	-	8,3 ± 0,1 <sup>(13)</sup>	8,2 ± 0,05 <sup>(8)</sup>	8,1 ± 0,07 <sup>(9)</sup>	8,2 ± 0,14 <sup>(11)</sup>
pH <sub>EFL</sub>	-	7,5 ± 0,3 <sup>(13)</sup>	7,9 ± 0,2 <sup>(8)</sup>	7,9 ± 0,2 <sup>(9)</sup>	7,9 ± 0,1 <sup>(11)</sup>
AVT <sub>AFI</sub>	(mgHAc·L <sup>-1</sup> )	138 ± 11 <sup>(13)</sup>	254 ± 60 <sup>(8)</sup>	477 ± 11 <sup>(9)</sup>	644 ± 15 <sup>(11)</sup>
AVT <sub>EFL</sub>	(mgHAc·L <sup>-1</sup> )	33 ± 9 <sup>(13)</sup>	65 ± 21 <sup>(8)</sup>	247 ± 106 <sup>(9)</sup>	634 ± 233 <sup>(11)</sup>
AB <sub>AFI</sub>	(mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1089 ± 25 <sup>(13)</sup>	869 ± 40 <sup>(8)</sup>	1228 ± 46 <sup>(9)</sup>	1544 ± 78 <sup>(11)</sup>
AB <sub>EFL</sub>	(mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1251 ± 52 <sup>(13)</sup>	1186 ± 139 <sup>(8)</sup>	1572 ± 249 <sup>(9)</sup>	1674 ± 288 <sup>(11)</sup>
V <sub>A</sub>	(L)	0,97 ± 0,09 <sup>(13)</sup>	0,98 ± 0,09 <sup>(12)</sup>	0,95 ± 0,2 <sup>(13)</sup>	1,05 ± 0,09 <sup>(14)</sup>
V <sub>G</sub>	(mL·ciclo <sup>-1</sup> )	734 ± 173 <sup>(11)</sup>	1641 ± 86 <sup>(10)</sup>	2768 ± 312 <sup>(7)</sup>	3121 ± 207 <sup>(11)</sup>
V <sub>CH4</sub>	(mL·ciclo <sup>-1</sup> )	559 ± 128 <sup>(11)</sup>	1242 ± 65 <sup>(10)</sup>	2035 ± 217 <sup>(7)</sup>	2324 ± 176 <sup>(11)</sup>
X <sub>CH4</sub>	(%)	76 ± 4 <sup>(11)</sup>	76 ± 3 <sup>(10)</sup>	74 ± 5 <sup>(7)</sup>	75 ± 4 <sup>(11)</sup>
PrM	(molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	38,4	84,9	140,9	154,5
RMCA	(molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	6,5	8,4	9,5	7,5
RMCR	(molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	7,0	9,2	11,0	9,3

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.

Em função das concentrações de DQO afluente terem sido maiores, as concentrações efluente também foram maiores. O aumento da carga de 6 para 10 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> não resultou em queda da eficiência de remoção de matéria orgânica. No entanto, o aumento de 10 para 15 e depois para 20 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, resultou na diminuição deste parâmetro (Figura 5.35), de modo que os Ensaios 3, 5, 6 e 7 apresentaram eficiências médias de remoção de DQO de 93, 92, 86 e 81 %, respectivamente. Ressalta-se que os Ensaios 3, 5 e 6 não foram realizados cronologicamente. Deste modo, a fim de facilitar a visualização dos dados de interesse, os gráficos apresentados nesse sub-item (5.9) apresentam em seu eixo horizontal um espaçamento vazio condizente ao período do Ensaio 4 e da segunda fase de adaptação da biomassa.

O mesmo padrão apresentado pelo parâmetro de DQO também foi apresentado para os carboidratos, no sentido de maiores concentrações afluente resultarem em maiores valores efluente, no entanto em menor proporção à da diferença da DQO. Já com relação à eficiência de remoção, o aumento de carga orgânica não resultou no decaimento do parâmetro, apresentando valores médios similares (Figura 5.36), de modo que os Ensaios 3, 5, 6 e 7 apresentaram eficiência média de 99, 99, 98 e 98 %, respectivamente.

Figura 5.35- Monitoramento das concentrações de DQO dos Ensaio 3, 5, 6 e 7 e respectivas eficiências de remoção

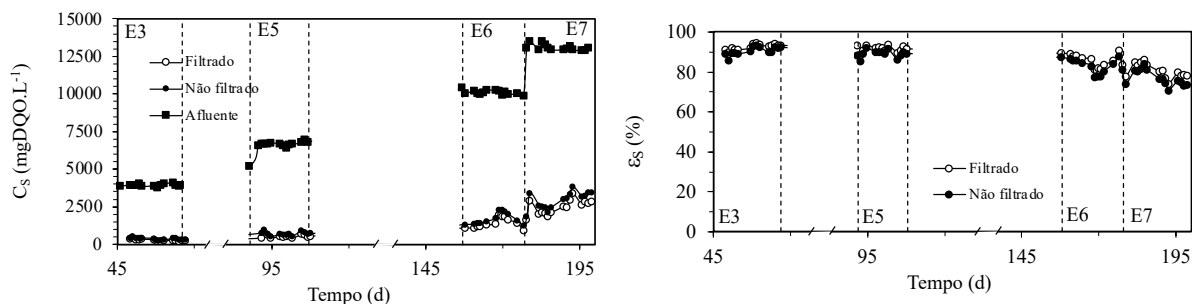
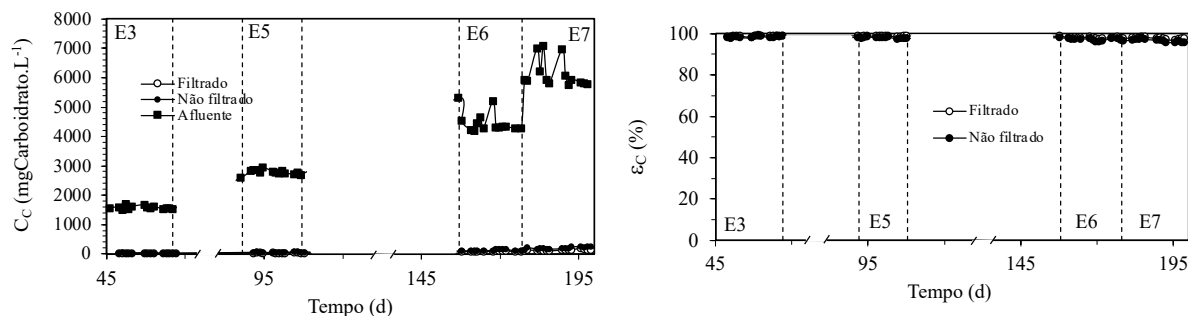


Figura 5.36- Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaio 3, 5, 6 e 7 e respectivas eficiências de remoção



As condições em questão apresentaram pouca variação do pH afluente, visto que a relação de alcalinizante por matéria orgânica na forma de DQO foi mantida em 0,25 na maior parte do tempo (Figura 5.37). Os valores médios de pH dos efluentes dos Ensaio 3, 5, 6 e 7 foram de 7,5, 7,9, 7,9 e 7,9, respectivamente, mantendo-se, portanto, dentro da faixa ideal de pH para a reatores metanogênicos.

Quanto ao aspecto de estabilidade (Figura 5.38), pode-se perceber uma variação pronunciada na concentração de ácidos voláteis totais nos Ensaio 6 e 7. No Ensaio 6 ( $15 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ), no 169º dia de operação ou no 18º dia dessa condição, o reator começou a vazar por conta do acúmulo acentuado de sólidos no reator, o qual fez com que a pressão interna do mesmo aumentasse, e prejudicasse a transferência de massa, trazendo instabilidade ao sistema. Isso ocorreu porque não foi realizado uma lavagem do reator antes do início dessa condição. O reator, naquele ponto, estava em restrição física. Assim, foi necessário abrir o reator para lavagem dos sólidos. Após lavagem, o desempenho do reator tendeu ao valor anterior ao acúmulo de sólidos. Dessa forma, para o Ensaio 7, a fim de evitar mais acúmulo de sólidos, visto que a carga seria maior ( $20 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ), foram realizadas lavagens semanais.



No Ensaio 7, no 186º dia de operação ou no 8º dia dessa condição, o reator começou a acidificar, de modo que o desempenho começou a piorar dia após dia, incluindo eficiência de remoção, produtividade e rendimento de metano, ou seja, o reator atingiu o seu limite bioquímico. A causa está na limitação da capacidade enzimática dos microrganismos relativa ao metabolismo (catabolismo, principalmente), cuja situação de saturação provoca o desequilíbrio entre as populações anaeróbias. Dessa maneira, a fim de se evitar que o reator entrasse em colapso, foi necessário aumentar para 33 % a relação de bicarbonato por DQO.

Figura 5.37- Monitoramento do pH e da relação  $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$  dos Ensaio 3, 5, 6 e 7

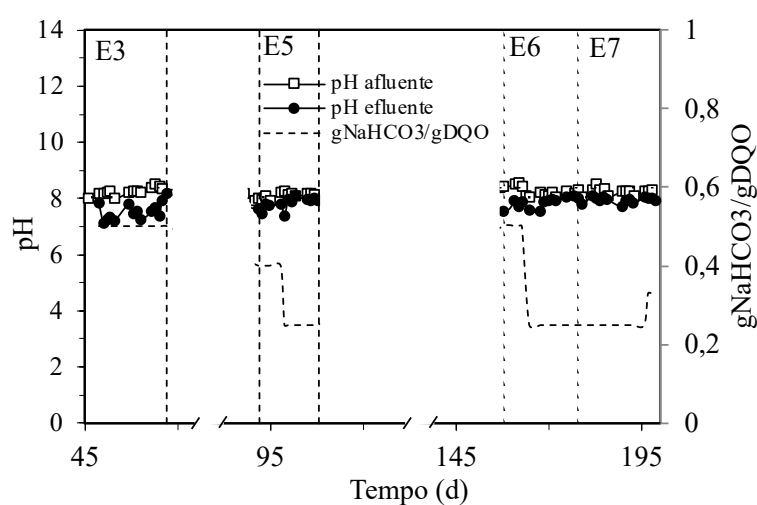
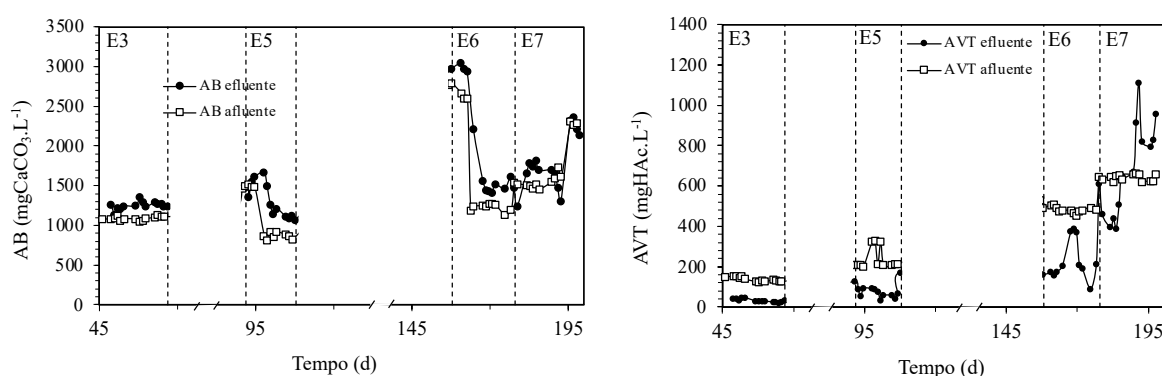


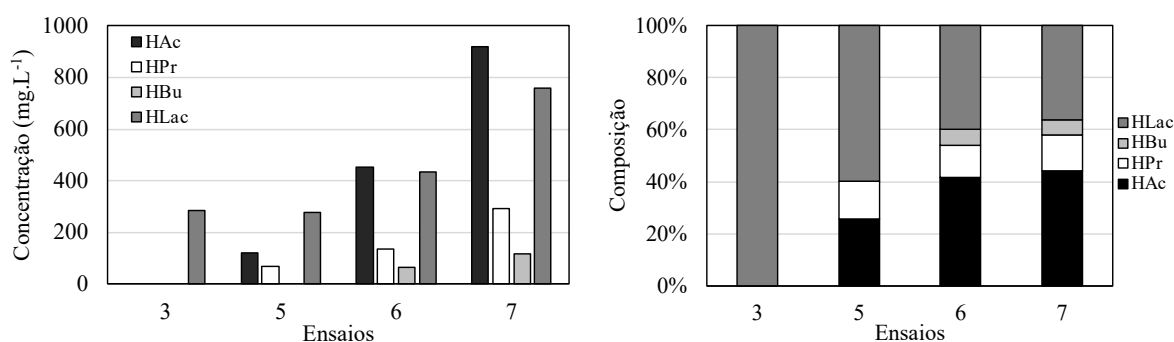
Figura 5.38- Monitoramento da alcalinidade à bicarbonato e da concentração de ácidos voláteis totais dos Ensaio 3, 5, 6 e 7



O aumento da carga orgânica resultou no aumento da concentração de ácidos intermediários no efluente (Figura 5.39), e na detecção de ácidos propiônico e butírico. No caso da composição desses ácidos, para o Ensaio 3, 100 % correspondia ao ácido láctico, para o Ensaio 5, 60, 26 e 14 % correspondiam aos ácidos láctico, acético e propiônico, respectivamente.

Para o Ensaio 6, 40, 42, 12 e 6 % correspondiam aos ácidos láctico, acético, propiônico e butírico, respectivamente, e para o Ensaio 7, 36, 44, 14 e 6 % correspondiam aos ácidos láctico, acético, propiônico e butírico, respectivamente. Hill, Cobb e Bolte (1987), por exemplo, propuseram proporções de ácido propiônico por ácido acético acima de 1,4 como indicativo de falha. Para o Ensaio 5, essa proporção foi igual a 0,56. Para o Ensaio 6, foi igual a 0,30 e, para o Ensaio 7, foi igual a 0,32.

Figura 5.39- Monitoramento dos ácidos intermediários no efluente dos Ensaios 3, 5, 6 e 7



Pela série de sólidos dos Ensaios 3, 5, 6 e 7 (Tabela 5.11) nota-se que a concentração de sólidos totais e de sólidos voláteis totais foi maior no afluente do que no efluente. O mesmo não pode ser dito a respeito dos sólidos suspensos totais e suspensos voláteis, principalmente no Ensaio 7, sugerindo, portanto, um leve desprendimento da biomassa do reator.

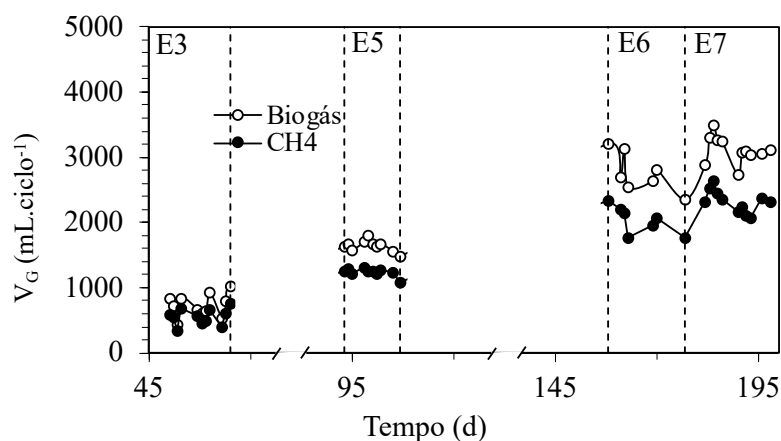
Tabela 5.11- Concentração de sólidos dos Ensaios 3, 5, 6 e 7

Parâmetros (mg·L <sup>-1</sup> )	E3		E5		E6		E7	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
ST	3935 ± 23 (5)	1714 ± 54 (5)	6066 ± 353 (6)	2100 ± 176 (6)	8699 ± 1651 (4)	3524 ± 560 (4)	12030 ± 324 (4)	4359 ± 518 (4)
SVT	2362 ± 57 (5)	388 ± 59 (5)	4005 ± 93 (6)	529 ± 110 (6)	5498 ± 892 (4)	1119 ± 217 (4)	7878 ± 133 (4)	1480 ± 257 (4)
SST	45 ± 9 (5)	69 ± 26 (5)	81 ± 15 (6)	100 ± 19 (6)	161 ± 156 (4)	211 ± 41 (4)	143 ± 26 (4)	308 ± 84 (4)
SSV	45 ± 14 (5)	62 ± 28 (5)	71 ± 21 (6)	95 ± 22 (6)	148 ± 142 (4)	191 ± 36 (4)	121 ± 25 (4)	270 ± 82 (4)

O aumento da carga orgânica, e conseqüentemente do substrato, resultou no aumento da produção de biogás (Figura 5.40), sendo esse aumento ainda mais acentuado nos Ensaios 6 e 7. A porcentagem de metano no biogás foi igual em todos os ensaios, levando em conta o desvio

padrão (Tabela 5.10). O Ensaio 6, porém, se destacou pelo melhor aproveitamento de metano produzido por substrato consumido. O aumento da carga orgânica favoreceu a produção de metano.

Figura 5.40- Produção de biogás e de metano por ciclo dos Ensaios 3, 5, 6 e 7



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 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. Assim, grande parte dos estudos envolvendo águas residuárias, em geral, 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 de reatores menores. Esses fatores fazem com que a influência da COVA seja talvez o parâmetro mais explanado na literatura, seja pela variação da concentração afluenta ou do tempo de ciclo, ou tempo de detenção hidráulica, no caso de reatores contínuos.

Damasceno et al. (2007) estudaram o aumento da carga orgânica (2, 4, 8 e 12 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) em um AnSBBR com agitação mecânica no tratamento de soro a 30 °C. Foi destacada uma tendência de redução da eficiência de remoção de matéria orgânica conforme o aumento da carga. O mesmo padrão foi relatado por Bezerra et al. (2009), os quais investigaram diferentes cargas (3, 6 e 12 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) em um AnSBBR com recirculação da fase líquida no tratamento de soro de queijo a 30 °C, e por Bezerra et al. (2011), que analisaram o tratamento de glicerina em um AnSBBR com recirculação da fase líquida a 30 °C para as cargas de 1,5, 3,0, 4,5 e 6,0 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>.

Carvalhinha et al. (2010) estudaram a influência da COVA (1,5, 3,0, 6,0 e 9,5 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) em um AnSBBR com agitação mecânica a 30 °C no tratamento de resíduos de usinagem. A eficiência de remoção de matéria orgânica diminuiu com o aumento da carga, sendo que para a COVA de 9,5 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, o reator não atingiu a estabilidade devido à dificuldade dos microrganismos em metabolizar os compostos desta água residuária.

Albanez et al. (2017) também estudaram a influência da carga (1,5 a 8,0 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) em um AnSBBR com recirculação da fase líquida a 30 °C no tratamento de água residuária à base de xilose. A eficiência de remoção diminuiu vertiginosamente com o aumento da carga (74 para 49 %), considerando amostras filtradas. Porém, houve aumento na produtividade de metano (4,8 a 20 molCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>).

Almeida et al. (2017) analisaram o aumento da COVA (1,0 a 10,0 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) no tratamento de vinhaça em um AnSBBR com agitação mecânica a 30 °C. Assim como neste trabalho, a maior produtividade (123 molCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>) foi relatada na maior carga testada. No entanto, o melhor rendimento e composição de metano no biogás foram encontrados a uma carga de 8,0 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>.

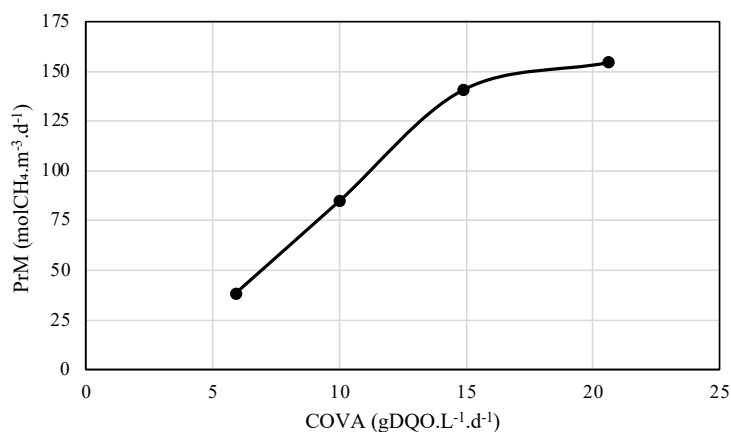
Rodrigues et al. (2021) avaliaram o aumento da carga orgânica (0,28, 0,46, 1,0, 1,88, 3,91 e 6,98 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) em um UASB no tratamento de melaço de soja a 25 °C. Novamente, o aumento da carga implicou em queda na eficiência de remoção de matéria orgânica (79, 80, 83, 80, 77 e 70 %, respectivamente). A produção de biogás variou de 12 a 1456 mL.d<sup>-1</sup>, com porcentagem de metano no biogás de 82,1 para 75,0 %. No entanto, o aumento da carga resultou na diminuição do rendimento de metano.

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 começa a diminuir, algo que foi observado durante o Ensaio 7 (Figura 5.41). Em termos gerais,

o Ensaio 6 apresentou melhor desempenho global (eficiência de remoção de DQO e carboidratos, produtividade e rendimento de metano) em comparação aos outros ensaios. Apesar do Ensaio 7 ter apresentado melhor produtividade, o reator não demonstrou estabilidade, e aliado às lavagens frequentes para evitar o acúmulo de sólidos, atingiu o limite bioquímico.

Figura 5.41- Produtividade por carga orgânica aplicada dos Ensaios 3, 5, 6 e 7



É muito importante destacar a expressividade do resultado aqui encontrado. A uma carga de 15 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, valor considerado alto para sistemas mesofílicos, o reator apresentou alta eficiência de remoção de matéria orgânica e alta produtividade, conciliando, portanto, a adequação ambiental do resíduo a um bom aproveitamento energético.

#### 5.10 ENSAIO 8 (100 % M – 9865 mgDQO.L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 35 °C)

Neste ensaio (Tabela 5.12), o AnSBBR foi operado em bateladas alimentadas sequenciais (3 h de tempo de enchimento), e não mais a 30 °C, e sim a 35 °C, teve duração de 19 dias, e foi iniciado a uma relação de bicarbonato por DQO de 0,33, sendo posteriormente diminuída para 0,25. Os dados de pH, alcalinidade e ácidos voláteis levaram em conta aqueles coletados enquanto a relação se encontrava em 0,25.

O reator operou a uma COVA efetiva de 16,2 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, sendo desta removidos 88 %. A condição apresentou eficiência média de remoção de matéria orgânica de 84 e 88 %, considerando amostras do efluente não filtradas e filtradas, respectivamente, e de 97 e 98 % no mesmo quesito para carboidratos. O pH afluente foi igual a 8,1 e no efluente igual a 7,7. A concentração de alcalinidade à bicarbonato foi aumentada de 1296 para 1763 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> e houve uma redução da concentração de ácidos voláteis totais do sistema (434 para

93 mgHAc.L<sup>-1</sup>). A composição de metano no biogás foi igual a 69 %, com produtividade molar de metano de 112,7 molCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> e rendimento de metano por matéria orgânica removida de 7,9 molCH<sub>4</sub>.kgDQO<sup>-1</sup>.

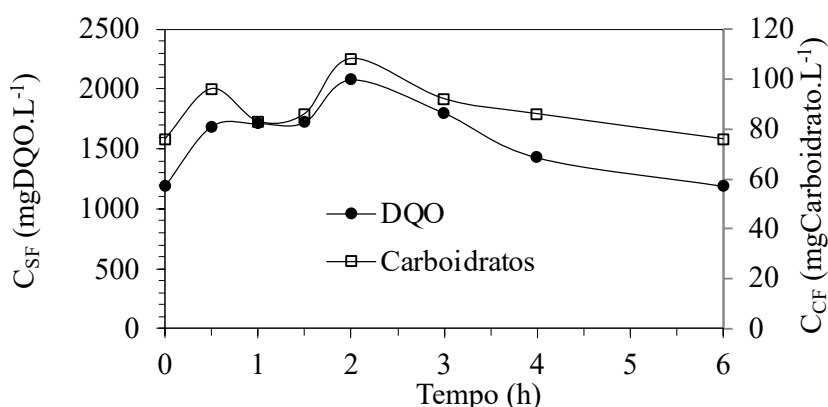
Tabela 5.12- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 8

<i>Parâmetros</i>	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>
C <sub>ST</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	10428 ± 150 <sup>(12)</sup>	1638 ± 128 <sup>(12)</sup>
C <sub>SF</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	—	1203 ± 102 <sup>(12)</sup>
ε <sub>ST</sub> (%)	—	84 ± 1 <sup>(12)</sup>
ε <sub>SF</sub> (%)	—	88 ± 1 <sup>(12)</sup>
C <sub>CT</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	4231 ± 75 <sup>(12)</sup>	130 ± 24 <sup>(12)</sup>
C <sub>CF</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	—	79 ± 12 <sup>(12)</sup>
ε <sub>CT</sub> (%)	—	97 ± 0,6 <sup>(12)</sup>
ε <sub>CF</sub> (%)	—	98 ± 0,3 <sup>(12)</sup>
V <sub>A</sub> (L)	1,03 ± 0,08 <sup>(12)</sup>	—
pH	8,1 ± 0,1 <sup>(4)</sup>	7,7 ± 0,3 <sup>(4)</sup>
AP (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1024 ± 76 <sup>(4)</sup>	1273 ± 66 <sup>(4)</sup>
AI (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	580 ± 40 <sup>(4)</sup>	556 ± 80 <sup>(4)</sup>
AT (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1604 ± 42 <sup>(4)</sup>	1829 ± 77 <sup>(4)</sup>
AB (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1296 ± 34 <sup>(4)</sup>	1763 ± 74 <sup>(4)</sup>
AVT (mgHAc·L <sup>-1</sup> )	434 ± 18 <sup>(4)</sup>	93 ± 23 <sup>(4)</sup>
ST (mg·L <sup>-1</sup> )	9130 ± 273 <sup>(4)</sup>	3387 ± 269 <sup>(4)</sup>
SVT (mg·L <sup>-1</sup> )	5887 ± 26 <sup>(4)</sup>	987 ± 50 <sup>(4)</sup>
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	86 ± 4 <sup>(4)</sup>	264 ± 38 <sup>(4)</sup>
SSV (mg·L <sup>-1</sup> )	76 ± 10 <sup>(4)</sup>	235 ± 32 <sup>(4)</sup>
M <sub>SVT</sub> (g)	—	123,9
C <sub>X</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	46,5
C <sub>X'</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	1,977
COVA <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	16,2	—
COVR <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	14,3
COEA <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,3	—
COER <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,3
COVA <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	6,6	—
COVR <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	6,4
COEA <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,14	—
COER <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,14
PrM (molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	112,7
PrME (molCH <sub>4</sub> ·kgSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	2,4
RMCA (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	7,0	—
RMCR (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	—	7,9
V <sub>G</sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	2459 ± 343 <sup>(8)</sup>
V <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	1681 ± 274 <sup>(8)</sup>
n <sub>CH<sub>4</sub></sub> (molCH <sub>4</sub> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,30
X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	—	69 ± 8 <sup>(8)</sup>

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.

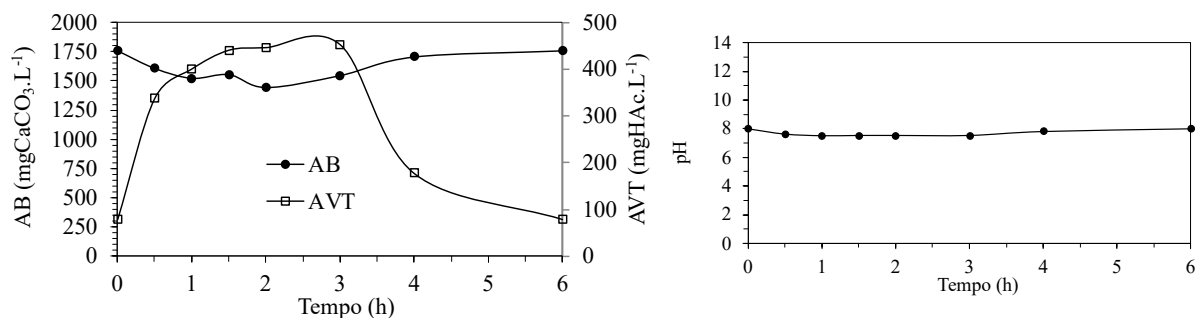
Nos perfis de matéria orgânica e carboidratos (Figura 5.42), nota-se que, no caso da DQO, o pico da concentração se deu no ponto de 2 h, apresentando valor máximo de 2078 mgDQO.L<sup>-1</sup>, e mínimo ao término do ciclo de 1191 mgDQO.L<sup>-1</sup>. No caso dos carboidratos, o pico da concentração também se deu no ponto de 2 h, apresentando valor máximo de 108 mgCarboidratos.L<sup>-1</sup>, sendo posteriormente reduzido a 76 mgCarboidratos.L<sup>-1</sup> ao final do ciclo.

Figura 5.42- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 8



O pico da concentração de ácidos voláteis no sistema (452 mgHAc.L<sup>-1</sup>) foi registrado ao final da alimentação (3 h) (Figura 5.43). Nesse mesmo ponto, o valor de alcalinidade à bicarbonato registrado foi igual a 1543 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>. No tempo de ciclo restante, a concentração de ácidos apresentou tendência de queda (79 mgHAc.L<sup>-1</sup>), e a concentração de alcalinidade à bicarbonato apresentou tendência de aumento (1757 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>). O pH durante o ciclo apresentou variação entre 7,49 e 8,00.

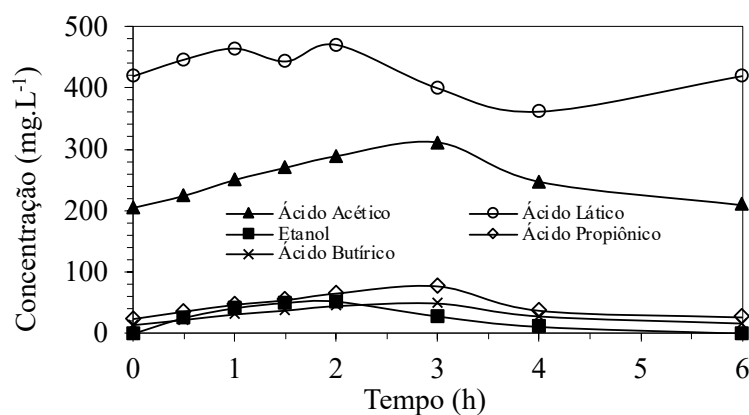
Figura 5.43- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 8





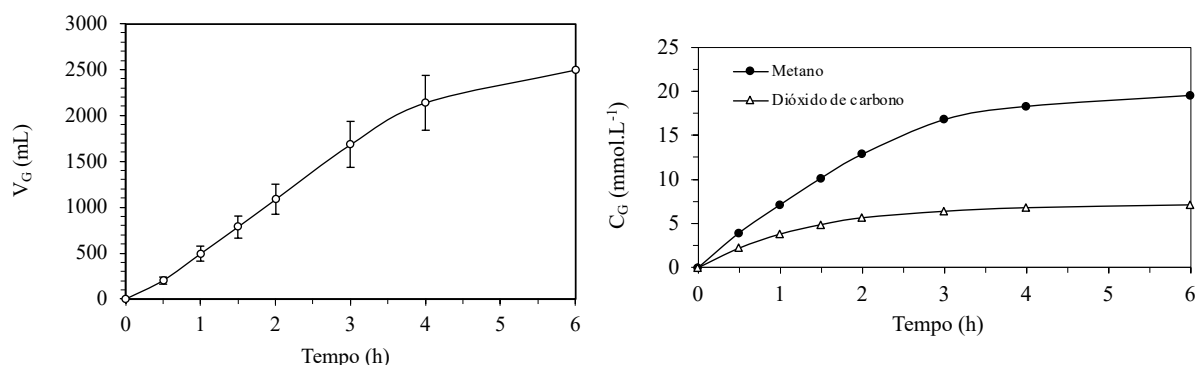
Analogamente ao que ocorreu nos Ensaio 6 e 7, no Ensaio 8 também houve geração e consumo de ácido butírico (Figura 5.44). Os picos de concentrações dos ácidos acético, propiônico, butírico e láctico foram iguais a 310, 76, 49 e 470 mg.L<sup>-1</sup>, com concentrações finais de 209, 26, 16 e 419 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. O pico de etanol foi igual a 51 mg.L<sup>-1</sup> sendo inteiramente consumido após 4 h de ciclo. Destaca-se que não foram encontradas concentrações de ácido valérico.

Figura 5.44- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 8



Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.45, observa-se que a produção volumétrica média acumulada de biogás foi crescente ao longo do ciclo, atingindo um valor médio de 2459 mL (CNTP). A produção acumulada ao final do ciclo foi de 1681 mL (CNTP) de metano e de 778 mL (CNTP) de dióxido de carbono. Desta forma, observa-se que a formação do biogás aumentou ao longo do ciclo de operação, se intensificando no ponto de 3 horas. Diferentemente do Ensaio 6, o sistema não apresentou concentrações de hidrogênio ao longo do ciclo. O sistema gerou biogás com concentrações de metano maiores do que de gás carbônico ao longo de todo o ciclo, alcançando valores de 19,54 mmolCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup> e 7,11 mmolCO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, representando 73 % de metano no biogás.

Figura 5.45- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de  $CH_4$  e  $CO_2$  ( $C_G$ ) do Ensaio 8



A seguir, para o Ensaio 9, manteve-se o tempo de enchimento da batelada alimentada em 3 h, o tempo de ciclo em 6 h e a COVA em  $15,0 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , alterando-se apenas a temperatura do biorreator para  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados são apresentados a seguir.

### 5.11 ENSAIO 9 (100 % M – $9865 \text{ mgDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ – BA – 6 h – 3 h – $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

O Ensaio 9 (Tabela 5.13) foi operado em bateladas alimentadas sequenciais com tempo de enchimento de 3 h a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e teve duração de 21 dias, sendo a suplementação de bicarbonato de sódio inteiramente em  $0,25 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ . É importante mencionar que, no 11º dia de ensaio, foi utilizado um novo lote de melaço, o qual possuía composição diferente do primeiro lote utilizado (Ensaio 1 a 8 e metade do Ensaio 9). Em vista disso, os valores de desvio padrão no afluente desse ensaio são mais elevados do que dos outros ensaios.

O reator operou a uma COVA efetiva de  $16,3 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , sendo desta removidos 82 %. A condição apresentou eficiência média de remoção de matéria orgânica de 78 e 82 %, considerando amostras do efluente não filtradas e filtradas, respectivamente, e de 96 e 98 % no mesmo quesito para carboidratos. O pH afluente foi igual a 8,1 e no efluente igual a 7,7. A concentração de alcalinidade à bicarbonato foi aumentada de 1320 para  $1597 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  e houve uma redução da concentração de ácidos voláteis totais do sistema ( $502$  para  $351 \text{ mgHAc} \cdot \text{L}^{-1}$ ) indicando, portanto, o bom funcionamento do processo. A composição de metano no biogás foi igual a 75 %, com produtividade molar de metano de  $100,7 \text{ molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  e rendimento de metano por matéria orgânica removida de  $7,5 \text{ molCH}_4 \cdot \text{kgDQO}^{-1}$ .

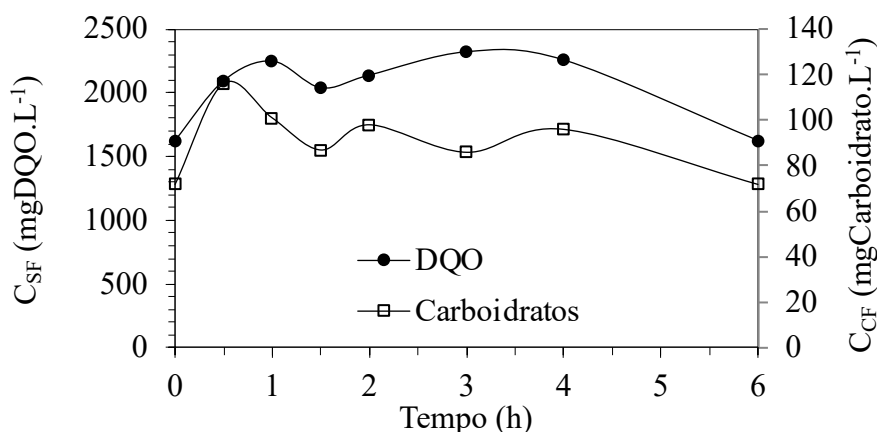
Tabela 5.13- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 9

<i>Parâmetros</i>	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>
C <sub>ST</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	10330 ± 305 <sup>(14)</sup>	2280 ± 369 <sup>(14)</sup>
C <sub>SF</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	—	1831 ± 312 <sup>(14)</sup>
ε <sub>ST</sub> (%)	—	78 ± 3 <sup>(14)</sup>
ε <sub>SF</sub> (%)	—	82 ± 3 <sup>(14)</sup>
C <sub>CT</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	3636 ± 740 <sup>(14)</sup>	141 ± 33 <sup>(14)</sup>
C <sub>CF</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	—	86 ± 21 <sup>(14)</sup>
ε <sub>CT</sub> (%)	—	96 ± 0,6 <sup>(14)</sup>
ε <sub>CF</sub> (%)	—	98 ± 0,3 <sup>(14)</sup>
V <sub>A</sub> (L)	1,06 ± 0,05 <sup>(14)</sup>	—
pH	8,1 ± 0,2 <sup>(14)</sup>	7,7 ± 0,2 <sup>(14)</sup>
AP (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1109 ± 88 <sup>(14)</sup>	1290 ± 219 <sup>(14)</sup>
AI (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	568 ± 61 <sup>(14)</sup>	556 ± 69 <sup>(14)</sup>
AT (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1677 ± 84 <sup>(14)</sup>	1846 ± 204 <sup>(14)</sup>
AB (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1320 ± 98 <sup>(14)</sup>	1597 ± 247 <sup>(14)</sup>
AVT (mgHAc·L <sup>-1</sup> )	502 ± 75 <sup>(14)</sup>	351 ± 82 <sup>(14)</sup>
ST (mg·L <sup>-1</sup> )	8290 ± 317 <sup>(4)</sup>	3230 ± 47 <sup>(4)</sup>
SVT (mg·L <sup>-1</sup> )	5404 ± 301 <sup>(4)</sup>	1186 ± 115 <sup>(4)</sup>
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	105 ± 37 <sup>(4)</sup>	294 ± 38 <sup>(4)</sup>
SSV (mg·L <sup>-1</sup> )	148 ± 79 <sup>(4)</sup>	271 ± 35 <sup>(4)</sup>
M <sub>SVT</sub> (g)	—	130,3
C <sub>X</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	48,5
C <sub>X'</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	2,013
COVA <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	16,3	—
COVR <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	13,4
COEA <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,3	—
COER <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,3
COVA <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	5,7	—
COVR <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	5,6
COEA <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,12	—
COER <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,12
PrM (molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	100,7
PrME (molCH <sub>4</sub> ·kgSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	2,1
RMCA (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	6,2	—
RMCR (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	—	7,5
V <sub>G</sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	2038 ± 233 <sup>(10)</sup>
V <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	1518 ± 154 <sup>(10)</sup>
n <sub>CH<sub>4</sub></sub> (molCH <sub>4</sub> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,27
X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	—	75 ± 3 <sup>(10)</sup>

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.

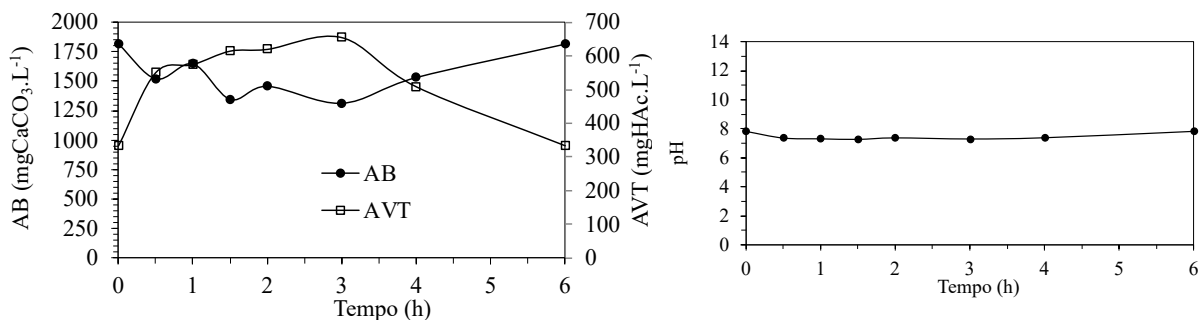
Nos perfis de matéria orgânica e carboidratos (Figura 5.46), nota-se que, no caso da DQO, o pico da concentração se deu no ponto de 3 h, apresentando valor máximo de  $2320 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ , e mínimo ao término do ciclo de  $1625 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ . No caso dos carboidratos, o pico da concentração se deu no ponto de 30 min, apresentando valor máximo de  $116 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ , sendo posteriormente reduzido a  $72 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$  ao final do ciclo.

Figura 5.46- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 9



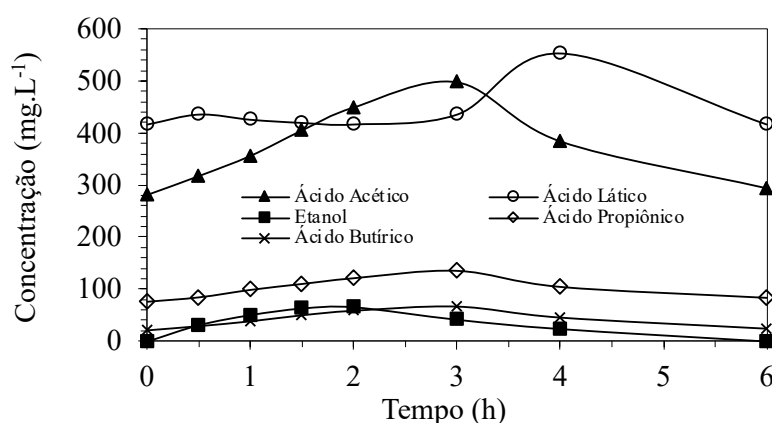
O pico da concentração de ácidos voláteis no sistema ( $655 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ ) foi registrado ao final da alimentação (3 h) (Figura 5.47). Nesse mesmo ponto, o valor de alcalinidade à bicarbonato registrou seu menor valor de  $1311 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ . No tempo de ciclo restante, a concentração de ácidos apresentou tendência de queda ( $334 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ ), e a concentração de alcalinidade à bicarbonato apresentou tendência de aumento ( $1814 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ ). O pH durante o ciclo apresentou variação entre 7,25 e 7,84.

Figura 5.47- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 9



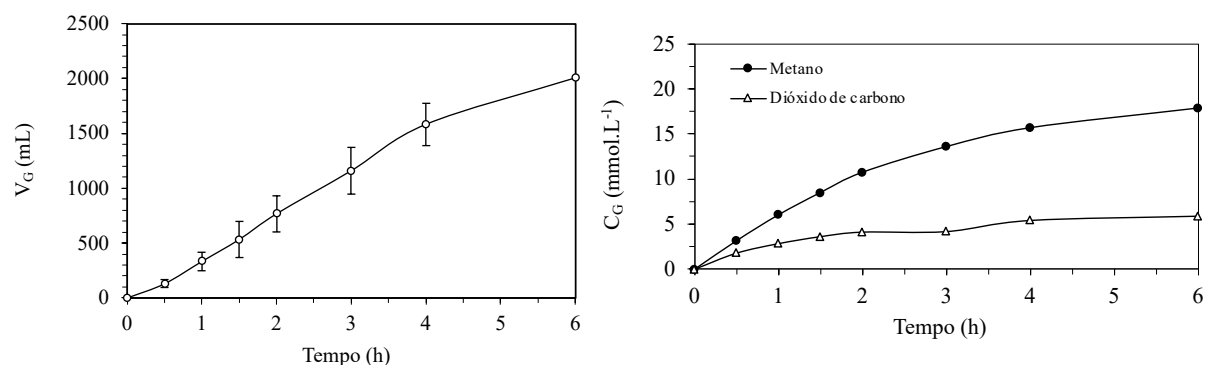
Analogamente ao que ocorreu nos Ensaio 6 a 8, no Ensaio 9 também houve geração e consumo de ácido butírico (Figura 5.48). Os picos de concentrações dos ácidos acético, propiônico, butírico e láctico foram iguais a 498, 136, 66 e 553 mg.L<sup>-1</sup>, com concentrações finais de 293, 83, 23 e 417 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. O pico de etanol foi igual a 65 mg.L<sup>-1</sup> sendo inteiramente consumido após 4 h de ciclo. Destaca-se que não foram encontradas concentrações de ácido valérico.

Figura 5.48- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 9



Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.49, observa-se que a produção volumétrica média acumulada de biogás foi crescente ao longo do ciclo, atingindo um valor médio de 2038 mL (CNTP). A produção acumulada ao final do ciclo foi de 1518 mL (CNTP) de metano e de 520 mL (CNTP) de dióxido de carbono. Desta forma, observa-se que a formação do biogás aumentou ao longo do ciclo de operação, se intensificando no ponto de 3 horas. Analogamente ao ocorrido no Ensaio 8, o sistema não apresentou concentrações de hidrogênio ao longo do ciclo. O sistema gerou biogás com concentrações de metano maiores do que de gás carbônico ao longo de todo o ciclo, alcançando valores de 17,86 mmolCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup> e 5,90 mmolCO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, representando 75 % de metano no biogás.

Figura 5.49- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de  $CH_4$  e  $CO_2$  ( $C_G$ ) do Ensaio 9



## 5.12 ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA (ENSAIOS 6, 8 e 9)

Durante essa etapa, o reator foi operado por um total de 61 dias. Os três ensaios (6, 8 e 9) foram operados a uma mesma carga orgânica ( $15 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ) e estratégia de alimentação (batelada alimentada), alternando-se a temperatura do biorreator ( $30$ ,  $35$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente). Os valores médios das variáveis monitoradas dos três ensaios tanto do afluente quanto do efluente são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14- Indicadores de desempenho dos Ensaio 6, 8 e 9

Parâmetros		E6 (T = 30 °C)	E8 (T = 35 °C)	E9 (T = 25 °C)
COVA	(gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	14,9	16,2	16,3
COVR	(gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	12,8	14,3	13,4
C <sub>SAFL</sub>	(mg·L <sup>-1</sup> )	10124 ± 149 <sup>(13)</sup>	10428 ± 150 <sup>(12)</sup>	10330 ± 305 <sup>(14)</sup>
ε <sub>SF</sub>	(%)	86 ± 3 <sup>(13)</sup>	88 ± 1 <sup>(12)</sup>	82 ± 3 <sup>(14)</sup>
C <sub>CAFL</sub>	(mg·L <sup>-1</sup> )	4478 ± 371 <sup>(13)</sup>	4231 ± 75 <sup>(12)</sup>	2280 ± 369 <sup>(14)</sup>
ε <sub>CF</sub>	(%)	98 ± 0,4 <sup>(13)</sup>	98 ± 0,3 <sup>(12)</sup>	98 ± 0,3 <sup>(14)</sup>
pH <sub>AFL</sub>	-	8,1 ± 0,07 <sup>(9)</sup>	8,1 ± 0,11 <sup>(4)</sup>	8,1 ± 0,22 <sup>(14)</sup>
pH <sub>EFL</sub>	-	7,9 ± 0,2 <sup>(9)</sup>	7,7 ± 0,3 <sup>(4)</sup>	7,7 ± 0,2 <sup>(14)</sup>
AVT <sub>AFL</sub>	(mgHAc·L <sup>-1</sup> )	477 ± 11 <sup>(9)</sup>	434 ± 18 <sup>(4)</sup>	502 ± 75 <sup>(14)</sup>
AVT <sub>EFL</sub>	(mgHAc·L <sup>-1</sup> )	247 ± 106 <sup>(9)</sup>	93 ± 23 <sup>(4)</sup>	351 ± 82 <sup>(14)</sup>
AB <sub>AFL</sub>	(mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1228 ± 46 <sup>(9)</sup>	1296 ± 34 <sup>(4)</sup>	1320 ± 98 <sup>(14)</sup>
AB <sub>EFL</sub>	(mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1572 ± 249 <sup>(9)</sup>	1763 ± 74 <sup>(4)</sup>	1597 ± 247 <sup>(14)</sup>
V <sub>A</sub>	(L)	0,95 ± 0,2 <sup>(13)</sup>	1,03 ± 0,08 <sup>(12)</sup>	1,06 ± 0,05 <sup>(14)</sup>
V <sub>G</sub>	(mL·ciclo <sup>-1</sup> )	2768 ± 312 <sup>(7)</sup>	2459 ± 343 <sup>(8)</sup>	2038 ± 233 <sup>(10)</sup>
V <sub>CH<sub>4</sub></sub>	(mL·ciclo <sup>-1</sup> )	2035 ± 217 <sup>(7)</sup>	1681 ± 274 <sup>(8)</sup>	1518 ± 154 <sup>(10)</sup>
X <sub>CH<sub>4</sub></sub>	(%)	74 ± 5 <sup>(7)</sup>	69 ± 8 <sup>(8)</sup>	75 ± 3 <sup>(10)</sup>
PrM	(molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	140,9	112,7	100,7
RMCA	(molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	9,5	7,0	6,2
RMCR	(molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	11,0	7,9	7,5

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.

O aumento da temperatura de 30 para 35 °C não resultou em queda na eficiência de remoção de matéria orgânica, na verdade, o aumento da temperatura aumentou em 2 % tal parâmetro. A redução da temperatura para 25 °C resultou em pequena diminuição da remoção (4 e 6 %, respectivamente). Sobretudo, considerando o desvio padrão, os valores obtidos foram iguais (Figura 5.50). Os carboidratos também não demonstraram sofrer variação (Figura 5.51). Aliás, no caso do Ensaio 9, o qual houve a alteração do lote de melaço de soja (a partir do 231° dia de operação do reator ou 11° dia dessa condição), percebe-se que houve uma redução significativa da concentração afluente de carboidratos. Dessa forma, houve o favorecimento da remoção dos mesmos, o que fez com que a eficiência de remoção se mantivesse alta.

Figura 5.50- Monitoramento das concentrações de DQO dos 6, 8 e 9 e respectivas eficiências de remoção

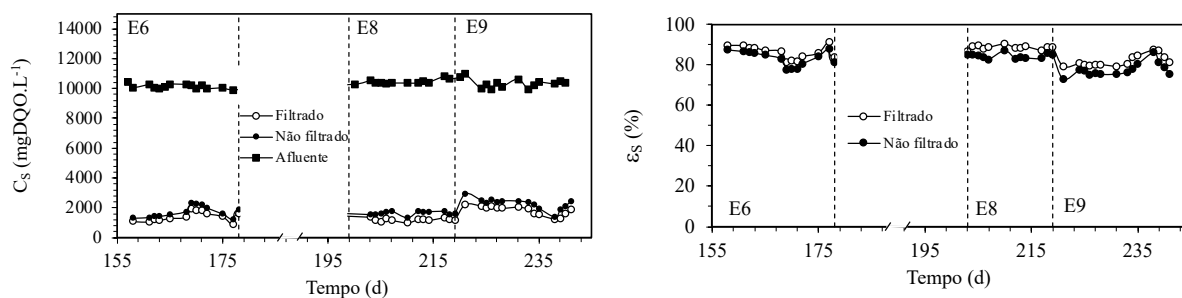
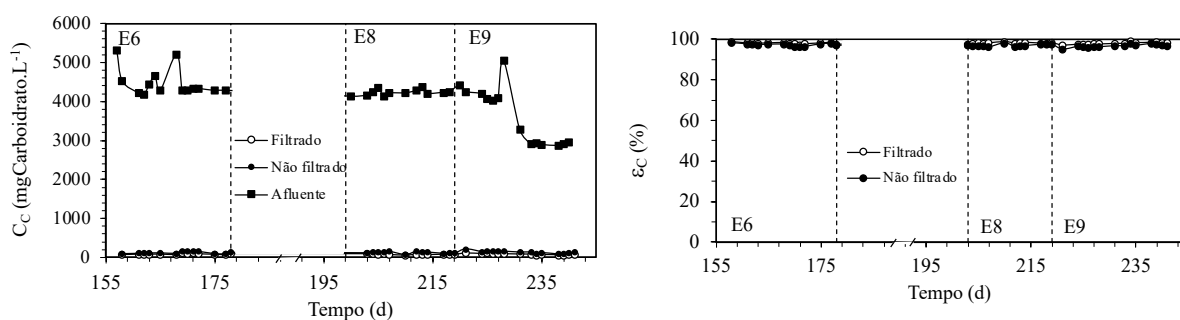


Figura 5.51- Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 6, 8 e 9 e respectivas eficiências de remoção



Os três ensaios foram operados, na maior parte do tempo, sob a adição da mesma quantidade de bicarbonato ( $0,25 \text{ gNaHCO}_3\cdot\text{gDQO}^{-1}$ ), uma vez que foi mantida a mesma carga orgânica. O pH afluente, portanto, apresentou pouquíssima variação com valor médio de 8,1 para os três ensaios. O pH efluente também apresentou pouca variação com valores médios de 7,9, 7,7 e 7,7, respectivamente (Figura 5.52).

O aumento da temperatura de 30 para 35 °C apresentou a mesma variação de alcalinidade à bicarbonato, sob a mesma relação de  $\text{NaHCO}_3\cdot\text{DQO}^{-1}$  e resultou na queda da concentração de ácidos voláteis totais no sistema. Efeito contrário foi observado de 35 para 25 °C, de modo que a temperatura de 25 °C resultou ainda em uma média superior de concentração de ácidos no efluente do que a observada a 30, e principalmente, a 35°C. A variação da concentração de ácidos no Ensaio 9 reflete a substituição do lote, o qual era muito mais ácido do que o lote anterior (Figura 5.53).



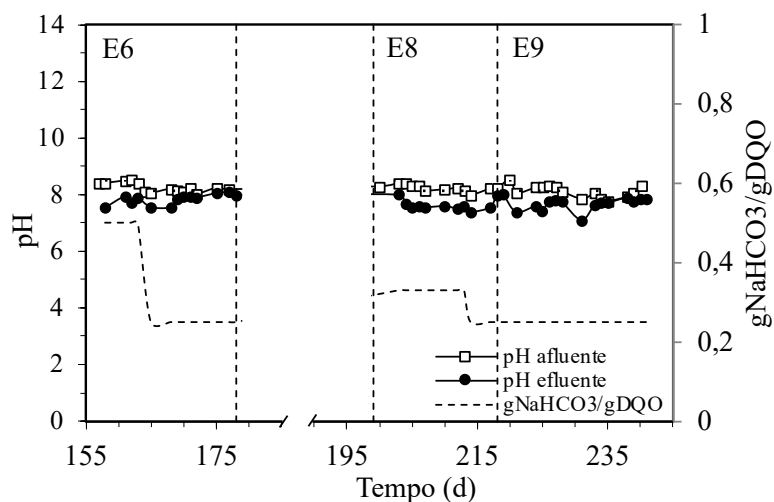
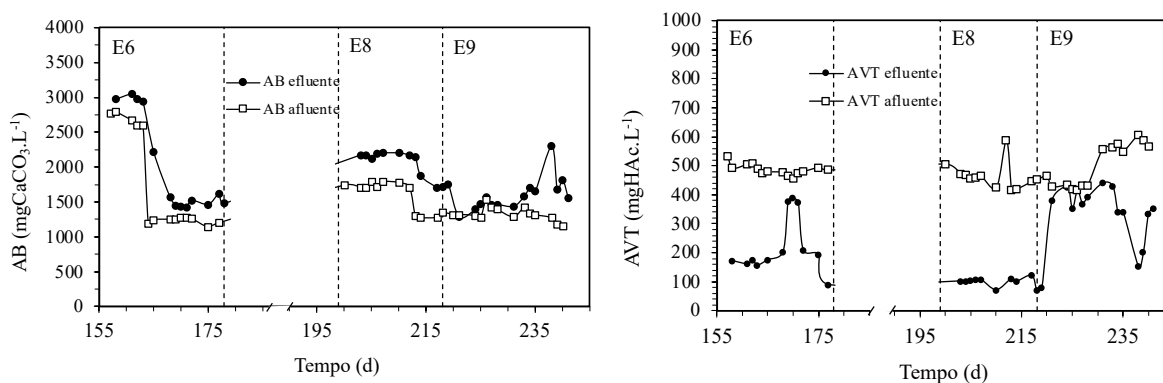
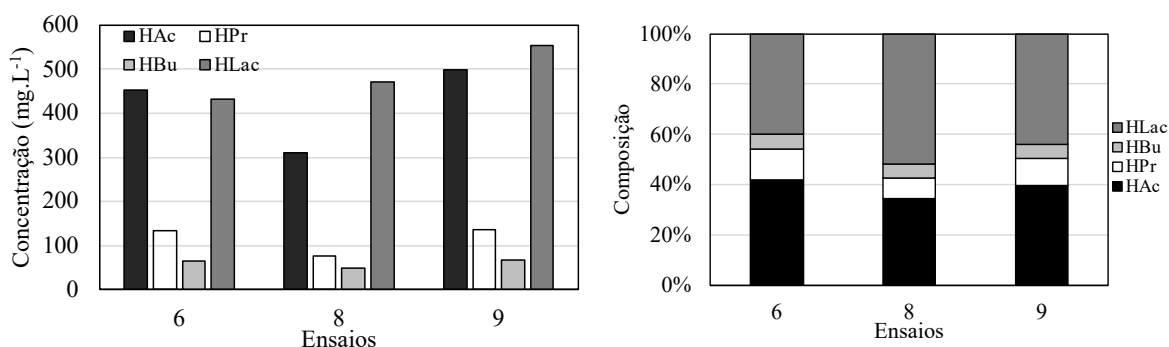
Figura 5.52- Monitoramento do pH e da relação  $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$  dos Ensaios 6, 8 e 9

Figura 5.53- Monitoramento da alcalinidade à bicarbonato e da concentração de ácidos voláteis totais dos Ensaios 6, 8 e 9



O aumento da temperatura acarretou na diminuição da concentração de ácidos intermediários. Por sua vez, a diminuição da temperatura provocou aumento dos mesmos no sistema. Porém, não houve alteração significativa na composição desses ácidos (Figura 5.54), tanto é que a proporção de ácido propiônico por ácido acético foi igual a 0,30, 0,25 e 0,27 para os Ensaios 6, 8 e 9, respectivamente, por exemplo. Segundo Speece (1996), o metabolismo das arqueias metanogênicas tende a ser mais favorecido pelo aumento de temperatura do que o das bactérias acetogênicas. Esse fator é uma possível explicação do menor conteúdo de ácidos observados no efluente do ensaio com  $35^\circ\text{C}$  quando comparados com os ensaios a  $30^\circ\text{C}$  e  $25^\circ\text{C}$ .

Figura 5.54- Monitoramento dos ácidos intermediários no efluente dos Ensaio 6, 8 e 9



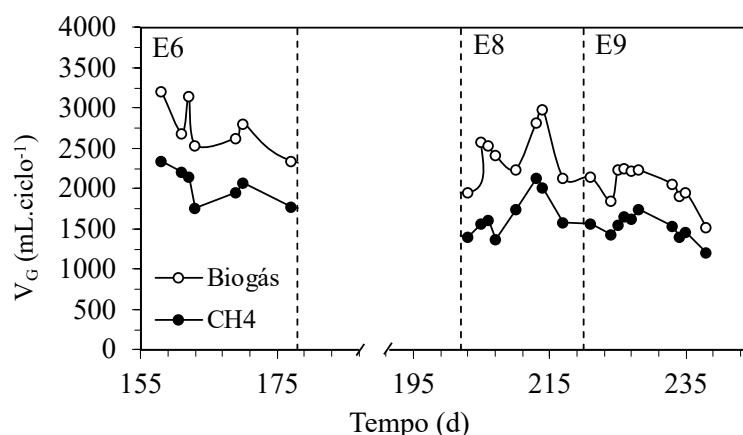
Na série de sólidos dos Ensaio 6, 8 e 9 (Tabela 5.15), é possível notar que tanto o aumento quanto a diminuição da temperatura resultou no aumento dos sólidos suspensos totais e suspensos voláteis no efluente sugerindo, portanto, um leve desprendimento da biomassa do reator.

Tabela 5.15- Concentração de sólidos dos Ensaio 6, 8 e 9

Parâmetros (mg.L <sup>-1</sup> )	E6		E8		E9	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
ST	8699 ± 1651 (4)	3524 ± 560 (4)	9130 ± 273 (4)	3387 ± 269 (4)	8290 ± 317 (4)	3230 ± 47 (4)
SVT	5498 ± 892 (4)	1119 ± 217 (4)	5887 ± 26 (4)	987 ± 50 (4)	5404 ± 301 (4)	1186 ± 115 (4)
SST	161 ± 156 (4)	211 ± 41 (4)	86 ± 4 (4)	264 ± 38 (4)	105 ± 37 (4)	294 ± 38 (4)
SSV	148 ± 142 (4)	191 ± 36 (4)	76 ± 10 (4)	235 ± 32 (4)	148 ± 79 (4)	271 ± 35 (4)

A variação da temperatura resultou na queda da produção diária média de biogás e de metano, tanto no aumento quanto na redução da temperatura (Tabela 5.14 e Figura 5.55). A redução da temperatura já era de se esperar que reduzisse a produção de metano, visto que segundo Speece (1996), na conversão de acetato à metano, a redução da temperatura de 35 para 25 °C aumenta de 164 para 930 mg.L<sup>-1</sup> a constante de Monod (K<sub>S</sub>), 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 das arqueias acetoclásticas é reduzida.

Figura 5.55- Produção de biogás e de metano por ciclo dos Ensaios 6, 8 e 9



De modo geral, a alteração da temperatura não prejudicou o sistema. No entanto, a redução da temperatura para 25 °C reduziu a eficiência de remoção de matéria orgânica, aumentou a concentração de ácidos e sólidos no efluente e diminuiu a produção de metano, desfavorecendo, portanto, o desempenho do reator, mas não a ponto de causar instabilidade. Contrário à redução, a operação do reator a 35 °C não demonstrou diferenças significativas. Apresentou remoção de matéria orgânica similar, conteúdo de ácidos e alcalinidade à bicarbonato parecido, porém com uma menor produtividade do que o ensaio a 30 °C (Tabela 5.14). Deste modo, pode-se dizer que o reator demonstrou melhor desempenho a 30 °C, porém indicou também flexibilidade quanto à operação a 35 °C.

Grande parte dos estudos que variam a temperatura do biorreator 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 °C no tratamento de vinhaça em um AnSBBR com agitação mecânica, operado a uma carga de 10 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. O trabalho relatou uma queda brusca no desempenho do reator com redução da eficiência de remoção de matéria orgânica, aumento acentuado da concentração de ácidos no efluente, queda da composição de metano no biogás, da produtividade e do rendimento de metano. Neste caso, entretanto, a temperatura de comparação esteve sob uma 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.

Kalyuzhny, Perez Martinez e Rodriguez Martinez (1997) analisaram o tratamento de soro de queijo em reator UASB para as temperaturas de 20 - 30 e 35 °C. A 35 °C, foram obtidas eficiências de remoção de matéria orgânica de 95 a 99 % para cargas de 1 a 28,5 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, enquanto a 20 - 30 °C, foram obtidas eficiências de 90 a 94 %.

Agibert et al. (2007) estudaram a influência da temperatura (15, 20, 25, 30 e 35 °C) em um AnSBBR com recirculação de fase líquida tratando água residuária sintética com uma concentração de 500 mgDQO.L<sup>-1</sup>. Para as temperaturas analisadas (25, 30 e 35 °C) 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 °C em um ASBR no tratamento de 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).

Lovato et al. (2019b) analisaram a influência da temperatura do biorreator (30 e 35 °C) em um AnSBBR com recirculação da fase líquida na codigestão de vinhaça e glicerina (50 % cada). A uma carga de 10 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, foram obtidas eficiências de remoção de 90 e 91 %, respectivamente, considerando amostras filtradas.

Sousa et al. (2019) estudaram a variação da temperatura (25, 30 e 35 °C) em um AnSBBR com recirculação da fase líquida no tratamento de vinhaça e soro (50 % cada) a uma carga de 15 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. O reator apresentou queda na eficiência de remoção de matéria orgânica de 89 para 78 %, considerando amostras filtradas, aumento da concentração de ácidos voláteis totais de 515 para 1426 mgHAc.L<sup>-1</sup> e menor produtividade 208,5 para 176,4 molCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, com a diminuição da temperatura. O melhor desempenho foi obtido a uma temperatura de 30 °C.

Os resultados encontrados nesse trabalho juntos aos encontrados na literatura estudada sugerem, portanto, que na faixa mesofílica, temperaturas abaixo de 30 °C desfavorecem a digestão anaeróbia. Assim, considerando o desempenho geral do sistema, o último ensaio foi realizado a 30 °C.

### **5.13 ENSAIO 10 (80 % M e 20 % O – 9865 mgDQO·L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 30 °C)**

O Ensaio 10 (Tabela 5.16) foi o único realizado com a adição do okara como cosubstrato. Este foi operado em bateladas alimentadas sequenciais com tempo de enchimento de 3 h a 30 °C e teve duração de 16 dias, sendo a suplementação de bicarbonato de sódio inteiramente em 0,25 gNaHCO<sub>3</sub>·gDQO<sup>-1</sup>.

O reator operou a uma COVA efetiva de 15,2 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, sendo desta removidos 84 %. A condição apresentou eficiência média de remoção de matéria orgânica de 81 e 84 %, considerando amostras do efluente não filtradas e filtradas, respectivamente, e de 96 e 97 % no mesmo quesito para carboidratos. O pH afluente foi igual a 8,1 e no efluente igual a 7,4. A

concentração de alcalinidade à bicarbonato foi aumentada de 1129 para 1782 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> e houve uma redução da concentração de ácidos voláteis totais do sistema (632 para 133 mgHAc.L<sup>-1</sup>) indicando, portanto, o bom funcionamento do processo. A composição de metano no biogás foi igual a 65 %, com produtividade molar de metano de 90,0 molCH<sub>4</sub>.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> e rendimento de metano por matéria orgânica removida de 7,1 molCH<sub>4</sub>.kgDQO<sup>-1</sup>.

Deve-se mencionar que, mesmo utilizando um liquidificador no intuito de dissolver o okara, isso não foi totalmente possível (Figura 5.56), de modo que o okara ficou decantado no galão. Assim, o okara teve pouca influência nos resultados a seguir apresentados.

Figura 5.56- Fotografia do okara após uso do liquidificador



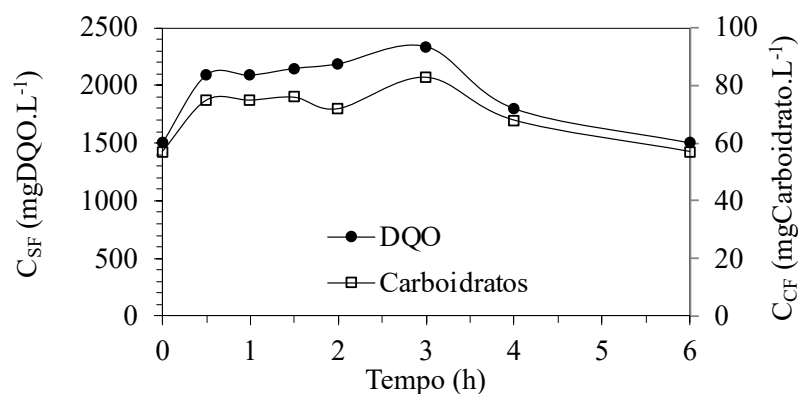
Tabela 5.16- Resumo dos dados monitorados do Ensaio 10

<i>Parâmetros</i>	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>
C <sub>ST</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	9613 ± 362 <sup>(12)</sup>	1870 ± 133 <sup>(12)</sup>
C <sub>SF</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	—	1568 ± 115 <sup>(12)</sup>
ε <sub>ST</sub> (%)	—	81 ± 1 <sup>(12)</sup>
ε <sub>SF</sub> (%)	—	84 ± 1 <sup>(12)</sup>
C <sub>CT</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	2551 ± 612 <sup>(12)</sup>	99 ± 10 <sup>(12)</sup>
C <sub>CF</sub> (mgCarboidrato·L <sup>-1</sup> )	—	69 ± 7 <sup>(12)</sup>
ε <sub>CT</sub> (%)	—	96 ± 2,9 <sup>(12)</sup>
ε <sub>CF</sub> (%)	—	97 ± 2,5 <sup>(12)</sup>
V <sub>A</sub> (L)	1,07 ± 0,05 <sup>(12)</sup>	—
pH	8,1 ± 0,5 <sup>(12)</sup>	7,4 ± 0,1 <sup>(12)</sup>
AP (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1047 ± 267 <sup>(12)</sup>	1358 ± 110 <sup>(12)</sup>
AI (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	530 ± 102 <sup>(12)</sup>	518 ± 59 <sup>(12)</sup>
AT (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1577 ± 188 <sup>(12)</sup>	1876 ± 93 <sup>(12)</sup>
AB (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1129 ± 344 <sup>(12)</sup>	1782 ± 92 <sup>(12)</sup>
AVT (mgHAc·L <sup>-1</sup> )	632 ± 238 <sup>(12)</sup>	133 ± 16 <sup>(12)</sup>
ST (mg·L <sup>-1</sup> )	7642 ± 86 <sup>(4)</sup>	3284 ± 58 <sup>(4)</sup>
SVT (mg·L <sup>-1</sup> )	4963 ± 56 <sup>(4)</sup>	1175 ± 33 <sup>(4)</sup>
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	210 ± 15 <sup>(4)</sup>	215 ± 28 <sup>(4)</sup>
SSV (mg·L <sup>-1</sup> )	164 ± 30 <sup>(4)</sup>	168 ± 34 <sup>(4)</sup>
M <sub>SVT</sub> (g)	—	135,7
C <sub>X</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	50,3
C <sub>X'</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	—	2,019
COVA <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	15,2	—
COVR <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	12,7
COEA <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,3	—
COER <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,3
COVA <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	4,0	—
COVR <sub>C</sub> (gCarboidrato·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	3,9
COEA <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,08	—
COER <sub>C</sub> (gCarboidrato·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,08
PrM (molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	90,0
PrME (molCH <sub>4</sub> ·kgSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	—	1,8
RMCA (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	5,9	—
RMCR (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	—	7,1
V <sub>G</sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	2106 ± 194 <sup>(9)</sup>
V <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	—	1360 ± 210 <sup>(9)</sup>
n <sub>CH<sub>4</sub></sub> (molCH <sub>4</sub> ·d <sup>-1</sup> )	—	0,24
X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	—	65 ± 10 <sup>(9)</sup>

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.

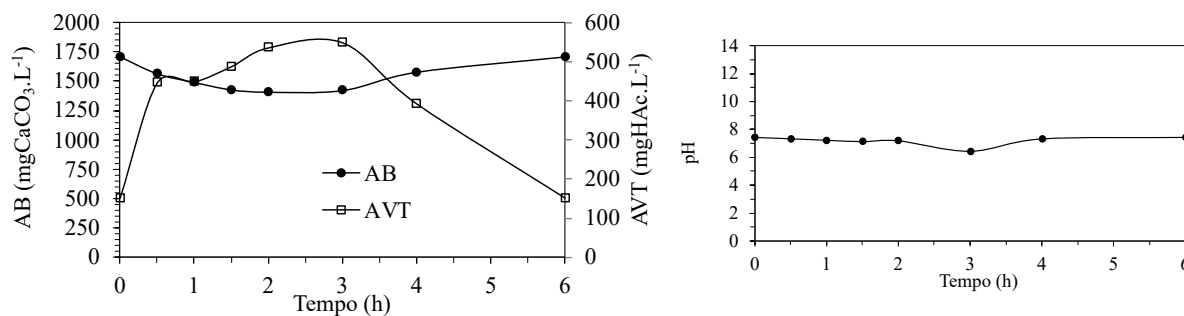
Nos perfis de matéria orgânica e carboidratos (Figura 5.57), nota-se que, no caso da DQO, o pico da concentração se deu no ponto de 3 h, apresentando valor máximo de 2337 mgDQO.L<sup>-1</sup>, e mínimo ao término do ciclo de 1503 mgDQO.L<sup>-1</sup>. No caso dos carboidratos, o pico da concentração também se deu no ponto de 3 h, apresentando valor máximo de 83 mgCarboidratos.L<sup>-1</sup>, sendo posteriormente reduzido a 57 mgCarboidratos.L<sup>-1</sup> ao final do ciclo.

Figura 5.57- Perfis de DQO e carboidratos do Ensaio 10



O pico da concentração de ácidos voláteis no sistema (549 mgHAc.L<sup>-1</sup>) foi registrado ao final da alimentação (3 h) (Figura 5.58). Nesse mesmo ponto, o valor de alcalinidade à bicarbonato registrou um valor de 1423 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>. No tempo de ciclo restante, a concentração de ácidos apresentou tendência de queda (152 mgHAc.L<sup>-1</sup>), e a concentração de alcalinidade à bicarbonato apresentou tendência de aumento (1707 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>). O pH durante o ciclo apresentou variação entre 6,42 e 7,44.

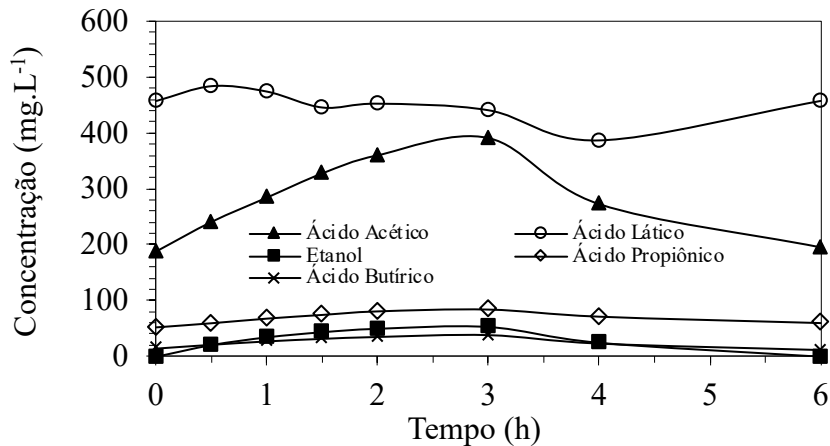
Figura 5.58- Perfis de alcalinidade à bicarbonato, ácidos voláteis totais e pH do Ensaio 10



Analogamente ao que ocorreu nos Ensaio 6 a 9 também houve geração e consumo de ácido butírico (Figura 5.59). Os picos de concentrações dos ácidos acético, propiônico, butírico

e láctico foram iguais a 391, 85, 38 e 485 mg.L<sup>-1</sup>, com concentrações finais de 196, 60, 12 e 458 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. O pico de etanol foi igual a 53 mg.L<sup>-1</sup> sendo inteiramente consumido após 4 h de ciclo. Destaca-se que não foram encontradas concentrações de ácido valérico.

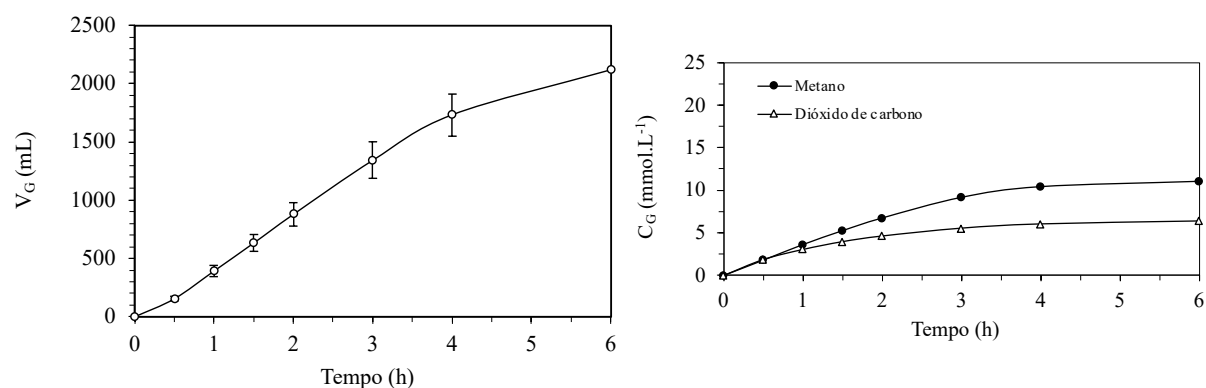
Figura 5.59- Perfil de compostos intermediários do Ensaio 10



Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.60, observa-se que a produção volumétrica média acumulada de biogás foi crescente ao longo do ciclo, atingindo um valor médio de 2106 mL (CNTP). A produção acumulada ao final do ciclo foi de 1360 mL (CNTP) de metano e de 746 mL (CNTP) de dióxido de carbono. Desta forma, observa-se que a formação do biogás aumentou ao longo do ciclo de operação, se intensificando no ponto de 3 horas. Analogamente ao ocorrido no Ensaio 9, o sistema não apresentou concentrações de hidrogênio ao longo do ciclo. O sistema gerou biogás com concentrações de metano maiores do que de gás carbônico ao longo de todo o ciclo, alcançando valores de 11,02 mmolCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup> e 6,34 mmolCO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, representando 63 % de metano no biogás, sendo o ensaio com pior composição de metano no biogás.



Figura 5.60- Perfis da produção volumétrica acumulada de biogás ( $V_G$ ) e da concentração média de  $CH_4$  e  $CO_2$  ( $C_G$ ) do Ensaio 10



#### 5.14 ANÁLISE DO COPROCESSAMENTO (ENSAIOS 6 e 10)

Durante essa etapa, o reator foi operado por um total de 37 dias. Os dois ensaios (6 e 10) foram operados a uma mesma carga orgânica ( $15 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ), estratégia de alimentação (batelada alimentada) e temperatura ( $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ), porém, adicionou-se o cosubstrato okara à água residuária. É importante mencionar que, como foi difícil a dissolução do okara, os dados apresentados referem-se quase que inteiramente à monodigestão. Os valores médios das variáveis monitoradas dos dois ensaios tanto do afluente quanto do efluente são apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17- Indicadores de desempenho dos Ensaio 6 e 10

Parâmetros		E6 (monodigestão)	E10 (coprocessamento)
COVA	(gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	14,9	15,2
COVR	(gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	12,8	12,7
C <sub>SAFL</sub>	(mg·L <sup>-1</sup> )	10124 ± 149 <sup>(13)</sup>	9613 ± 362 <sup>(12)</sup>
ε <sub>SF</sub>	(%)	86 ± 3 <sup>(13)</sup>	84 ± 1 <sup>(12)</sup>
C <sub>CAFL</sub>	(mg·L <sup>-1</sup> )	4478 ± 371 <sup>(13)</sup>	1870 ± 133 <sup>(12)</sup>
ε <sub>CF</sub>	(%)	98 ± 0,4 <sup>(13)</sup>	97 ± 2,5 <sup>(12)</sup>
pH <sub>AFL</sub>	-	8,1 ± 0,07 <sup>(9)</sup>	8,1 ± 0,51 <sup>(12)</sup>
pH <sub>EFL</sub>	-	7,9 ± 0,2 <sup>(9)</sup>	7,4 ± 0,1 <sup>(12)</sup>
AVT <sub>AFL</sub>	(mgHAc·L <sup>-1</sup> )	477 ± 11 <sup>(9)</sup>	632 ± 238 <sup>(12)</sup>
AVT <sub>EFL</sub>	(mgHAc·L <sup>-1</sup> )	247 ± 106 <sup>(9)</sup>	133 ± 16 <sup>(12)</sup>
AB <sub>AFL</sub>	(mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1228 ± 46 <sup>(9)</sup>	1129 ± 344 <sup>(12)</sup>
AB <sub>EFL</sub>	(mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1572 ± 249 <sup>(9)</sup>	1782 ± 92 <sup>(12)</sup>
V <sub>A</sub>	(L)	0,95 ± 0,2 <sup>(13)</sup>	1,07 ± 0,05 <sup>(12)</sup>
V <sub>G</sub>	(mL·ciclo <sup>-1</sup> )	2768 ± 312 <sup>(7)</sup>	2106 ± 194 <sup>(9)</sup>
V <sub>CH4</sub>	(mL·ciclo <sup>-1</sup> )	2035 ± 217 <sup>(7)</sup>	1360 ± 210 <sup>(9)</sup>
X <sub>CH4</sub>	(%)	74 ± 5 <sup>(7)</sup>	65 ± 10 <sup>(9)</sup>
PrM	(molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	140,9	90,0
RMCA	(molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	9,5	5,9
RMCR	(molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	11,0	7,1

Legenda: Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas.

A adição do cosubstrato okara não resultou em queda na eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO (Figura 5.61), sendo que o Ensaio 6 apresentou ligeira vantagem. Os carboidratos também não demonstraram sofrer grande variação (Figura 5.62).

Figura 5.61- Monitoramento das concentrações de DQO dos 6 e 10 e respectivas eficiências de remoção

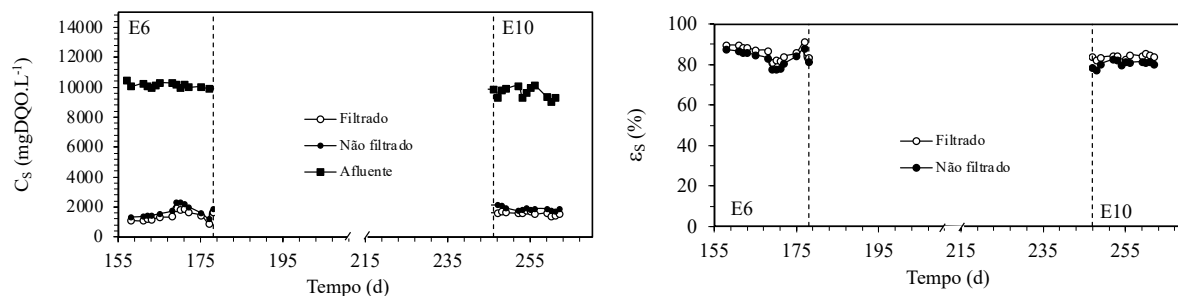
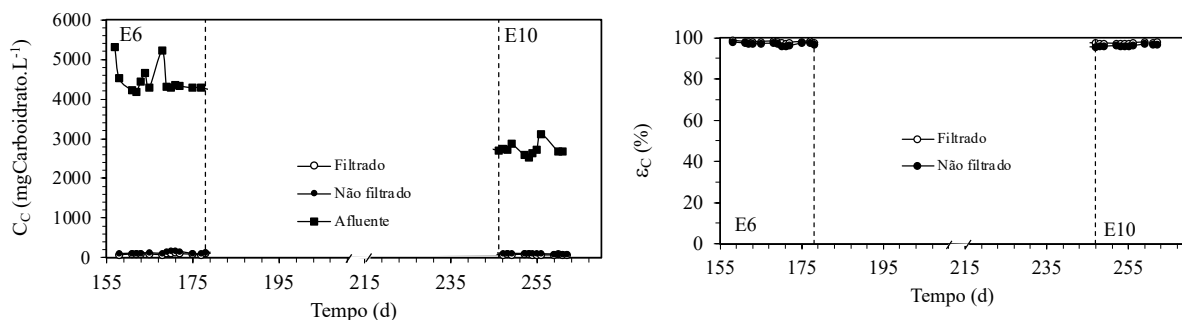


Figura 5.62- Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaio 6 e 10 e respectivas eficiências de remoção



Os dois ensaios foram operados, na maior parte do tempo, sob a adição da mesma quantidade de bicarbonato ( $0,25 \text{ gNaHCO}_3.\text{gDQO}^{-1}$ ), uma vez que foi mantida a mesma carga orgânica. O pH afluente, portanto, apresentou pouquíssima variação com valor médio de 8,1 para ambos os ensaios. O pH efluente também apresentou pouca variação com valores médios de 7,9 e 7,4, respectivamente (Figura 5.63).

O coprocessamento melhorou o valor de alcalinidade à bicarbonato no efluente, sob a mesma relação de  $\text{NaHCO}_3.\text{DQO}^{-1}$  e resultou na queda da concentração de ácidos voláteis totais no sistema (Figura 5.64). Contudo, deve-se mencionar que, no Ensaio 6, houve aquele curto período de instabilidade do sistema causada pelo vazamento do reator, contribuindo para elevar o valor da concentração de AVTs. Isso pode ser observado no valor do desvio padrão desse ensaio, o qual é maior em comparação ao Ensaio 10.

Figura 5.63- Monitoramento do pH e da relação  $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$  dos Ensaio 6 e 10

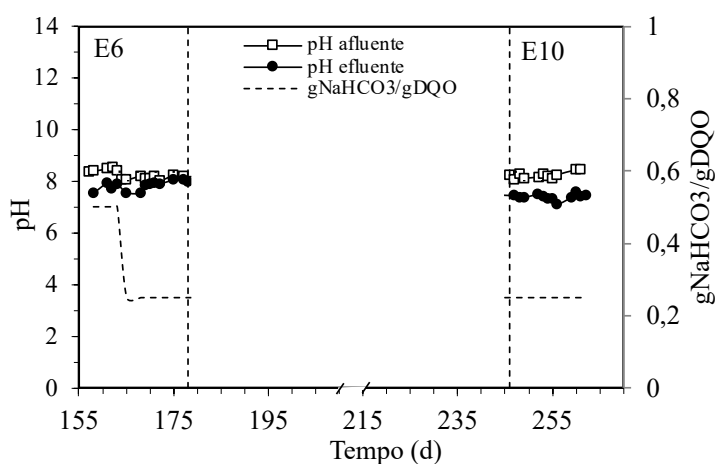
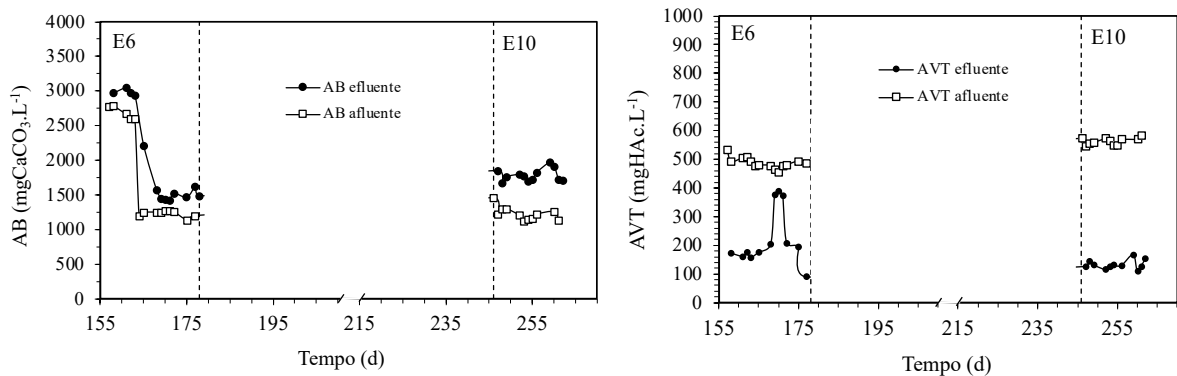
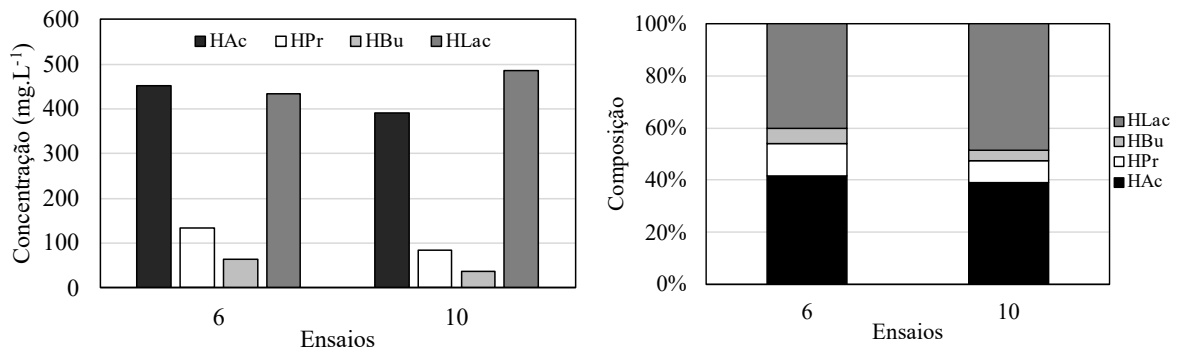


Figura 5.64- Monitoramento da alcalinidade à bicarbonato e da concentração de ácidos voláteis totais dos Ensaio 6 e 10



O coprocessamento resultou na diminuição dos ácidos intermediários no efluente (Figura 5.65), tal que o mesmo aspecto vale para o pico desses ácidos ao longo do ciclo. A adição do okara resultou também na diminuição da proporção de ácido propiônico por ácido acético, 0,30 para 0,22. Novamente, deve-se mencionar que o okara teve pouca influência nas variáveis monitoradas.

Figura 5.65- Monitoramento dos ácidos intermediários no efluente dos Ensaio 6 e 10



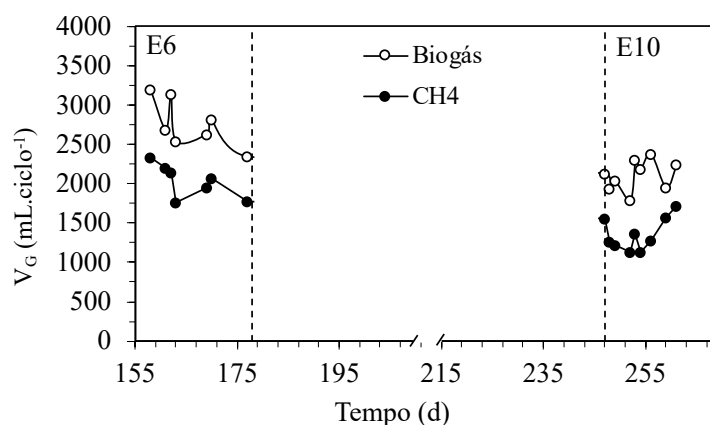
Na série de sólidos dos Ensaio 6 e 10 (Tabela 5.18), é possível notar que a concentração de sólidos totais e de sólidos voláteis totais foi maior no afluente do que no efluente, provavelmente por conta das partículas do okara. O mesmo não pode ser dito a respeito dos sólidos suspensos totais e suspensos voláteis. Porém, considerando o número de amostras analisadas, bem como o desvio padrão, percebe-se que ambos os ensaios não impuseram condições de estresse à biomassa.

Tabela 5.18- Concentração de sólidos dos Ensaio 6 e 10

Parâmetros (mg·L <sup>-1</sup> )	E6		E10	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
ST	8699 ± 1651 <sup>(4)</sup>	3524 ± 560 <sup>(4)</sup>	7642 ± 86 <sup>(4)</sup>	3284 ± 58 <sup>(4)</sup>
SVT	5498 ± 892 <sup>(4)</sup>	1119 ± 217 <sup>(4)</sup>	4963 ± 56 <sup>(4)</sup>	1175 ± 33 <sup>(4)</sup>
SST	161 ± 156 <sup>(4)</sup>	211 ± 41 <sup>(4)</sup>	210 ± 15 <sup>(4)</sup>	215 ± 28 <sup>(4)</sup>
SSV	148 ± 142 <sup>(4)</sup>	191 ± 36 <sup>(4)</sup>	164 ± 30 <sup>(4)</sup>	168 ± 34 <sup>(4)</sup>

A adição do okara prejudicou consideravelmente a produção diária de biogás e de metano (Tabela 5.17 e Figura 5.66) e a composição de metano no biogás. O Ensaio 6 apresentou volume médio de metano por ciclo de 2035 mL e 74 % de metano no biogás. O Ensaio 10 apresentou volume médio de metano por ciclo de 1360 mL e 65 % de metano. Aliado à menor produção de biogás, tanto a produtividade quanto o rendimento de metano também foram prejudicados no Ensaio 10.

Figura 5.66- Produção de biogás e de metano por ciclo dos Ensaio 6 e 10



De modo geral, nas condições operadas, o coprocessamento não apresentou forte influência sobre os parâmetros analisados, exceto nos quesitos produtividade e rendimento de metano. Como grande parte desses resultados tiveram pouca influência do okara, visto que a digestão anaeróbia de resíduos lignocelulósicos é difícil, pôde-se perceber que, na verdade, a monodigestão do melaço de soja apresentou um excelente desempenho em um AnSBBR em comparação à outros trabalhos aqui apresentados, não precisando de um outro cosubstrato.

## 5.15 ANÁLISES ESTEQUIOMÉTRICA E CINÉTICA

A análise estequiométrica apresentada no item 4.5 indica que todas as reações globais de formação e consumo de ácidos e etanol possuem a mesma proporção estequiométrica. Dessa forma, a partir das reações globais obtidas, foi possível determinar o quanto de metano (teórico) é formado pelo consumo de ácido acético (rota acetoclástica) e pelo consumo de hidrogênio (rota hidrogenotrófica).

Considerando uma base de cálculo de 100 mols de sacarose, tem-se um total de 400 mols formados de metano pela via acetoclástica e 200 mols de metano formados pela via hidrogenotrófica, totalizando, portanto, 600 mols de metano formados. Assim, para determinar a fração de metano formado por ambas as rotas, basta dividir o número de mols de metano formado em cada via pelo número de mols de metano total formado, como mostrado a seguir.

$$\frac{\text{mol CH}_4 \text{ proveniente do consumo de HAc}}{\text{mol CH}_4 \text{ total}} = \frac{400}{600} = 66,7 \%$$

$$\frac{\text{mol CH}_4 \text{ proveniente do consumo de H}_2}{\text{mol CH}_4 \text{ total}} = \frac{200}{600} = 33,3 \%$$

É possível perceber que 66,7 % do metano produzido são provenientes do consumo de ácido acético, enquanto 33,3 % são provenientes do consumo de hidrogênio. Os valores obtidos estão em conformidade com os da literatura, os quais cerca de 70 % do metano são produzidos pelo consumo do ácido acético (SAHM, 1984; SPEECE, 1985; PARAWIRA, 2004; CHERNICHARO, 2007; ČATER; FANEDL; LOGAR, 2013).

A Tabela 5.19 apresenta os valores das constantes cinéticas ajustadas do modelo, as quais permitem inferir sobre qual rota foi dominante em cada uma das condições experimentais impostas. Os valores das constantes cinéticas estão relacionadas ao consumo de substrato ( $k'_{1S}$ ), à formação ( $k_{1HAc}$ ,  $k_{6HAc}$ ,  $k_{7HAc}$ ,  $k_{8HAc}$  e  $k_{9HAc}$ ) e ao consumo ( $k_{10HAc}$ ) de ácido acético; à formação ( $k_{2HPt}$  e  $k_{8HPt}$ ) e ao consumo ( $k_{6HPt}$ ) de ácido propiônico; à formação ( $k_{3HBu}$ ) e ao consumo ( $k_{7HBu}$ ) de ácido butírico; à formação ( $k_{4HLA}$ ) e ao consumo ( $k_{8HLA}$ ) de ácido láctico; à formação ( $k_{5EtOH}$ ) e ao consumo ( $k_{9EtOH}$ ) de etanol; à formação ( $k_{1H}$ ,  $k_{3H}$ ,  $k_{6H}$ ,  $k_{7H}$  e  $k_{9H}$ ) e ao consumo ( $k_{2H}$ ,  $k_{11H}$ ) de hidrogênio; e à formação de metano ( $k_{10M}$ ,  $k_{11M}$ ).

Com relação à alteração da estratégia de alimentação e do aumento do tempo de enchimento (Ensaio 1 a 4), é possível perceber um aumento no valor das constantes de consumo de substrato e valores iguais a zero para a formação e consumo de ácido propiônico,

sugerindo, portanto, que o aumento do tempo de enchimento foi favorável ao sistema. Na operação em batelada, a rota hidrogenotrófica apresentou maior velocidade para a formação de metano, o que significa que o hidrogênio não foi detectado no gás de saída, já que ele foi prontamente consumido pelas arqueias hidrogenotróficas. Na operação em batelada alimentada, a rota acetoclástica apresentou maior velocidade.

O aumento da carga orgânica (Ensaio 3, 5, 6 e 7) resultou na diminuição dos parâmetros cinéticos de consumo do substrato, indicando que a reação ocorreu mais lentamente. Esse comportamento indica que, considerando o mesmo tempo de alimentação/reação, a maior disponibilidade de substrato ao sistema provoca a diminuição da velocidade de consumo do mesmo, ou seja, uma maior concentração de substrato não resultou no aumento proporcional da velocidade. Além disso, a rota acetoclástica apresentou maior velocidade para formação de metano, exceto para a carga de  $20 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ , indicando que, em concentrações elevadas, a maior disponibilidade de ácido acético o torna mais difícil de ser consumido do que o hidrogênio. Vale destacar os valores dos parâmetros cinéticos de formação de metano pela rota hidrogenotrófica iguais a zero para os Ensaio 5 e 6, indicando que a reação ocorreu lentamente.

O aumento da temperatura (Ensaio 6, 8 e 9) resultou no aumento dos parâmetros cinéticos de consumo do substrato. É interessante notar que a formação de metano nesses ensaios pela rota acetoclástica apresentou maior velocidade, porém com uma velocidade menor com a diminuição da temperatura. Esse comportamento indica que a redução da temperatura diminuiu o metabolismo das arqueias acetoclásticas.

Em relação à monodigestão e ao coprocessamento (Ensaio 6 e 10), os valores das constantes cinéticas são parecidos, mostrando que, o pouco da celulose proveniente do okara que foi degradada em glicose, foi rapidamente consumida pelos microrganismos. A rota acetoclástica para formação de metano apresentou maior velocidade em relação à rota hidrogenotrófica.

A Figura 5.67 apresenta os valores das concentrações obtidas experimentalmente (marcadores) e os valores das concentrações obtidas pelo ajuste do modelo cinético (linhas) para todos os ensaios, ao longo do ciclo, para as principais variáveis que foram monitoradas e que estavam relacionadas ao entendimento do metabolismo metanogênico. O modelo foi eficaz no ajuste dos dados experimentais, validando a interpretação do comportamento das constantes cinéticas em todas as condições experimentais.

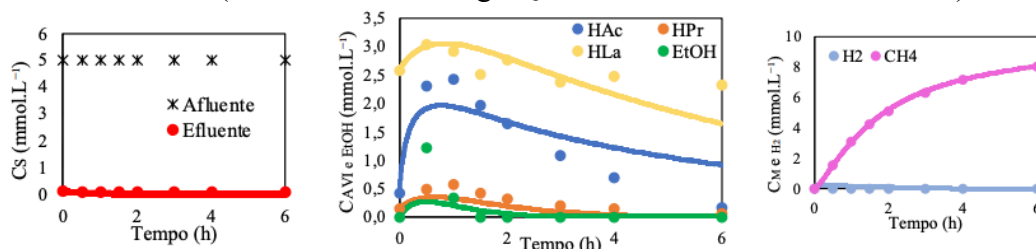
Tabela 5.19- Parâmetros do modelo cinético dos Ensaios 1 a 10

Etapas	Ensaio	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
	Parâmetros	( $t_F/t_C = 0,03$ )	( $t_F/t_C = 0,33$ )	( $t_F/t_C = 0,50$ )	( $t_F/t_C = 0,67$ )	BA10	BA15	BA20	BA 15 35 °C	BA 15 25 °C	20 % Okara
Hidrólise e acidogênese	$K'_{1S}$ ( $h^{-1}$ )	1,73	4,65	16,65	96,75	5,83	5,13	5,73	6,06	4,66	5,17
	$K_{1HAc}$ ( $h^{-1}$ )	4,30	0,08	11,82	54,66	0,00	13,13	1,67	8,00	6,81	13,71
	$K_{1H}$ ( $h^{-1}$ )	9,98	0,61	0,84	3,10	0,30	0,32	1,80	0,54	0,34	0,29
	$K_{2HPr}$ ( $h^{-1}$ )	8,32	0,00	0,00	0,00	3,56	1,01	2,53	1,84	1,83	0,87
	$K_{2H}$ ( $h^{-1}$ )	0,00	0,39	0,00	0,00	0,69	0,68	0,00	0,46	0,6	0,71
	$K_{3HBu}$ ( $h^{-1}$ )	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,95	1,50	1,22	1,44	1,56
	$K_{3H}$ ( $h^{-1}$ )	10,06	0,36	0,93	3,11	0,26	0,32	2,02	0,37	0,34	0,29
	$K_{4HLA}$ ( $h^{-1}$ )	16,28	0,00	0,00	29,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$K_{5EtOH}$ ( $h^{-1}$ )	12,97	0,00	0,00	0,00	8,47	5,88	5,04	5,43	5,51	6,65
Acetogênese	$K_{6HPr}$ ( $h^{-1}$ )	0,84	0,91	2,29	1,75	0,59	1,45	1,31	0,41	0,15	1,43
	$K_{6HAc}$ ( $h^{-1}$ )	4,57	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,97	0,00	0,24	0,00
	$K_{6H}$ ( $h^{-1}$ )	0,84	0,46	1,16	0,95	0,22	0,42	0,00	0,39	0,49	0,55
	$K_{7HBu}$ ( $h^{-1}$ )	0,99	0,75	1,74	1,21	0,71	1,44	0,33	0,50	0,49	0,56
	$K_{7HAc}$ ( $h^{-1}$ )	0,33	0,79	0,53	0,35	0,08	1,28	0,00	0,00	0,00	0,00
	$K_{7H}$ ( $h^{-1}$ )	0,00	0,42	0,81	0,67	0,47	0,36	0,00	0,32	0,33	0,32
	$K_{8HLA}$ ( $h^{-1}$ )	0,14	0,19	0,11	0,25	0,23	0,27	0,15	0,21	0,15	0,16
	$K_{8HPr}$ ( $h^{-1}$ )	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45	0,44	0,00	0,00	0,27
	$K_{8HAc}$ ( $h^{-1}$ )	5,47	0,11	0,14	0,02	5,61	3,55	2,34	0,62	1,23	1,07
	$K_{9EtOH}$ ( $h^{-1}$ )	2,23	0,48	1,62	1,20	2,33	1,94	0,66	1,71	1,40	1,11
	$K_{9HAc}$ ( $h^{-1}$ )	4,94	1,55	0,53	0,71	2,29	2,74	0,00	1,08	1,02	2,84
$K_{9H}$ ( $h^{-1}$ )	0,05	0,47	0,85	0,98	0,00	0,32	0,01	0,71	0,30	0,28	
Metanogênese	$K_{10HAc}$ ( $h^{-1}$ )	10,00	2,15	36,24	79,95	12,29	3,96	1,76	1,77	1,59	2,21
	$K_{10M}$ ( $h^{-1}$ )	0,32	3,08	52,88	171,81	3,08	1,36	0,40	1,74	0,82	0,99
	$K_{11H}$ ( $h^{-1}$ )	10,55	0,01	11,88	43,13	1,19	1,27	3,61	1,41	1,24	2,57
	$K_{11M}$ ( $h^{-1}$ )	11,73	0,11	1,12	4,44	0,00	0,00	7,74	0,00	0,00	0,00

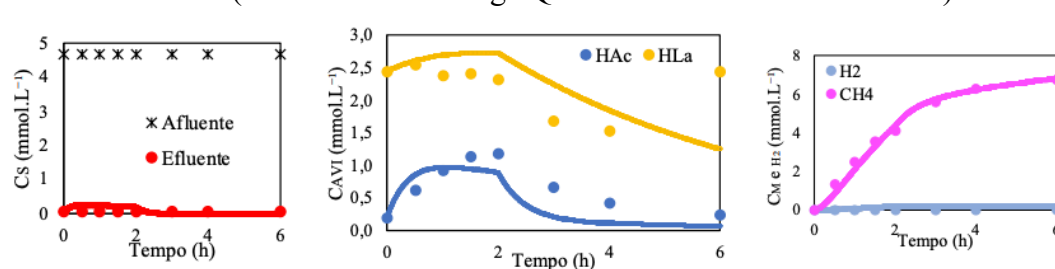


Figura 5.67- Ajuste do modelo cinético (linhas) para os dados monitorados (marcadores) dos Ensaio 1 a 10 (continua)

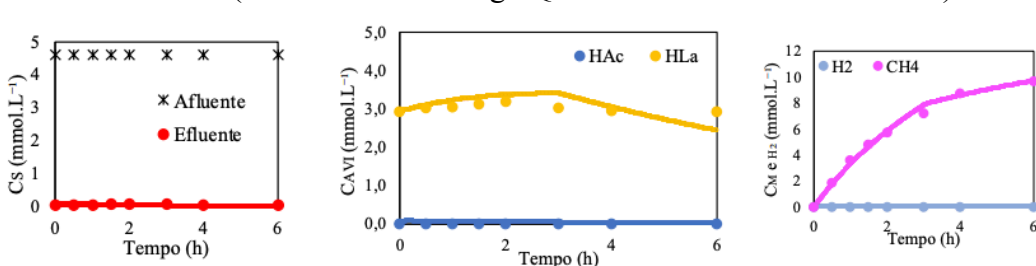
Ensaio 1 (100 % M – 3750 mgDQO.L<sup>-1</sup> – B – 6 h – 10 min – 30 °C)



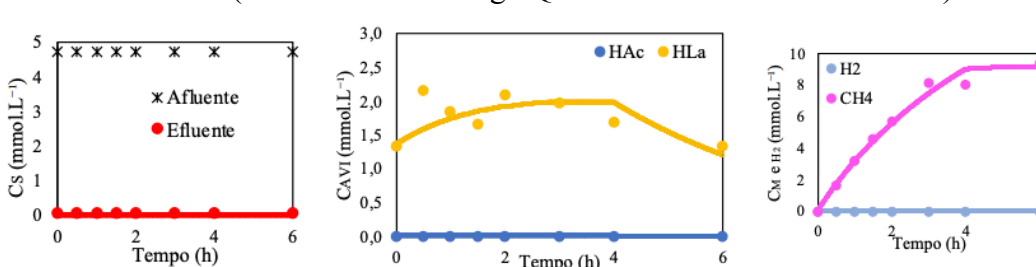
Ensaio 2 (100 % M – 3750 mgDQO.L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 2 h – 30 °C)



Ensaio 3 (100 % M – 3750 mgDQO.L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 30 °C)



Ensaio 4 (100 % M – 3750 mgDQO.L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 4 h – 30 °C)



Ensaio 5 (100 % M – 6575 mgDQO.L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 30 °C)

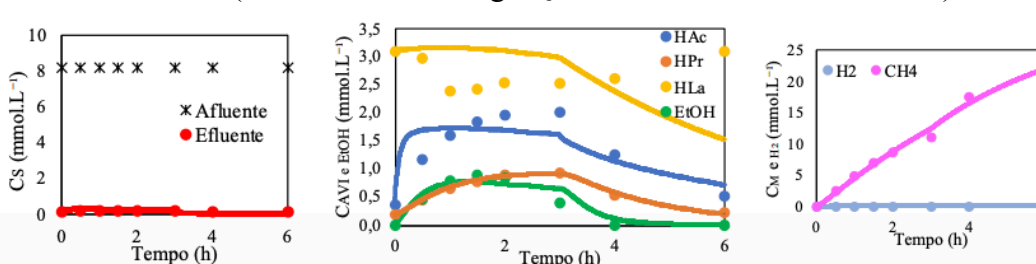
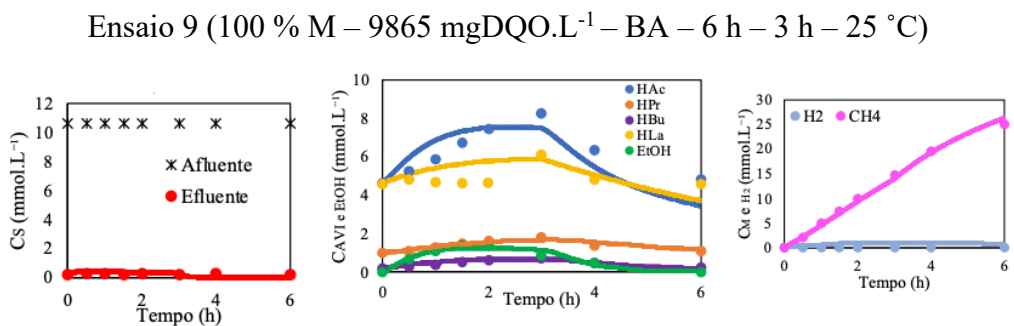
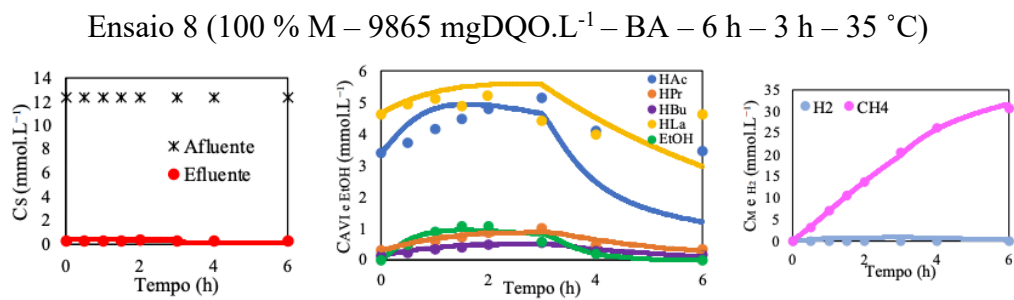
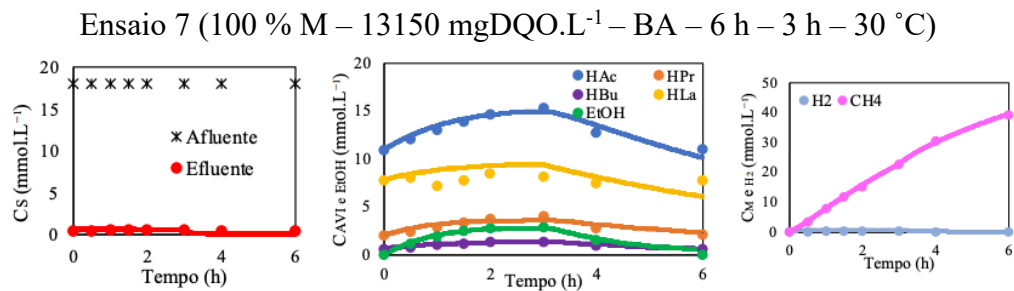
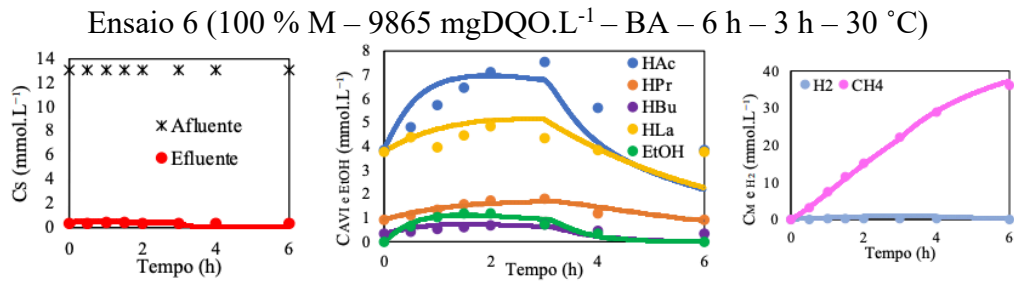
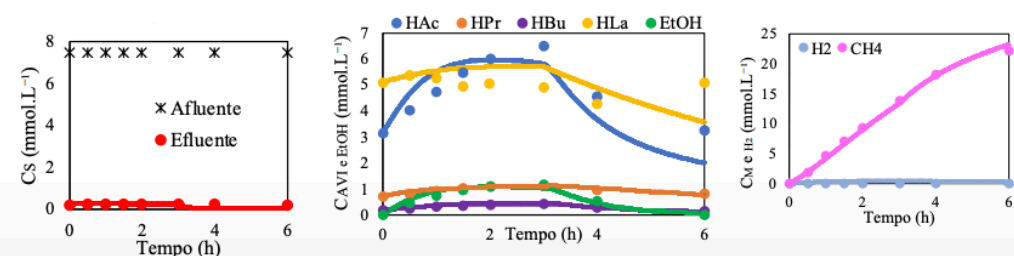


Figura 5.67- Ajuste do modelo cinético (linhas) para os dados monitorados (marcadores) dos Ensaio 1 a 10 (continuação)



Ensaio 10 (80 % M e 20 % O – 9865 mgDQO.L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 30 °C)



Todavia, ressalta-se que no caso do ácido lático, o ajuste das linhas com os pontos foi de qualidade inferior ao dos demais ácidos, principalmente em cargas mais baixas. Provavelmente, isso se deve ao fato da determinação analítica desse ácido apresentar uma limitada precisão quando os valores estão fora da curva de calibração (300 a 10000 mg.L<sup>-1</sup>), sendo mais adequada em concentrações acima de 1000 mg.L<sup>-1</sup> (BORSHCHEVSKAYA et al., 2016). Os valores das concentrações obtidas para esse ácido, na grande maioria dos ensaios, foram extrapolados. Dessa forma, o modelo não conseguiu ajustar corretamente os dados experimentais, apresentando um erro maior em relação aos demais ácidos.

## 5.16 ANÁLISE TERMODINÂMICA

A Tabela 5.20 apresenta os valores das concentrações dos compostos obtidas para cada ponto do perfil e que foram utilizadas na análise termodinâmica das reações bioquímicas. É importante lembrar que as concentrações aqui mostradas se referem a melhor condição operacional do reator (Ensaio 6: 100 % melaço – 9865 mgDQO.L<sup>-1</sup> – BA – 6 h – 3 h – 30 °C). Os valores de hidrogênio gasoso não foram detectados pela análise cromatográfica provavelmente pelo fato da reação de consumo de hidrogênio (rota hidrogenotrófica) apresentar elevada velocidade em relação as reações de produção (rotas acidogênicas e acetogênicas), sendo um composto intermediário. Assim sendo, os valores de hidrogênio dissolvido estimados pelo modelo cinético foram utilizados.

Tabela 5.20- Valores das concentrações dos compostos ao longo do tempo do Ensaio 6

Compostos Perfil	Concentrações (mol.L <sup>-1</sup> )							
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0
Sacarose (aq)	2,80.10 <sup>-4</sup>	3,36.10 <sup>-4</sup>	3,56.10 <sup>-4</sup>	3,56.10 <sup>-4</sup>	3,01.10 <sup>-4</sup>	2,92.10 <sup>-4</sup>	2,80.10 <sup>-4</sup>	2,80.10 <sup>-4</sup>
Água (l)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Hidrogênio (aq)	0,00	2,60.10 <sup>-4</sup>	5,00.10 <sup>-4</sup>	6,67.10 <sup>-4</sup>	7,68.10 <sup>-4</sup>	8,45.10 <sup>-4</sup>	7,66.10 <sup>-4</sup>	3,86.10 <sup>-4</sup>
Bicarbonato (aq)	1,67.10 <sup>-2</sup>	1,76.10 <sup>-2</sup>	1,74.10 <sup>-2</sup>	1,76.10 <sup>-2</sup>	1,75.10 <sup>-2</sup>	1,66.10 <sup>-2</sup>	1,86.10 <sup>-2</sup>	1,67.10 <sup>-2</sup>
Próton (aq)	1,26.10 <sup>-8</sup>	4,07.10 <sup>-8</sup>	3,89.10 <sup>-8</sup>	4,17.10 <sup>-8</sup>	4,37.10 <sup>-8</sup>	4,17.10 <sup>-8</sup>	2,09.10 <sup>-8</sup>	1,26.10 <sup>-8</sup>
Acetato (aq)	3,86.10 <sup>-3</sup>	4,80.10 <sup>-3</sup>	5,72.10 <sup>-3</sup>	6,45.10 <sup>-3</sup>	7,11.10 <sup>-3</sup>	7,53.10 <sup>-3</sup>	5,62.10 <sup>-3</sup>	3,86.10 <sup>-3</sup>
Propionato (aq)	9,21.10 <sup>-4</sup>	1,11.10 <sup>-3</sup>	1,34.10 <sup>-3</sup>	1,56.10 <sup>-3</sup>	1,72.10 <sup>-3</sup>	1,82.10 <sup>-3</sup>	1,18.10 <sup>-3</sup>	9,21.10 <sup>-4</sup>
Butirato (aq)	3,30.10 <sup>-4</sup>	4,36.10 <sup>-4</sup>	5,35.10 <sup>-4</sup>	6,12.10 <sup>-4</sup>	6,76.10 <sup>-4</sup>	7,29.10 <sup>-4</sup>	4,62.10 <sup>-4</sup>	3,30.10 <sup>-4</sup>
Lactato (aq)	3,75.10 <sup>-3</sup>	4,39.10 <sup>-3</sup>	3,94.10 <sup>-3</sup>	4,45.10 <sup>-3</sup>	4,81.10 <sup>-3</sup>	4,34.10 <sup>-3</sup>	3,86.10 <sup>-3</sup>	3,75.10 <sup>-3</sup>
Etanol (aq)	0,00	6,62.10 <sup>-4</sup>	1,03.10 <sup>-3</sup>	1,21.10 <sup>-3</sup>	1,19.10 <sup>-3</sup>	7,12.10 <sup>-4</sup>	3,41.10 <sup>-4</sup>	0,00
Metano (g)	0,00	6,13.10 <sup>-2</sup>	6,72.10 <sup>-2</sup>	7,15.10 <sup>-2</sup>	7,47.10 <sup>-2</sup>	8,01.10 <sup>-2</sup>	8,29.10 <sup>-2</sup>	8,49.10 <sup>-2</sup>

A Tabela 5.21 apresenta os valores de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  padrão (25 °C) e  $\Delta G_T$  (30 °C) para cada reação. A Tabela 5.22 e a Figura 5.68 apresentam os valores de  $\Delta G$  para cada uma das reações, ao longo do perfil do Ensaio 6 (30 °C). A Tabela 5.23 apresenta os valores de  $\Delta G$  para cada uma das reações, ao longo do perfil do Ensaio 8 (35 °C). Analisando os valores de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta G_T$  e  $\Delta G$ , é possível perceber que a combinação de uma temperatura mais elevada do que a padrão, baixas concentrações de ácidos (que resultaram em baixa concentração de  $H^+$  e elevado pH) e baixa concentração de  $H_2$  tendem a favorecer a espontaneidade das reações ( $\Delta G < \Delta G_T$ ).

Tabela 5.21- Reações bioquímicas de consumo de sacarose e suas energias

Reações	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G_T$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$C_{12}H_{22}O_{11} + 9 H_2O \rightarrow 4 CH_3COO^- + 4 HCO_3^- + 8 H^+ + 8 H_2$ (R1)	16	27	0,036	16
$C_{12}H_{22}O_{11} + 4 H_2 \rightarrow 4 CH_3CH_2COO^- + 3 H_2O + 4 H^+$ (R2)	-670	-693	-0,079	-669
$C_{12}H_{22}O_{11} + 5 H_2O \rightarrow 2 CH_3CH_2CH_2COO^- + 4 HCO_3^- + 6 H^+ + 4 H_2$ (R3)	-234	-232	0,008	-234
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 4 CH_3CH(OH)COO^- + 4 H^+$ (R4)	-265	-261	0,014	-265
$C_{12}H_{22}O_{11} + 5 H_2O \rightarrow 4 CH_3CH_2OH + 4 HCO_3^- + 4 H^+$ (R5)	-323	-292	0,103	-324
$CH_3CH_2COO^- + 3 H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3 H_2$ (R6)	171	180	0,029	171
$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2 H_2O \rightarrow 2 CH_3COO^- + H^+ + 2 H_2$ (R7)	125	129	0,014	125
$3 CH_3CH(OH)COO^- \rightarrow 2 CH_3CH_2COO^- + CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+$ (R8)	-132	-144	-0,041	-132
$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2 H_2$ (R9)	85	80	-0,017	85
$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$ (R10)	-31	5	0,121	-32
$4 H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3 H_2O$ (R11)	-246	-224	0,075	-246

Tabela 5.22- Valores da energia livre de Gibbs ao longo do tempo para o Ensaio 6 (30 °C)

Reações	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )								
	Perfil	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0
R1	-	-568	-555	-546	-541	-540	-557	-586	-586
R2	-	-806	-811	-812	-812	-812	-823	-823	-823
R3	-	-635	-628	-623	-620	-620	-632	-650	-650
R4	-484	-471	-473	-471	-469	-471	-479	-484	-484
R5	-	-589	-586	-583	-583	-589	-602	-	-
R6	-	59	64	66	68	68	66	59	59
R7	-	33	37	39	40	40	38	32	32
R8	-195	-192	-190	-189	-189	-188	-192	-195	-195
R9	-	5	8	9	10	12	11	-	-
R10	-	-35	-36	-36	-36	-36	-35	-34	-34
R11	-	-117	-123	-126	-128	-128	-126	-117	-117

Nota: Os valores de  $\Delta G$  das reações no ponto 0 h, com exceção das reações R4 e R8, e R5 e R9 para o ponto igual a 6 h estão representados por um traço, porque a concentração de hidrogênio, metano e etanol nesses tempos é igual a zero.

Figura 5.68- Energia livre de Gibbs das reações bioquímicas envolvidas no processo para o Ensaio 6

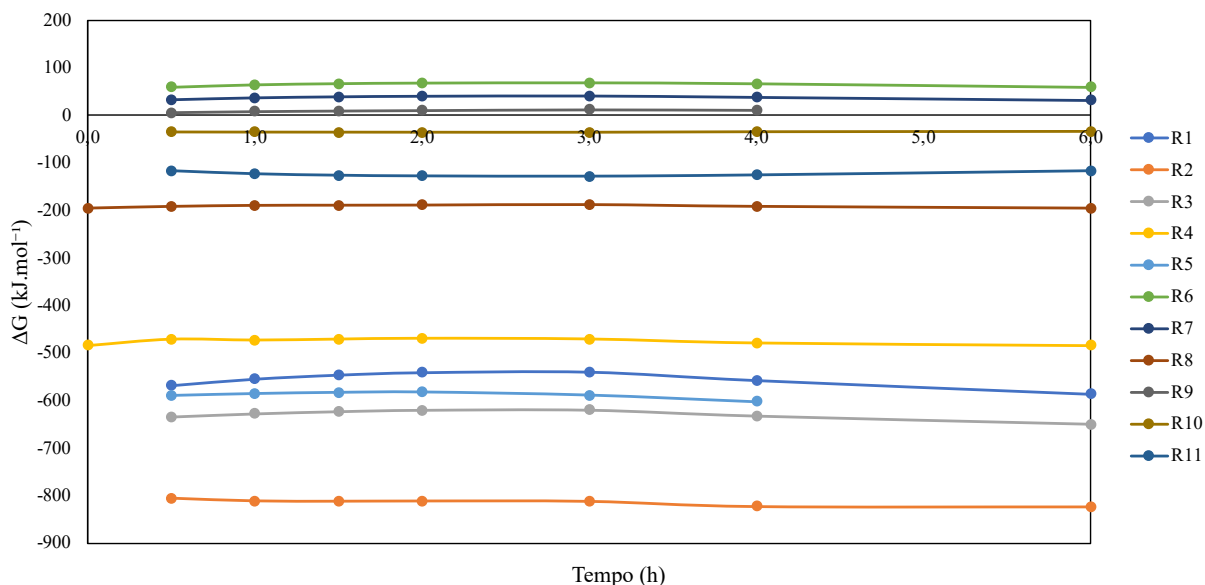


Tabela 5.23 - Valores da energia livre de Gibbs ao longo do tempo para o Ensaio 8 (35 °C)

Reações	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )							
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0
R1	-	-671	-648	-643	-642	-640	-667	-709
R2	-	-781	-783	-784	-784	-782	-790	-783
R3	-	-691	-677	-674	-674	-672	-691	-716
R4	-487	-478	-475	-476	-476	-477	-485	-487
R5	-	-601	-593	-591	-592	-597	-614	-
R6	-	27	34	35	35	35	31	19
R7	-	10	15	16	16	16	12	4
R8	-	-199	-197	-196	-196	-193	-199	-203
R9	-	-18	-14	-13	-13	-11	-13	-
R10	-	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-34
R11	-	-73	-82	-84	-85	-85	-78	-61

Especificamente para o Ensaio 6, o aumento da temperatura de 25 °C (temperatura padrão) para 30 °C (temperatura de operação) favoreceu ligeiramente a espontaneidade da maioria das reações ( $\Delta G_T < \Delta G^\circ$ ), com exceção da rota de formação de propionato (R2) (evidenciado pelo consumo de compostos gasosos e produção apenas de compostos aquosos) e, portanto, é favorecido por temperaturas mais baixas.

O mesmo efeito é observado nas reações de consumo do ácido láctico para a formação de ácidos propiônico e acético (R8) e do etanol em ácido acético (R9), mas com menor intensidade visto que  $\Delta S^\circ$  é muito pequeno. Nota-se o aumento significativo de  $\Delta S^\circ$  quando a reação envolve

produtos gasosos, como é o caso das reações R10 e R11 (metanogênese acetoclástica e hidrogenotrófica, respectivamente).

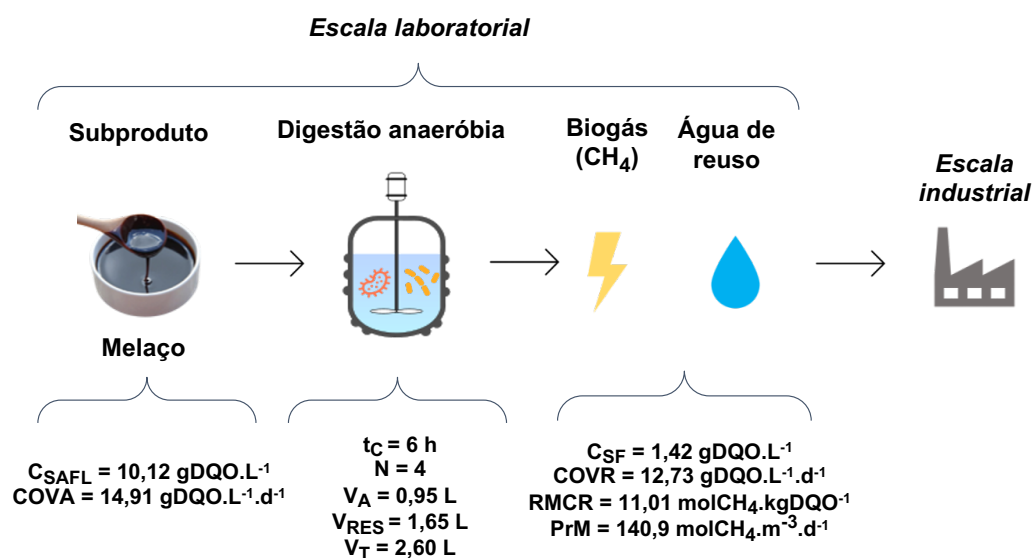
Apenas duas reações foram consideradas termodinamicamente desfavoráveis ( $\Delta G > 0$ ): conversão dos ácidos propiônico e butírico em ácido acético (R6 e R7, respectivamente – Tabela 5.22), indicando que a formação dos produtos nessas reações é desfavorável nas concentrações ao longo do ciclo dessa condição operacional. Isso se deve ao aumento das concentrações desses compostos (acetato, propionato e butirato – Tabela 5.20) ao longo da alimentação do reator (até 3 h – operação em batelada alimentada). Considerando a equação de Nernst (Figura 4.8), percebe-se que ocorre o aumento do quociente entre os produtos e reagentes (termo Q), tornando o valor do termo logarítmico natural ( $\ln$ ) mais positivo (ou menos negativo), resultado assim em um valor de  $\Delta G$  mais positivo, deslocando o equilíbrio das reações para a formação dos reagentes. Além disso, a combinação de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  positivos (Tabela 5.21) indica que o aumento da temperatura (Tabela 5.23) favoreceu a espontaneidade dessas reações (R6 e R7).

Ademais, observa-se (Tabela 5.22 e Figura 5.68) que a condição de operação do Ensaio 6 tornou a rota de produção acidogênica do ácido acético favorável (R1), contribuindo para a melhoria da espontaneidade das reações R6 e R7 da acetogênese, que são desfavoráveis. As rotas metanogênicas (R10 acetoclástica e R11 hidrogenotrófica) em condição padrão são espontâneas ( $\Delta G^\circ < 0$ ) e assim permaneceram nas condições encontradas ao longo do perfil.

## 5.17 ESTIMATIVA DE AMPLIAÇÃO DE ESCALA

Para a estimativa de ampliação de escala foram considerados os resultados obtidos em escala laboratorial do reator AnSBBR correspondente ao Ensaio 6 (melhor condição geral – Figura 5.69), na qual a água residuária era composta por 100 % melaço de soja, concentração afluente de  $9865 \text{ mgDQO} \cdot \text{L}^{-1}$  operado em batelada alimentada com tempo de ciclo de 6 h, tempo de enchimento de 3 h, e temperatura igual a  $30^\circ \text{C}$ .

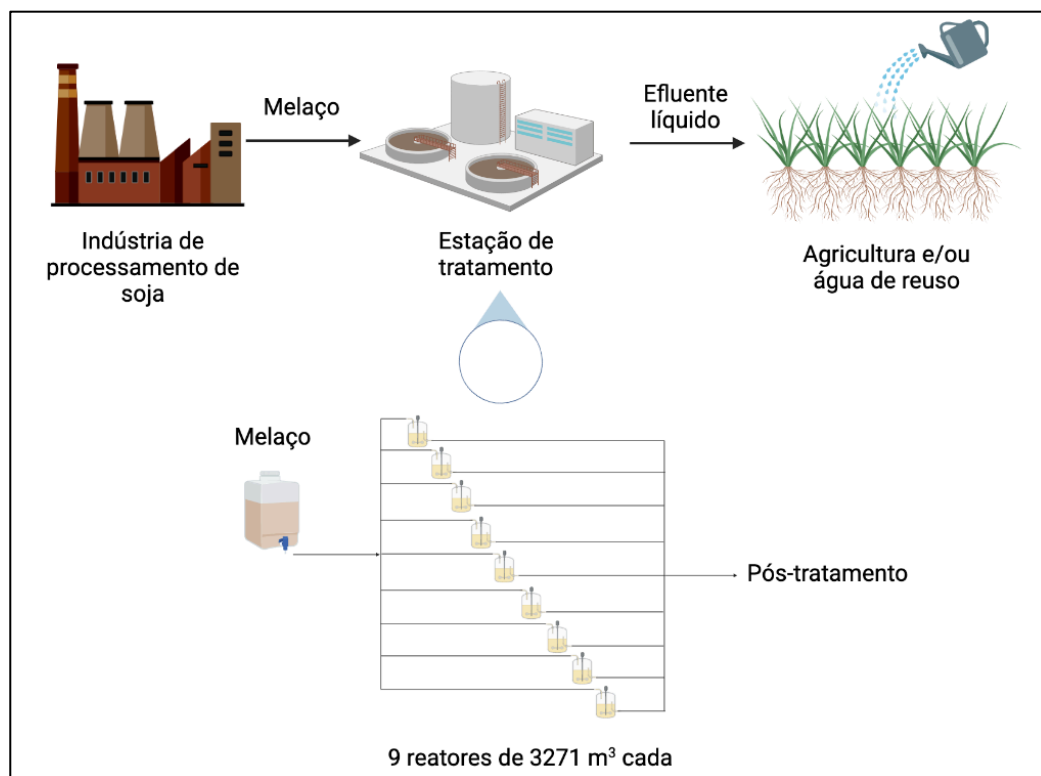
Figura 5.69- Parâmetros operacionais e indicadores de desempenho do Ensaio 6 no tratamento de melação de soja



Os dados industriais utilizados foram: (i) indústria brasileira de grande porte com capacidade de produção de melação de  $300 \text{ ton.d}^{-1}$ , com concentração igual a  $1310 \text{ gDQO.L}^{-1}$ ; e (ii) a quantidade de melação necessária destinada à produção de biogás foi igual a 72 %, sendo equivalente a  $216 \text{ ton.d}^{-1}$ .

Um reator AnSBBR de  $29.438 \text{ m}^3$  foi estimado para realizar a digestão anaeróbia do melação de soja em um contexto de projeto industrial definido em termos proporcionais ao Ensaio 6. O volume de meio líquido,  $(V_R)_{IND3}$ , desse sistema seria igual a  $16.638 \text{ m}^3$ , volume residual,  $(V_{RES})_{IND3}$ , igual a  $16.598 \text{ m}^3$ , volume alimentado,  $(V_A)_{IND3}$ , igual a  $40 \text{ m}^3$  por ciclo e volume de suporte inerte + biomassa,  $(V_{B+S})_{IND3}$ , igual a  $12.800 \text{ m}^3$ . Porém, para fazer uma estimativa viável de um volume de reator industrial, adotou-se uma configuração de nove reatores AnSBBR de  $3271 \text{ m}^3$  cada operados em paralelo, com  $(V_R)_{IND3}$  igual a  $1849 \text{ m}^3$ ,  $(V_{RES})_{IND3}$  igual a  $1844 \text{ m}^3$ ,  $(V_A)_{IND3}$  igual a  $5 \text{ m}^3$  por ciclo e  $(V_{B+S})_{IND3}$  igual a  $1422 \text{ m}^3$  cada reator (Figuras 5.70 e 5.71). Além disso, é importante salientar que a diluição da concentração do afluente “*in natura*” para  $10,12 \text{ gDQO.L}^{-1}$ , a fim de manter as condições laboratoriais e garantir baixa concentração de ácidos intermediários voláteis, seria realizada no interior do reator, mantendo-se, portanto, um volume residual elevado no interior do mesmo, o que economizaria a complexidade do equipamento.

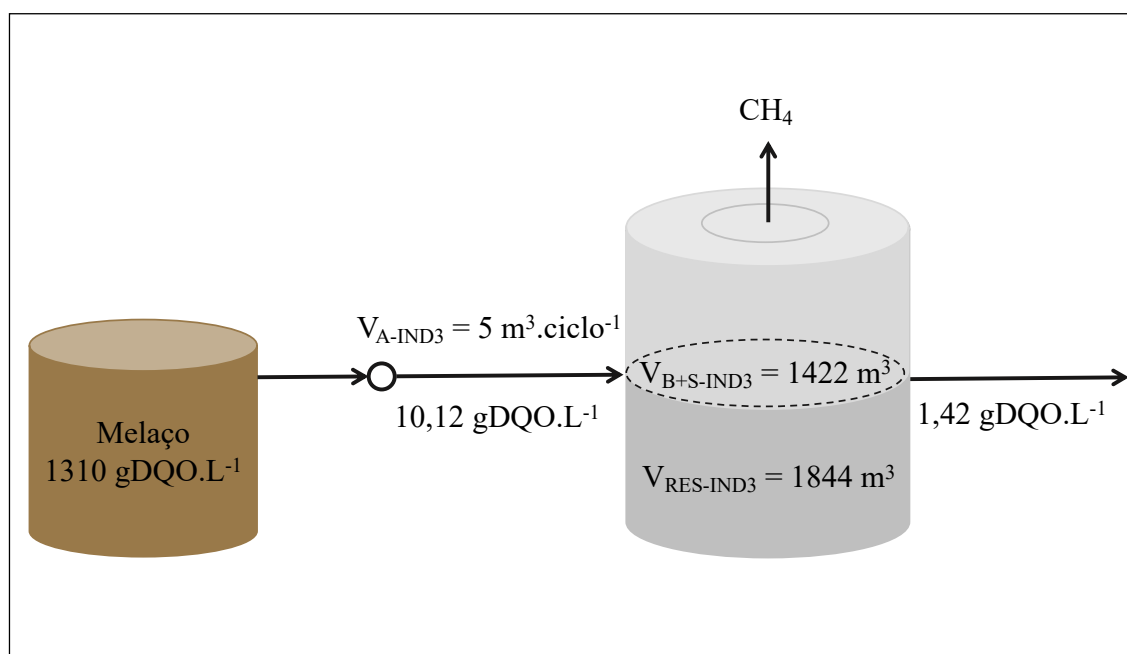
Figura 5.70- Estimativa do projeto de ampliação de escala do melão de soja



Tal distribuição permite uma produção contínua de metano, visto que o processo opera com sucessivas etapas de alimentação, reação e descarga, garantindo um modo contínuo de operação mesmo com um conjunto de reatores descontínuos. Dessa forma, sempre haveria pelo menos três reatores sendo alimentados, outros três sendo descarregados e mais três reatores promovendo as biotransformações.



Figura 5.71- Ampliação da configuração de um AnSBBR em escala industrial

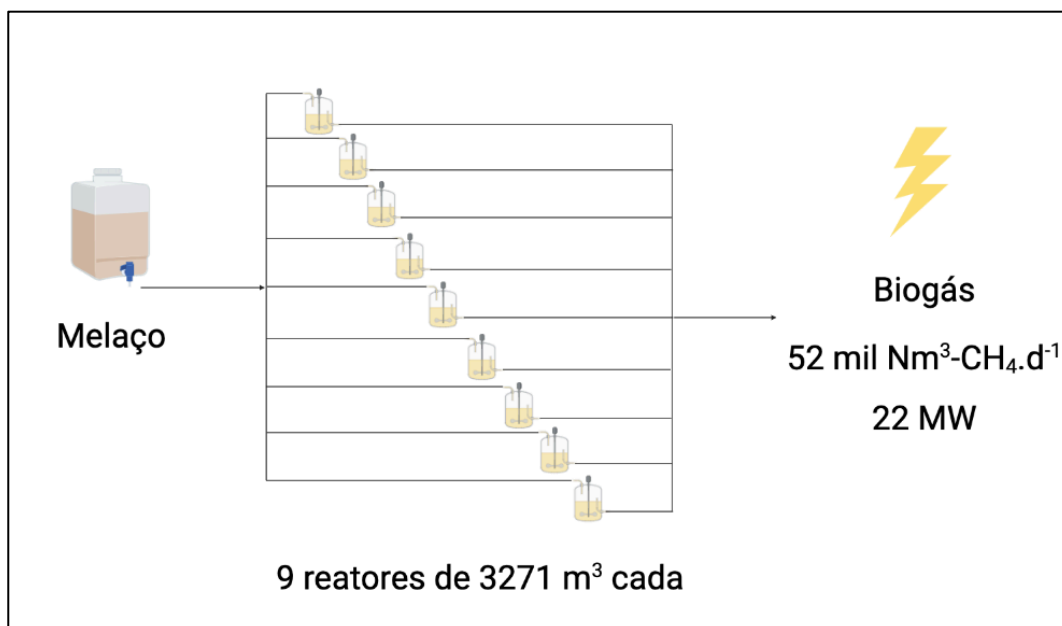


Nota: O símbolo “O” representa a diluição que ocorre no interior do reator, pelo volume residual, para adequação da concentração afluyente.

## 5.18 ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE ENERGIA

A fim de estimar a produção de energia gerada pelo sistema em escala industrial, foram considerados os resultados de carga orgânica volumétrica removida e rendimento de metano em escala laboratorial do Ensaio 6 (Figura 5.69) e o volume de meio líquido do reator obtido em escala industrial. O sistema de nove reatores AnSBBR tem a capacidade de produzir, aproximadamente,  $2,33 \times 10^6 \text{ molCH}_4 \cdot \text{d}^{-1}$  ( $\text{Prod}_M$ ) ou  $52 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{d}^{-1}$ , e gerar uma potência ( $\text{Pot}_M$ ) de, aproximadamente, 22 MW (Figura 5.72).

Figura 5.72- Estimativa do projeto de produção de energia do melaço de soja em escala plena



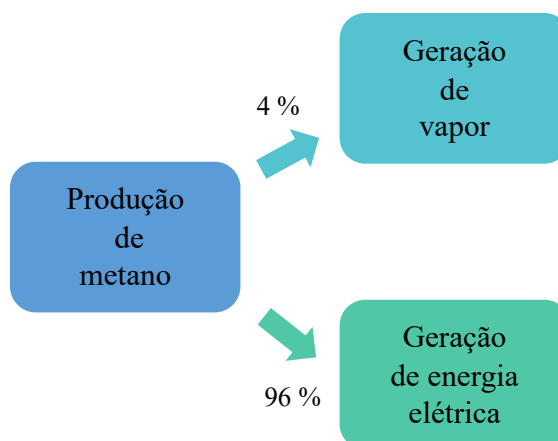
O biogás gerado possui diversas aplicações nas quais destacam-se: geração de vapor pela queima direta (combustão) de combustíveis em caldeiras (energia térmica) e a geração de eletricidade, a partir da aplicação em turbinas e motores na qual a energia química contida nas moléculas do biogás é convertida em energia mecânica. Essa energia mecânica aciona um gerador que a converte em energia elétrica (COELHO et al., 2006; MARQUES, 2012; FUESS, 2017).

Visto que a estimativa de ampliação de escala e produção de energia consideraram uma produção de melaço de soja de uma indústria brasileira, foi calculado, portanto, o quanto de metano produzido seria suficiente para suprir a demanda de diesel e de GLP desta indústria na geração de vapor. A indústria em questão utiliza 249.891 e 645.850 L de diesel e GLP por ano, respectivamente (SELECTA, 2020).

Para determinar o quanto de metano (produção) proveniente da digestão anaeróbia seria direcionado para geração de vapor em substituição ao diesel e GLP, utilizou-se a ferramenta “Atingir Meta” disponível no Excel®, considerando a diferença entre o consumo de diesel ou GLP pela indústria e o total de metano destinado à substituição desses combustíveis igual a zero.

Assim, o valor total de  $2,33 \times 10^6$  molCH<sub>4</sub>.d<sup>-1</sup> produzidos pelo sistema, os valores de  $3,07 \times 10^4$  e  $5,74 \times 10^4$  molCH<sub>4</sub>.d<sup>-1</sup> seriam consumidos para suprir o uso de diesel e GLP, respectivamente, representando aproximadamente 4 %. Assim, 96 % do metano gerado pelo sistema seriam direcionados à produção de energia elétrica na própria indústria (Figura 5.73).

Figura 5.73- Porcentagem do quanto de metano é destinado à geração de vapor e de energia elétrica



O sistema tem a capacidade de gerar 22 MW de potência (energia térmica), sendo que 20,8 MW (96 %) seriam destinados para conversão em energia elétrica. Assumindo-se uma eficiência de conversão para energia elétrica de 40 % (PÖSCHL; WARD; OWENDE, 2010), tem-se a capacidade de gerar 72 GWh.ano<sup>-1</sup> de energia elétrica. Essa quantidade de energia poderia ser vendida para companhias de eletricidade.

### 5.19 ANÁLISE ECONÔMICA SIMPLIFICADA

A análise econômica foi realizada considerando: (i) nove biorreatores; (ii) três bombas de alimentação (de uso comum dos reatores); (iii) três bombas de descarga (de uso comum dos reatores); (iv) nove bombas de recirculação (uma para cada reator); (v) dois tanques de armazenamento (na eventual necessidade de manutenção); e (vi) três bombas reservas. A Tabela 5.24 apresenta os custos dos equipamentos utilizados.

Tabela 5.24- Custos dos equipamentos utilizados

Equipamentos	Unidades	Custo (R\$)
Reator	9	33.806.000,00
Bomba	18	226.000,00
Tanque	2	3.980.000,00

A Tabela 5.25 apresenta os custos dos equipamentos, instalação, instrumentação e controle, tubulação e válvulas, eletricidade e engenharia, os chamados custos direto e indireto da planta. A Tabela 5.26 apresenta os valores associados à economia com o diesel e o GLP, venda de eletricidade, faturamento e retorno desse projeto em escala industrial.

Tabela 5.25- Custos do investimento inicial da planta

<b>Custo Direto da Planta (C<sub>DT</sub>)</b>	
Custo dos Equipamentos (E <sub>C</sub> )	R\$ 38.012.000,00
Instalação	R\$ 17.866.000,00
Instrumentação e Controle (Considera Instalação)	R\$ 13.684.000,00
Tubulação e Válvulas (Considera Instalação)	R\$ 25.848.000,00
Eletricidade (Considera Instalação)	R\$ 4.181.000,00
<b>Custo Indireto da Planta (C<sub>IND</sub>)</b>	
Engenharia	R\$ 12.544.000,00
<b>Capital total investido</b>	<b>R\$ 112.135.000,00</b>

Tabela 5.26- Faturamento e retorno anuais do projeto em escala industrial

Economia com diesel (S <sub>D</sub> )	R\$ 300.000,00
Economia com GLP (S <sub>GLP</sub> )	R\$ 700.000,00
Energia elétrica produzida (E <sub>CH4</sub> )	72.000 MWh
Venda de eletricidade (V <sub>EN</sub> )	R\$ 37.400.000,00
<b>Faturamento</b>	<b>R\$ 38.400.000,00</b>
Custos com operação e manutenção (C <sub>OM</sub> )	R\$ 380.000,00
<b>Retorno</b>	<b>R\$ 38.000.000,00</b>

Com base nas tabelas apresentadas, o investimento inicial para a implementação de nove reatores AnSBBR no tratamento de melaço de soja para produção de metano, em escala industrial, é de R\$ 112 milhões, com um faturamento de R\$ 38,4 milhões e retorno de R\$ 38 milhões anuais.

A comparação do projeto desse trabalho pode ser feita em relação a um projeto da empresa Raízen de uma planta de biogás para o tratamento de vinhaça e torta de filtro, subprodutos obtidos no processamento do etanol de cana-de-açúcar. Com capacidade instalada de 21 MW, a unidade conta com uma moagem de mais de  $5 \times 10^6$  ton-cana.ano<sup>-1</sup> e uma produção na ordem de  $138 \times 10^3$  MWh. A planta de  $363 \times 10^3$  m<sup>2</sup> (36,3 hectares) e  $153,1 \times 10^3$  m<sup>2</sup> de área construída contou com investimento inicial de R\$ 153 milhões (RAÍZEN, 2020). Assim, pode-se perceber que o valor de investimento inicial obtido neste trabalho possui a mesma ordem de grandeza de um investimento implementado.

Vale novamente ressaltar que a estimativa não está levando em conta alguns custos, tais como: o custo de purificação do gás, o custo de aquisição de alcalinizante, o custo de suporte inerte e *royalties*, o que fariam com que o valor do investimento inicial fosse maior.



## 6 CONCLUSÕES

Baseando-se nos objetivos inicialmente propostos, bem como nos resultados obtidos, as principais conclusões oriundas do presente trabalho incluem:

- A variação da estratégia de alimentação e do tempo de enchimento, à uma mesma carga de  $6,0 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ , não exerceu forte influência sobre o desempenho do processo, exceto para as quantidades de ácidos intermediários, porém não afetando a remoção de matéria orgânica nem a produção de biogás;
- O aumento da carga orgânica volumétrica aplicada, de 6 a  $15 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ , favoreceu a produção de metano, elevando o rendimento e a produtividade, apesar da pequena redução na eficiência de remoção de DQO. Para a maior carga, de  $20 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ , houve acidificação do sistema, ocasionando na instabilidade, embora a produtividade tenha sido maior;
- O sistema demonstrou preferência, e até mesmo flexibilidade, pela operação às temperaturas de 30 e 35 °C, diferente da temperatura de 25 °C, na qual o reator apresentou queda de desempenho, incluindo aumento na concentração de ácidos e sólidos no efluente e diminuição da eficiência de remoção de matéria orgânica. Apesar da queda no desempenho, não houve acúmulo de ácidos a ponto de resultar na falha no processo;
- O coprocessamento do melaço de soja com o okara não apresentou grande influência sobre os parâmetros analisados.
- O reator apresentou melhor desempenho geral no Ensaio 6, no qual foi aplicada uma carga de  $14,9 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ , tempo de ciclo de 6 h, operação em batelada alimentada com tempo de enchimento de 3 h, temperatura de 30 °C e uma relação de  $0,25 \text{ gNaHCO}_3.\text{gDQO}^{-1}$ . O sistema atingiu remoção de matéria orgânica (amostras filtradas) de 86 %, produtividade de  $140,9 \text{ molCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ , rendimento de metano de  $11,0 \text{ molCH}_4.\text{kgDQO}^{-1}$  e composição de metano de 74 % no biogás;
- A análise estequiométrica indicou que aproximadamente 67 % do metano formado foram provenientes da rota acetoclástica;
- O modelo cinético utilizado apresentou um bom ajuste aos dados experimentais obtidos e sugeriu maior velocidade da rota acetoclástica na metanogênese na maioria dos ensaios, exceto nos ensaios 1 e 7, em que a rota hidrogenotrófica teve maior velocidade;

- A análise termodinâmica realizada indicou que duas reações acetogênicas foram desfavoráveis e que as rotas metanogênicas foram espontâneas;
- Um esquema de nove AnSBBR em paralelo com volume de 3271 m<sup>3</sup> cada foi proposto em uma estimativa de ampliação de escala no tratamento de 216 ton.d<sup>-1</sup> de melaço de soja, apresentando um potencial de geração de energia elétrica de 72 GWh.ano<sup>-1</sup>;
- Um custo inicial de R\$ 112.135.000,00 seria necessário para implementar esse sistema em escala plena. Com a substituição do diesel e do GLP pelo metano produzido e a venda de eletricidade, haveria um retorno anual de R\$ 38 milhões para a indústria.

A partir dos resultados obtidos também são apresentadas as respostas às sub-hipóteses formuladas nas etapas iniciais dessa pesquisa:

- **A estratégia de alimentação em AnSBBR no tratamento de melaço de soja está intimamente ligada à relação substrato/microrganismo (S/X). Assim, o aumento do tempo de alimentação, no caso da batelada alimentada, se justifica pela regulação da relação S/X ao longo do tempo de reação.**

A mudança da estratégia de alimentação melhorou o desempenho do sistema em todos os quesitos analisados, portanto, conclui-se que esta hipótese foi plenamente atendida.

- **A disponibilidade de substrato para a biomassa em AnSBBR deve ser avaliada pela carga orgânica volumétrica aplicada (COVA). Dessa forma, quanto maior a COVA, maior produção de compostos intermediários (ácidos), maior produção de acetato, e conseqüentemente, maior produção de biogás.**

O aumento da COVA aumentou a produção de ácidos intermediários e a produção de metano no biogás, embora, para a máxima carga implementada, o desempenho do sistema tenha piorado em outros quesitos. Portanto, conclui-se que esta hipótese também foi atendida.

- **O processo de digestão anaeróbia no tratamento de melaço de soja em AnSBBR é fortemente influenciado pela temperatura na seleção dos microrganismos.**

A alteração da temperatura, mesmo que dentro de uma mesma faixa, influenciou o desempenho dos microrganismos na produção de metano. Portanto, conclui-se que esta hipótese também foi atendida.



- **O coprocessamento do melão de soja em AnSBBR se apresenta como uma solução viável para melhorar o desempenho do processo de digestão anaeróbia em relação à monodigestão.**

O coprocessamento do melão com o okara não melhorou o desempenho do sistema em relação à monodigestão, visto que não foi possível dissolver integralmente o okara na água residuária. Mesmo que o okara tenha tido pouca influência nos resultados obtidos, conclui-se que esta hipótese não foi atendida.

- **É possível compreender os aspectos fundamentais do processo de digestão anaeróbia em AnSBBR no tratamento de melão de soja em condição mesofílica.**

Foi possível desenvolver uma análise estequiométrica, um modelo cinético e uma análise termodinâmica para esse sistema. Portanto, conclui-se que esta hipótese foi atendida.

- **A produção de energia gerada pelo biogás produzido em AnSBBR em escala plena consegue suprir a demanda energética de uma indústria de processamento de soja de grande porte, havendo uma viabilidade econômica positiva com a implementação desse sistema em escala industrial.**

Os resultados obtidos na estimativa de ampliação de escala e produção de energia mostraram uma alta capacidade desse sistema em substituir os combustíveis fósseis utilizados, além de ser capaz de produzir energia elétrica com o metano remanescente. Os resultados da análise econômica simplificada também mostraram que a implementação desse sistema em escala industrial é viável do ponto de vista econômico. Portanto, conclui-se que esta hipótese também foi atendida.

Por fim, em termos gerais, os resultados corroboram a hipótese central da pesquisa: **a aplicação do reator anaeróbio operado em batelada e batelada alimentada sequenciais contendo biomassa imobilizada (AnSBBR) no tratamento de melão de soja apresenta um bom desempenho em termos de estabilidade operacional, remoção de matéria orgânica, produtividade e rendimento de metano**, considerando diversos aspectos vantajosos da aplicação da AD nas condições estudadas: estabilidade operacional em relação à outros trabalhos apresentados, viabilidade econômica do escalonamento das plantas de digestão e a adequabilidade ambiental do processo.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Avaliar a mudança da estratégia de alimentação (batelada e batelada alimentada) em cargas maiores, a fim de averiguar se a flexibilidade de operação seria mantida;
- Avaliar a mudança no tempo de ciclo (8 h), a fim de averiguar se haveria estabilidade do sistema em cargas elevadas;
- Avaliar se a estabilidade do reator seria mantida se não houvesse o período de adaptação da biomassa, isto é, se a concentração afluyente inicial fosse de 10,12 gDQO.L<sup>-1</sup>;
- Avaliar a alteração da temperatura para a faixa termofílica (50 e 55 °C), a fim de averiguar ganhos na produção de metano no biogás;
- Avaliar diferentes pré-tratamentos do okara, a fim de realizar propriamente o coprocessamento com o melaço de soja;
- Avaliar a razão mais vantajosa entre volume residual e volume alimentado, considerando ganhos sobre a redução da suplementação de alcalinizante.



## REFERÊNCIAS

ABDELGADIR, A.; CHEN, X.; LIU, J.; XIE, X.; ZHANG, J.; ZHANG, K.; WANG, H.; LIU, N. Characteristics, Process Parameters, and Inner components of Anaerobic Bioreactors. **BioMed Research International**, v. 2014, p. 1–10, 2014. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3920971/>>.

ABIOVE - GERENCIA DE ECONOMIA. **Brasil - Complexo Soja**. [s.l.: s.n.].

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.

AKIL, K.; JAYANTHI, S. Anaerobic sequencing batch reactors and its influencing factors: an overview. **Journal of Environmental Science & Engineering**, v. 54, n. 2, p. 317–322, 2012.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.145>>.

ALBANEZ, R.; LOVATO, G.; ZEFERINO, L. F.; FIGUEIREDO, R. V.; CANTAGESSO, L. C. M.; VAZ, J. P.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Methane production by treatment of xylose-based wastewater in AnSBBR: the effect of influent concentration and feeding time. In: DANIELS, J. A. (Ed.). **Advances in Environmental Research**. [s.l.] Nova Science Publishers, Inc., 2017. p. 221–240.

ALBERTY, R. A. Calculation of Standard Transformed Gibbs Energies and Standard Transformed Enthalpies of Biochemical Reactants. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 353, n. 1, p. 116–130, 1998.

ALBUQUERQUE, J. N.; PAULINETTI, A. P.; LOVATO, G.; ALBANEZ, R.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Anaerobic Sequencing Batch Reactors Co-digesting Whey and Glycerin as a Possible Solution for Small and Mid-size Dairy Industries: Environmental Compliance and Methane Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 192, n. 3, p. 979–998, 2020.

ALBUQUERQUE, J. N.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Biomethane production by thermophilic co-digestion of sugarcane vinasse and whey in an AnSBBR: Effects of composition, organic load, feed strategy and temperature. **Journal of Environmental Management**, v. 251, n. 109606, p. 1–9, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109606>>.

ALIGHALEH BABAKHANI, H.; GHAVAMI, M.; GHARACHORLOO, M. Qualitative and Quantitative Evaluation of Tocopherols and Phytosterols in Soybean Oil Distillate. **Journal of Food Biosciences and Technology**, v. 9, n. 1, p. 85–89, 2019.

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, n. 3, p. 759–773, 2017.

ÁLVAREZ, J. A.; OTERO, L.; LEMA, J. M. A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 4, p. 1153–1158, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.061>>.

ALVES, M. M.; PEREIRA, M. A.; NOVAIS, J. M.; POLANCO, F. F.; MOTA, M. A New Device to Select Microcarriers for to an Biomass Immobilization: Application to an Anaerobic Consortium. **Water Environment Research**, v. 71, n. 2, p. 209–217, 1999.

ANDERSSON, J.; HELANDER-CLAESSON, J.; OLSSON, J. Study on reduced process temperature for energy optimisation in mesophilic digestion: A lab to full-scale study. **Applied Energy**, v. 271, n. 115108, p. 1–8, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115108>>.

ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature. **Water Research**, v. 28, n. 3, p. 727–731, 1994.

ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure. **Water Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 189–194, 2000.

ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K.; HARTMANN, H. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration. **Water Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 145–153, 2000. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11381985>>.

ANGELIDAKI, I.; SANDERS, W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 3, n. 2, p. 117–129, 2004.

ANGENENT, L. T.; SUNG, S.; RASKIN, L. Methanogenic population dynamics during startup of a full-scale anaerobic sequencing batch reactor treating swine waste. **Water Research**, v. 36, n. 18, p. 4648–4654, 2002.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23rd. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.

ASTALS, S.; BATSTONE, D. J.; MATA-ALVAREZ, J.; JENSEN, P. D. Identification of synergistic impacts during anaerobic co-digestion of organic wastes. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 421–427, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.024>>.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry for the Life Sciences**. 2. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2006.

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.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. Biomethane production from vinasse in upflow anaerobic sludge blanket reactors inoculated with granular sludge. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, n. 3, p. 628–639, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bjm.2016.04.021>>.

BATISTA, V. S. F.; NUNES, G. L.; VIEGAS, G. I.; LUCAS, B. N.; BOCHI, V. C.; EMANUELLI, T.; BARIN, J. S.; MENEZES, C. R.; ROSA, C. S. Extraction, characterization and microencapsulation of isoflavones from soybean molasses. **Ciência Rural**, v. 50, n. 3, p. 1–7, 2020.

BELÉN, F.; SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J. M.; RAVENTÓS, M. One option for the management of wastewater from tofu production: Freeze concentration in a falling-film system. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 3, p. 364–373, 2012.

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.

BERNAL, A. P.; SANTOS, I. F. S.; SILVA, A. P. M.; BARROS, R. M.; RIBEIRO, E. M. Vinasse biogas for energy generation in Brazil: An assessment of economic feasibility, energy potential and avoided CO<sub>2</sub> emissions. **Journal of Cleaner Production**, v. 151, p. 260–271, 2017.

BEZERRA, R. A.; 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, 2005.

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.

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.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. 3rd. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. v. 3

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. 311–318, 2004.

BORSHCHEVSKAYA, L. N.; GORDEEVA, T. L.; KALININA, A. N.; SINEOKII, S. P. Spectrophotometric determination of lactic acid. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 71, n. 8, p. 755–758, 2016.

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. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00896-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00896-7)>.

BRUNI, E.; JENSEN, A. P.; ANGELIDAKI, I. Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p. 8713–8717, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.108>>.

CABEZAS, A.; ARAÚJO, J. C.; CALLEJAS, C.; GALÈS, A.; HAMELIN, J.; MARONE, A.; SOUSA, D. Z.; TRABLY, E.; ETCHEBEHERE, C. How to use molecular biology tools for the study of the anaerobic digestion process? **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 4, p. 555–593, 2015.

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 performance. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 3, p. 267–275, 2002.

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.

CANUTO, A. P. **Desenvolvimento de Bioprocessos para Produção de Goma Xantana por Fermentação no Estado Sólido a partir de Resíduos e Subprodutos Agroindustriais**. 2006. Universidade Federal do Paraná, 2006.

CARVALHINHA, P. P.; FLÔRES, A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. AnSBBR applied to the treatment of metalworking fluid wastewater: Effect



of organic and shock load. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 162, n. 6, p. 1708–1724, 2010.

ČATER, M.; FANEDL, L.; LOGAR, R. M. Microbial community analyses in biogas reactors by molecular methods. **Acta Chimica Slovenica**, v. 60, n. 2, p. 243–255, 2013.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.035>>.

CHENG, C.; ZHOU, Y.; LIN, M.; WEI, P.; YANG, S. T. Polymalic acid fermentation by *Aureobasidium pullulans* for malic acid production from soybean hull and soy molasses: Fermentation kinetics and economic analysis. **Bioresource Technology**, v. 223, p. 166–174, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.042>>.

CHENG, M. H.; ROSENTRATER, K. A. Economic feasibility analysis of soybean oil production by hexane extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 108, n. February, p. 775–785, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.07.036>>.

CHERNICHARO, C. A. L. **Anaerobic Reactors**. Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H 0QS, UK: IWA Publishing, 2007. v. 4

CHOI, I. S.; KIM, Y. G.; JUNG, J. K.; BAE, H. J. Soybean waste (okara) as a valorization biomass for the bioethanol production. **Energy**, v. 93, p. 1742–1747, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.09.093>>.

CHUKWUMA, O. B.; RAFATULLAH, M.; TAJARUDINE, H. A.; ISMAIL, N. A review on bacterial contribution to lignocellulose breakdown into useful bio-products. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 6001, p. 1–27, 2021.

CJ SELECTA. **Óleo de Soja Degomado da CJ Selecta tem alto padrão de qualidade**. Disponível em: <<https://www.cjselecta.com.br/oleo-de-soja.html>>. Acesso em: 29 nov. 2021.

COELHO, S. T.; VALÁZQUEZ, S. M. S. G.; SILVA, O. C. da; PECORA, V.; ABREU, F. C. de. Geração de energia elétrica a partir de biogás proveniente do tratamento de esgoto. In: Encontro de energia no meio rural, **Anais...**2006.

COLLETTI, A.; ATTROVIO, A.; BOFFA, L.; MANTEGNA, S.; CRAVOTTO, G. Valorisation of by-products from soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) processing. **Molecules**, v. 25, n. 9, p. 2–33, 2020.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira - Grãos 2020/21** Observatório Agrícola. [s.l: s.n.].

CONRAD, R.; WETTER, B. Influence of temperature on energetics of hydrogen metabolism in homoacetogenic, methanogenic, and other anaerobic bacteria. **Archives of Microbiology**, v.

155, n. 1, p. 94–98, 1990.

CUBAS, S. A.; FORESTI, E.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Influence of liquid-phase mass transfer on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. **Biochemical Engineering Journal**, v. 17, n. 2, p. 99–105, 2004.

CUBAS, S. A.; FORESTI, E.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Effect of impeller type and stirring frequency on the behavior of an AnSBBR in the treatment of low-strength wastewater. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 889–893, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.128>>.

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

DAMASCENO, L. H. S.; 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, n. 2, p. 291–298, 2008.

DAMASCENO, S.; CEREDA, M. P.; PASTORE, G. M.; OLIVEIRA, J. G. Production of volatile compounds by *Geotrichum fragrans* using cassava wastewater as substrate. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 4, p. 411–414, 2003.

DE PRETTO, C.; GIORDANO, R. L. C.; TARDIOLI, P. W.; COSTA, C. B. B. Possibilities for Producing Energy, Fuels, and Chemicals from Soybean: A Biorefinery Concept. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 10, p. 1703–1730, 2018.

DE SOUZA, W. R. Microbial Degradation of Lignocellulosic Biomass. In: **Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization**. [s.l.: s.n.]p. 207–247.

DEAK, N. A.; JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W.; RHEE, K. C. Soy Protein Products, Processing, and Utilization. In: **Soybeans**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 661–724.

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.

DEMIREL, B.; SCHERER, P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: A review. **Reviews in Environmental**

**Science and Biotechnology**, v. 7, n. 2, p. 173–190, 2008.

DOLFING, J. Protocols for Calculating Reaction Kinetics and Thermodynamics. In: **Hydrocarbon and Lipid Microbiology Protocols**. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. p. 155–163.

DONG, J.; DU, Y.; ZHOU, Y.; YANG, S. T. Butanol production from soybean hull and soy molasses by acetone-butanol-ethanol fermentation. In: **ACS Symposium Series**. [s.l.: s.n.]1178p. 25–41.

DONOSO-BRAVO, A.; RETAMAL, C.; CARBALLA, M.; RUIZ-FILIPPI, G.; CHAMY, R. Influence of temperature on the hydrolysis, acidogenesis and methanogenesis in mesophilic anaerobic digestion: parameter identification and modeling application. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 1, p. 9–17, 2009.

DUBOIS, M.; GILLES, K.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; 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.

DURU, K. C.; KOVALEVA, E. G.; GLUKHAREVA, T. V. Application of fermentation for isoflavone extraction from soy molasses. **AIP Conference Proceedings**, v. 1886, 2017.

EL-MASHAD, H. M.; ZHANG, R. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4021–4028, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.027>>.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Engineering Economic Analysis Guide: Liquid Fuels Technologies**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[www.eia.gov](http://www.eia.gov)>.

EPE. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2021**. [s.l.: s.n.]

ESTADÃO. **Caramuru aposta em usina de etanol de soja**. Disponível em: <<http://economia.estadao.com.br/noticias/geral,caramuru-aposta-em-usina-de-etanol-de-soja,70002006747>>. Acesso em: 29 nov. 2021.

FERGUSON, R. M. W.; VILLA, R.; COULON, F. Bioengineering options and strategies for the optimization of anaerobic digestion processes. **Environmental Technology**, v. 3, n. 1, p. 1–14, 2014.

FIGUEIREDO, V. R. G.; JUSTUS, A.; PEREIRA, D. G.; GEORGETTI, S. R.; IDA, E. I.; KUROZAWA, L. E. Production of hydrolysate of okara protein concentrate with high antioxidant capacity and aglycone isoflavone content. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 62, p. 1–13, 2019.

FOLEY, A.; SMYTH, B. M.; PUKŠEC, T.; MARKOVSKA, N.; DUIĆ, N. A review of developments in technologies and research that have had a direct measurable impact on sustainability considering the Paris agreement on climate change. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 835–839, 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 alkalization impact biogas and electricity production costs? **Chemical Engineering Research and Design**, v. 119, p. 209–220, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.023>>.

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. 2017.

FULL, T. D.; JUNG, D. O.; MADIGAN, M. T. Production of poly- $\beta$ -hydroxyalkanoates from soy molasses oligosaccharides by new, rapidly growing *Bacillus* species. **Letters in Applied Microbiology**, v. 43, n. 4, p. 377–384, 2006.

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.

GHISELLINI, P.; CIALANI, C.; ULGIATI, S. A review on circular economy: The expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 114, p. 11–32, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.007>>.

GOUX, X.; CALUSINSKA, M.; LEMAIGRE, S.; MARYNOWSKA, M.; KLOCKE, M.; UDELHOVEN, T.; BENIZRI, E.; DELFOSSE, P. Microbial community dynamics in replicate anaerobic digesters exposed sequentially to increasing organic loading rate, acidosis, and process recovery. **Biotechnology for Biofuels**, v. 8, n. 1, p. 1–18, 2015.

GRANJO, J. F. O.; DUARTE, B. P. M.; OLIVEIRA, N. M. C. Integrated production of biodiesel in a soybean biorefinery: Modeling, simulation and economical assessment. **Energy**, v. 129, p. 273–291, 2017.

GRIZOTTO, R. K.; GASPARINO FILHO, J.; AGUIRRE, J. M.; CAVICHIOLO, J. R.; MIGUEL, F. B.; NAKAMURA, M. V. Estudo de viabilidade econômica de unidade de secagem de okara. **Informações Econômicas**, v. 40, n. 10, p. 50–63, 2010.

GUEDES, A. R. **Determinação e Análise de Propriedades Termofísicas do Melaço de Soja**. 2015. Universidade Federal do Paraná, 2015.

GUNES, B.; STOKES, J.; DAVIS, P.; CONNOLLY, C.; LAWLER, J. Pre-treatments to enhance biogas yield and quality from anaerobic digestion of whiskey distillery and brewery wastes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, n. 109281, p. 1–15,

2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109281>>.

HACKMANN, T. J.; DIESE, L. E.; FIRKINS, J. L. Quantifying the Responses of Mixed Rumen Microbes to Excess Carbohydrate. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 12, p. 3786–3795, 2013.

HAGOS, K.; ZONG, J.; LI, D.; LIU, C.; LU, X. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1485–1496, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.184>>.

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, 1986.

HARTMANN, H.; ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Co-digestion of the organic fraction of municipal waste with other waste types. **Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes**, p. 41–56, 2002.

HILL, D. T.; COBB, S. A.; BOLTE, J. P. Using Volatile Fatty Acid Relationships To Predict Anaerobic Digester Failure. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 30, n. 2, p. 496–501, 1987.

HIRL, P. J.; IRVINE, R. L. Reductive dechlorination of perchloroethylene using Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactors (AnSBBR). **Water Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 49–56, 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00878-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00878-5)>.

HNAIN, A. K.; COCKBURN, L. M.; LEFEBVRE, D. D. Microbiological processes for waste conversion to bioenergy products: Approaches and directions. **Environmental Reviews**, v. 19, n. 1, p. 214–237, 2011.

HOSSEINI KOUPEIE, E.; DAHADHA, S.; BAZYAR LAKEH, A. A.; AZIZI, A.; ELBESHISHY, E. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production-A review. **Journal of Environmental Management**, v. 233, p. 774–784, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.106>>.

IPCC. **Summary for Policymakers Global Warming of 1.5 °C**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[www.environmentalgraphiti.org](http://www.environmentalgraphiti.org)>.

JOSHI, S. M.; GOGATE, P. R. Intensified Synthesis of Bioethanol from Sustainable Biomass. In: **Waste Biomass Management - A Holistic Approach**. [s.l.] Springer International Publishing, 2017. p. 251–287.

KALYUZHNYI, S. V.; PEREZ MARTINEZ, E.; RODRIGUEZ MARTINEZ, J. 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, 2006.

KIM, M.; AHN, Y. H.; SPEECE, R. E. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. **Water Research**, v. 36, n. 17, p. 4369–4385, 2002.

KORHONEN, J.; HONKASALO, A.; SEPPÄLÄ, J. Circular Economy: The Concept and its Limitations. **Ecological Economics**, v. 143, p. 37–46, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2017.06.041>>.

KOUGIAS, P. G.; ANGELIDAKI, I. Biogas and its opportunities—A review. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 12, n. 3, p. 1–12, 2018.

KRISHANIA, M.; KUMAR, V.; VIJAY, V. K.; MALIK, A. Analysis of different techniques used for improvement of biomethanation process: A review. **Fuel**, v. 106, p. 1–9, 2013.

LETTI, L. A. J.; KARP, S. G.; WOICIECHOWSKI, A. L.; SOCCOL, C. R. Ethanol production from soybean molasses by *Zymomonas mobilis*. **Biomass and Bioenergy**, v. 44, p. 80–86, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.04.023>>.

LETTINGA, G. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 67, n. 1, p. 3–28, 1995.

LI, B.; QIAO, M.; LU, F. Composition, Nutrition, and Utilization of Okara (Soybean Residue). **Food Reviews International**, v. 28, n. 3, p. 231–252, 2012.

LIU, Y.; WHITMAN, W. B. Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1125, p. 171–189, 2008.

LOMAN, A. A.; JU, L. K. Soybean carbohydrate as fermentation feedstock for production of biofuels and value-added chemicals. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 8, p. 1046–1057, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2016.04.011>>.

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.

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**, v. 187, n. 1, p. 28–46, 2019a.

LOVATO, G.; BATISTA, L. P. P.; PREITE, M. B.; YAMASHIRO, J. N.; BECKER, A. L. S.; VIDAL, M. F. G.; PEZINI, N.; ALBANEZ, R.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Viability of Using Glycerin as a Co-substrate in Anaerobic Digestion of Sugarcane Stillage (Vinasse): Effect of Diversified Operational Strategies. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 188, n. 3, p. 720–740, 2019b.

LOVATO, G.; ALBANEZ, R.; RUGGERO, L. S.; STRACIERI, L.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Energetic feasibility of a two-stage anaerobic digestion system compared to a single-stage system treating whey and glycerin. **Biochemical Engineering Journal**, v. 161, p. 107653, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107653>>.

LOVATO, G.; AUGUSTO, I. M. G.; JÚNIOR, A. D. N. F.; ALBANEZ, R.; RATUSZNEI, S. M.; ETCHEBEHERE, C.; ZAIAT, M.; RODRIGUES, J. A. D. Reactor start-up strategy as key for high and stable hydrogen production from cheese whey thermophilic dark fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 54, p. 27364–27379, 2021.

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.

MANDARINO, J. M. G.; HIRAKURI, M. H.; ROESSING, A. C. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. **Embrapa Soja**, p. 41, jun. 2015.

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.

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

MARKETS AND MARKETS. **Soy Protein Ingredients Market by Type, Application, and Region - Forecast to 2022**. Disponível em: <<http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/soy-protein-ingredients.asp>>. Acesso em: 30 nov. 2021.

MARQUES, C. A. **Microgeração de energia elétrica em uma propriedade rural utilizando biogás como fonte primária de energia elétrica**. 2012. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.

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. August, p. 412–427, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.039>>.

MERLIN CHRISTY, P.; GOPINATH, L. R.; DIVYA, D. A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 34, p. 167–173, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.010>>.

MES, T. Z. D.; STAMS, A. J. M.; REITH, J. H.; ZEEMAN, G. Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. In: REITH, J. H.; WIJFFELS, R. H.; BARTEN, H. (Ed.). **Bio-methane & Bio-hydrogen: Status and perspectives of biological methane and hydrogen production**. [s.l: s.n.]p. 58–102.

MICHELAN, R.; ZIMMER, T. R.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; MORAES, D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effect of impeller type and mechanical agitation on the mass transfer and power consumption aspects of ASBR operation treating synthetic wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 3, p. 1357–1364, 2009.

MILLATI, R.; WIKANDARI, R.; ARIYANTO, T.; PUTRI, R. U.; TAHERZADEH, M. J. Pretreatment technologies for anaerobic digestion of lignocelluloses and toxic feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 304, p. 122998, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122998>>.

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.

MONTELONGO, J. L.; CHASSY, B. M.; MCCORD, J. D. Lactobacillus salivarius for Conversion of Soy Molasses into Lactic Acid. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 4, p. 863–866, 1993.

MORAES, B. S.; PETERSEN, S. O.; ZAIAT, M.; SOMMER, S. G.; TRIOLO, J. M. Reduction in greenhouse gas emissions from vinasse through anaerobic digestion. **Applied Energy**, v. 189, p. 21–30, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.009>>.

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, p. 888–903, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.023>>.

MORAIS JÚNIOR, W. G.; KAMIMURA, E. S.; RIBEIRO, E. J.; PESSELA, B. C.; CARDOSO, V. L.; RESENDE, M. M. Optimization of the production and characterization of



lipase from *Candida rugosa* and *Geotrichum candidum* in soybean molasses by submerged fermentation. **Protein Expression and Purification**, v. 123, p. 26–34, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pep.2016.04.001>>.

MOREIRA, F. S.; MACHADO, R. G.; BATISTA, F. R. X.; FERREIRA, J. S.; CARDOSO, V. L. Avaliação da Produção de Hidrogênio usando Melaço de Soja como Substrato por Cultura Pura. In: IV Simpósio de Tecnologia Sucoenergética e de Biocombustíveis, **Anais...**2016.

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, n. 8–9, p. 209–232, 1983.

MOUSTAKAS, K.; PARMAXIDOU, P.; VAKALIS, S. Anaerobic digestion for energy production from agricultural biomass waste in Greece: Capacity assessment for the region of Thessaly. **Energy**, v. 191, p. 116556, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116556>>.

NGUYEN, D.; GADHAMSHETTY, V.; NITAYAVARDHANA, S.; KHANAL, S. K. Automatic process control in anaerobic digestion technology: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 193, p. 513–522, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.080>>.

NIZAMI, A. S.; REHAN, M.; WAQAS, M.; NAQVI, M.; OUDA, O. K. M.; SHAHZAD, K.; MIANDAD, R.; KHAN, M. Z.; SYAMSIRO, M.; ISMAIL, I. M. I.; PANT, D. Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 1101–1117, 2017.

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, 2010a.

NOVAES, L. F.; SARATT, B. L.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; MORAES, D.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effect of impeller type and agitation on the performance of pilot scale ASBR and AnSBBR applied to sanitary wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 8, p. 1647–1656, 2010b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.03.008>>.

OBENDORF, R. L.; KOSINA, S. M. Soluble Carbohydrates in Soybean. In: **Soybean - Biochemistry, Chemistry and Physiology**. [s.l: s.n.]p. 201–228.

OECD/FAO AGRICULTURAL OUTLOOK. Table C.8 - World biofuel projections. In: **OECD/FAO Agricultural Outlook 2020-2029**. [s.l: s.n.]

OECD. Biofuels. In: **OECD-FAO Agricultural Outlook 2015**. [s.l: s.n.]p. 126–142.

OJHA, S. K.; MISHRA, S.; NAYAK, S. K.; SUAR, M. Molecular Biology and Biochemistry

for Enhanced Biomethanation. **Global Science Books**, v. 6, n. 1, p. 48–56, 2012.

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.

OLIVEIRA, J. M.; MICHELON, M.; BURKERT, C. A. V. Biotechnological potential of soybean molasses for the production of extracellular polymers by diazotrophic bacteria. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 25, n. 101609, p. 1–8, 2020.

OLIVEIRA, R. P.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Interaction effects of organic load and cycle time in an ASBR applied to a personal care industry wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 12, p. 2499–2504, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.07.015>>.

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**, v. 49, n. 11–12, p. 303–310, 2004.

ORTS, A.; CABRERA, S.; GÓMEZ, I.; PARRADO, J.; RODRIGUEZ-MORGADO, B.; TEJADA, M. Use of okara in the bioremediation of chlorpyrifos in soil: Effects on soil biochemical properties. **Applied Soil Ecology**, v. 121, n. April, p. 172–176, 2017.

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

PARAWIRA, W. **Anaerobic Treatment of Agricultural Residues and Wastewater Application of High-Rate Reactors**. 2004. Wilson Parawira ISBN: 91-89627-28-8, Lund, 2004.

PARKIN, G. F.; OWEN, W. F. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. **Journal of Environmental Engineering**, v. 112, n. 5, p. 867–920, 1986.

PARSAEE, M.; KIANI, M. K. D.; KARIMI, K. A review of biogas production from sugarcane vinasse. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 117–125, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.034>>.

PEREIRA, E. L.; FERRAZ, A. T. Bioprocessos para a Produção de Goma Xantana Utilizando Resíduos Agroindustriais como Matérias-Primas. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 14, n. 2, p. 756–776, 2016.

PEREIRA JÚNIOR, S. A. G. **Melaço de soja na terminação e metabolismo de ovinos em confinamento**. 2019. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2019.

PESSOA, F. L. P.; VILLARDI, H.; CALIXTO, E. E. S.; VIEIRA, E. D.; SOUZA, A. L. B.;

MACHADO, B. A. S. Integrated Soybean Biorefinery. In: **Biorefinery Concepts, Energy and Products**. [s.l.: s.n.]p. 1–16.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. **Plant design and economics for chemical engineers**. 4th. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 1991. v. 5

PETROBRÁS. **Preços de Venda de Combustíveis**. Disponível em: <[https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/precos-de-venda-de-combustiveis/index.htm?gclid=Cj0KCQIA2NaNBhDvARIsAEw55hjp\\_LnMMGgITdvX8q5FFMsCpHFFvY4UA8B3pUZOPGyIoPoZa3byVxIaAvQYEALw\\_wcB#glp](https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/precos-de-venda-de-combustiveis/index.htm?gclid=Cj0KCQIA2NaNBhDvARIsAEw55hjp_LnMMGgITdvX8q5FFMsCpHFFvY4UA8B3pUZOPGyIoPoZa3byVxIaAvQYEALw_wcB#glp)>.

PÖSCHL, M.; WARD, S.; OWENDE, P. Evaluation of energy efficiency of various biogas production and utilization pathways. **Applied Energy**, v. 87, n. 11, p. 3305–3321, 2010.

RAÍZEN. **Raízen inaugura planta de biogás e consolida portfólio de energias renováveis**. Disponível em: <<https://www.raizen.com.br/sala-de-imprensa/raizen-inaugura-planta-de-biogas-e-consolida-portfolio-de-energias-renovaveis>>. Acesso em: 27 jan. 2022.

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.

RAO, P. V.; BARAL, S. S.; DEY, R.; MUTNURI, S. Biogas generation potential by anaerobic digestion for sustainable energy development in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 2086–2094, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.031>>.

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, p. 127–132, 2000.

RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; CAMARGO, E. F. M.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. Influence of agitation rate on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 305–412, 2001.

RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; MORAES, E. F. M.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M. Effect of feeding strategy on a stirred anaerobic sequencing fed-batch reactor containing immobilized biomass. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 2, p. 199–205, 2003.

REDONDO-CUENCA, A.; VILLANUEVA-SUÁREZ, M. J.; MATEOS-APARICIO, I. Soybean seeds and its by-product okara as sources of dietary fibre. Measurement by AOAC and Englyst methods. **Food Chemistry**, v. 108, n. 3, p. 1099–1105, 2008.

REIS, A. P.; GUIMARÃES, V. M.; FERREIRA, J. G.; DE QUEIROZ, J. H.; OLIVEIRA, M. G. A.; FALKOSKI, D. L.; DE ALMEIDA, M. N.; DE REZENDE, S. T. Hydrolysis of galacto-oligosaccharides in soy molasses by  $\alpha$ -galactosidases, invertase from *Aspergillus terreus*.

**Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, n. 3, p. 719–729, 2010.

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 55°C. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, n. 4, p. 1027–1036, 2009.

RIPLEY, A. L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric for anaerobic digestion wastes monitoring of municipal sludge. **Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 406–411, 1986.

RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. **Environmental Biotechnology: Principles and Applications**. 1st. ed. New York, Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, 2001.

ROBSON, J.; ALESSI, A.; BOCHIWAL, C.; O'MALLEY, C.; CHONG, J. P. J. Biomethane as an Energy Source. **Consequences of Microbial Interactions with Hydrocarbons, Oils, and Lipids: Production of Fuels and Chemicals**, p. 1–12, 2016.

RODRIGUES, B. C. G.; MELLO, B. S.; ARAUJO, M. L. G. C.; SILVA, G. H. R.; SARTI, A. Soybean molasses as feedstock for sustainable generation of biomethane using high-rate anaerobic reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105226, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105226>>.

RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; CAMARGO, E. F. M.; ZAIAT, M. Influence of agitation rate on the performance of an anaerobic sequencing batch reactor containing granulated biomass treating low-strength wastewater. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 2, p. 405–410, 2003.

RODRIGUES, J. A. D.; PINTO, A. G.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; GEDRAITE, R. Enhancement of the performance of an anaerobic sequencing batch reactor treating low-strength wastewater through implementation of a variable stirring rate program. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 3, p. 423–434, 2004.

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.

RODRIGUES, M. S.; MOREIRA, F. S.; CARDOSO, V. L.; RESENDE, M. M. Soy molasses as a fermentation substrate for the production of biosurfactant using *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 10145. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 22, p. 18699–18709, 2017.

ROMÃO, B. B.; SILVA, F. B.; RESENDE, M. M.; CARDOSO, V. L. Ethanol Production from Hydrolyzed Soybean Molasses. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 4, p. 2310–2316, 2012.

RONČEVIĆ, Z.; BAJIĆ, B.; DODIĆ, S.; GRAHOVAC, J.; PAJOVIĆ-ŠĆEPANOVIĆ, R.; DODIĆ, J. Optimization of bioethanol production from soybean molasses using different strains of *Saccharomyces cerevisiae*. **Hemijska Industrija**, v. 73, n. 1, p. 1–12, 2019.

SAHM, H. Anaerobic Wastewater Treatment. In: **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. In: Immobilized Biocatalysts Saccharomyces Yeasts Wastewater Treatment**. vol 29 ed. Berlin, Heidelberg: Springer, Berlin, Heidelberg, 1984. p. 83–115.

SALMON, D. N. X.; FENDRICH, R. C.; CRUZ, M. A.; MONTIBELLER, V. W.; VANDENBERGHE, L. P. S.; SOCCOL, C. R.; SPIER, M. R. Bioprocess for phytase production by *Ganoderma* sp. MR-56 in different types of bioreactors through submerged cultivation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 114, p. 288–297, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2016.07.015>>.

SCHNÜRER, A. Biogas Production: Microbiology and Technology. In: **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**. [s.l.] Springer, Cham, 2016. 156p. 195–234.

SCHOPF, N.; ERBINO, P.; PUVOGEL, A. Alternative Fuels: Energetic Use of Liquid By-products from Sugar and Soy Processing. **Sugar Tech**, v. 16, n. 4, p. 333–338, 2014.

SELECTA, C. **Relatório de Sustentabilidade 2019**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.mediacapital.pt/p/11260/relatório-de-sustentabilidade-2019/----->>.

SELECTA, C. **Relatório de Sustentabilidade 2020**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.sustentabilidade.amorim.com/xms/files/RELATORIOS/rs06port.pdf>>.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.053>>.

SIDDIQUE, M. N. I.; WAHID, Z. A. Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, p. 359–371, 2018.

SILVA, F. B.; ROMÃO, B. B.; CARDOSO, V. L.; FILHO, U. C.; RIBEIRO, E. J. Production of ethanol from enzymatically hydrolyzed soybean molasses. **Biochemical Engineering Journal**, v. 69, p. 61–68, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2012.08.009>>.

SIQUEIRA, P. F.; KARP, S. G.; CARVALHO, J. C.; STURM, W.; RODRÍGUEZ-LEÓN, J. A.; THOLOZAN, J. L.; SINGHANIA, R. R.; PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Production of bio-ethanol from soybean molasses by *Saccharomyces cerevisiae* at laboratory, pilot and industrial scales. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8156–8163, 2008.

SOLAIMAN, D. K. Y.; ASHBY, R. D.; HOTCHKISS, A. T.; FOGLIA, T. A. Biosynthesis of medium-chain-length poly(hydroxyalkanoates) from soy molasses. **Biotechnology Letters**, v. 28, n. 3, p. 157–162, 2006.

SOLAIMAN, D. K. Y. .; ASHBY, R. D.; NUÑEZ, A.; FOGLIA, T. A. Production of sophorolipids by *Candida bombicola* grown on soy molasses as substrate. **Biotechnology Letters**, v. 26, n. 15, p. 1241–1245, 2004.

SOLAIMAN, D. K. Y. .; ASHBY, R. D.; ZERKOWSKI, J. A.; FOGLIA, T. A. Simplified soy molasses-based medium for reduced-cost production of sophorolipids by *Candida bombicola*. **Biotechnology Letters**, v. 29, n. 9, p. 1341–1347, 2007.

SOLTANIAN, S.; AGHBASHLO, M.; ALMASI, F.; HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H.; NIZAMI, A. S.; OK, Y. S.; LAM, S. S.; TABATABAEI, M. A critical review of the effects of pretreatment methods on the exergetic aspects of lignocellulosic biofuels. **Energy Conversion and Management**, v. 212, p. 112792, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112792>>.

SOUSA, S. P.; LOVATO, G.; ALBANEZ, R.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Improvement of Sugarcane Stillage (Vinasse) Anaerobic Digestion with Cheese Whey as its Co-substrate: Achieving High Methane Productivity and Yield. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 189, n. 3, p. 987–1006, 2019.

SPEECE, R. E. Environmental Requirements for Anaerobic Digestion of Biomass. In: BOER, K. W. .; DUFFIE, J. A. (Ed.). **Advances in Solar Energy**. Boston, MA: Springer, 1985. 2p. 51–123.

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

TANTAK, N.; CHANDAN, N.; RAINA, P. An Introduction to Biological Treatment and Successful Application of the Aqua EMBR System in Treating Effluent Generated from a Chemical Manufacturing Unit: A Case Study. In: **Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2014. p. 369–397.

TIMUR, H.; OZTURK, I. Anaerobic Sequencing Batch Reactor Treatment of Landfill Leachate. **Water Research**, v. 33, n. 15, p. 3225–3230, 1999.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. **Soy protein concentrate market to reach a value of US\$ 3.7 BN by 2029: Transparency market research Soy Protein Concentrate Market Size, Growth, Sales, Pricing Forecast, Export Volume, Value**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.transparencymarketresearch.com/egg-protein-market.html>>.

USDA. **World Agricultural Production**. [s.l.: s.n.].

VAN BOGAERT, I. N. A.; SAERENS, K.; DE MUYNCK, C.; DEVELTER, D.; SOETAERT, W.; VANDAMME, E. J. Microbial production and application of sophorolipids. **Applied**

**Microbiology and Biotechnology**, v. 76, n. 1, p. 23–34, 2007.

VLISSIDES, A.; BARAMPOUTI, E. M.; MAI, S.; STAMATOGLU, A.; TSIMAS, E. Alternative biological systems for the treatment of vinasse from wine. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 12, p. 2899–2904, 2010.

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.

WANG, Z. P.; ZHANG, L. L.; LIU, S.; LIU, X. Y.; YU, X. J. Whole Conversion of Soybean Molasses into Isomaltulose and Ethanol by Combining Enzymatic Hydrolysis and Successive Selective Fermentations. **Biomolecules**, v. 9, n. 353, p. 1–10, 2019.

WEILAND, P. Biogas production: Current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849–860, 2010.

WIESMETH, H. Climate change mitigation in a circular economy. In: **Implementing the Circular Economy for Sustainable Development**. [s.l.: s.n.]p. 267–276.

WIESMETH, H. The circular economy – Understanding the concept. In: **Implementing the Circular Economy for Sustainable Development**. [s.l.: s.n.]p. 11–18.

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, 2000.

WIRTZ, R. A.; DAGUE, R. R. Enhancement of granulation and start-up in the anaerobic sequencing batch reactor. **Water Environment Research**, v. 68, p. 883–892, 1996.

WIRTZ, R. A.; DAGUE, R. R. Laboratory studies on enhancement of granulation in the anaerobic sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 279–286, 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00439-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00439-3)>.

WOERFEL, J. B. Extraction. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. [s.l.] AOCS Press, 1995. p. 65–92.

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, p. 498–512, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.015>>.

YANG, H.; WANG, Z.; LIN, M.; YANG, S. T. Propionic acid production from soy molasses by *Propionibacterium acidipropionici*: Fermentation kinetics and economic analysis. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 1–9, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.016>>.

YENIGÜN, O.; DEMIREL, B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 5–6, p. 901–911, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.012>>.

ZAIAT, M.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; 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.

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.

ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D. J. Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. **Renewable Energy**, v. 98, p. 108–119, dez. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148116301306>>.

ZHOU, Y.; ZHANG, Z.; NAKAMOTO, T.; LI, Y.; YANG, Y.; UTSUMI, M.; SUGIURA, N. Influence of substrate-to-inoculum ratio on the batch anaerobic digestion of bean curd refuse-okara under mesophilic conditions. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 3251–3256, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.002>>.

ZIEMIŃSKI, K.; FRAC, M. Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, n. 18, p. 4127–4139, 2012.

ZIMMER, T. R.; MICHELAN, R.; CANTO, C. S. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M. Feed strategy study of a mechanically stirred anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) equipped with a draft tube applied to whey treatment. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 4, p. 288–298, 2008.

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



## APÊNDICE A- COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM TODOS OS ENSAIOS

Figura A.1- Monitoramento das concentrações na forma de DQO dos Ensaio 1 a 10

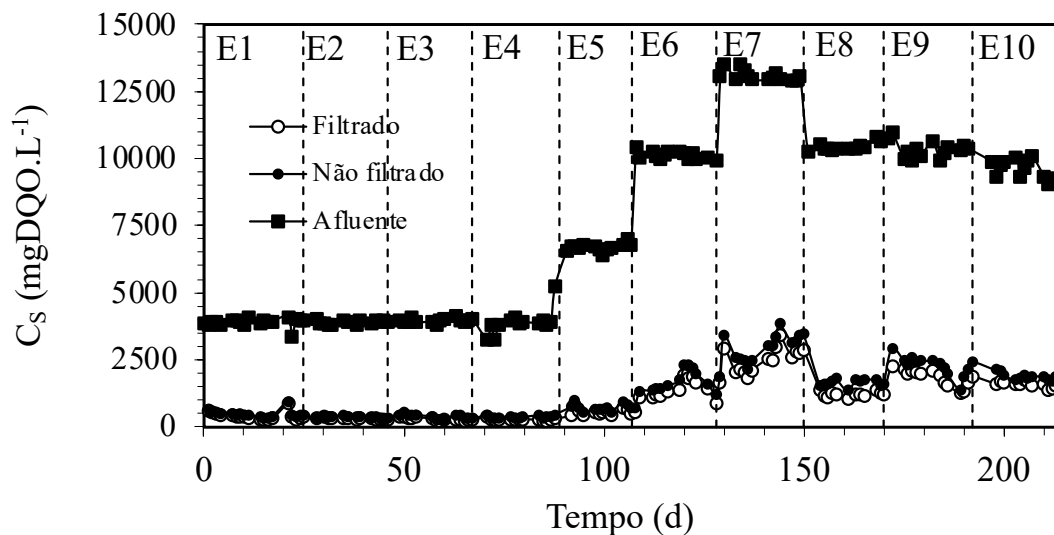


Figura A.2- Monitoramento da eficiência de remoção de DQO dos Ensaio 1 a 10

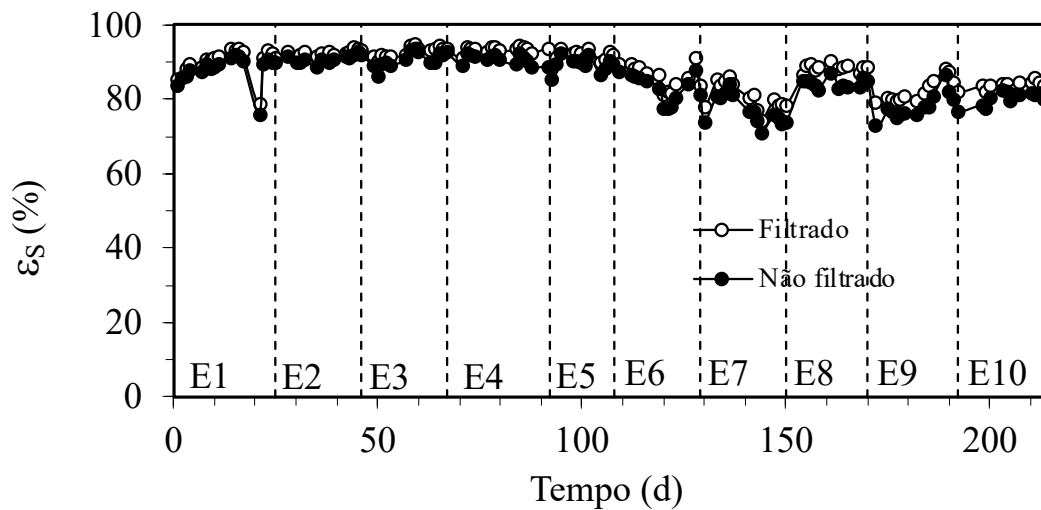


Figura A.3- Monitoramento das concentrações de carboidratos dos Ensaios 1 a 10

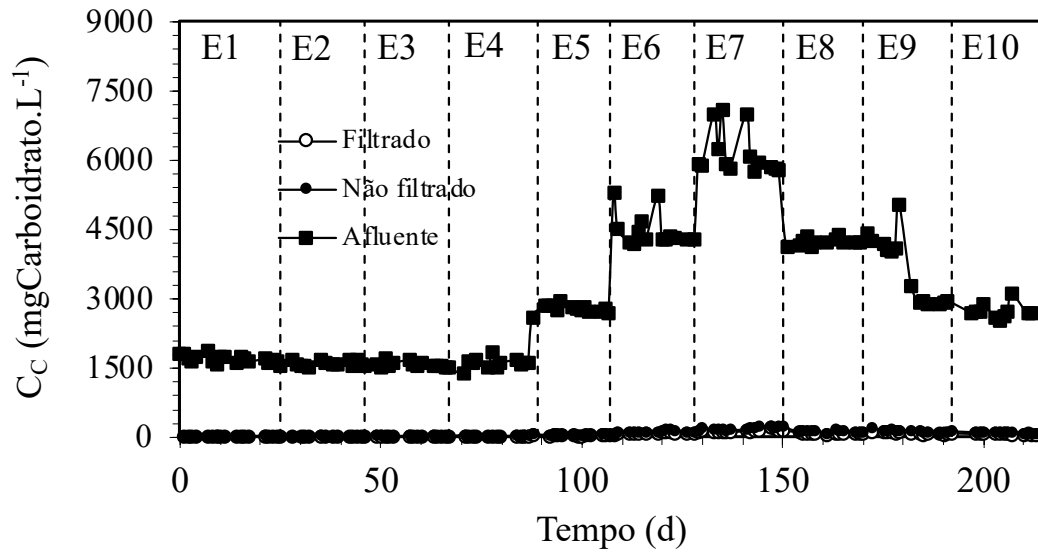


Figura A.4- Monitoramento da eficiência de remoção de carboidratos dos Ensaios 1 a 10

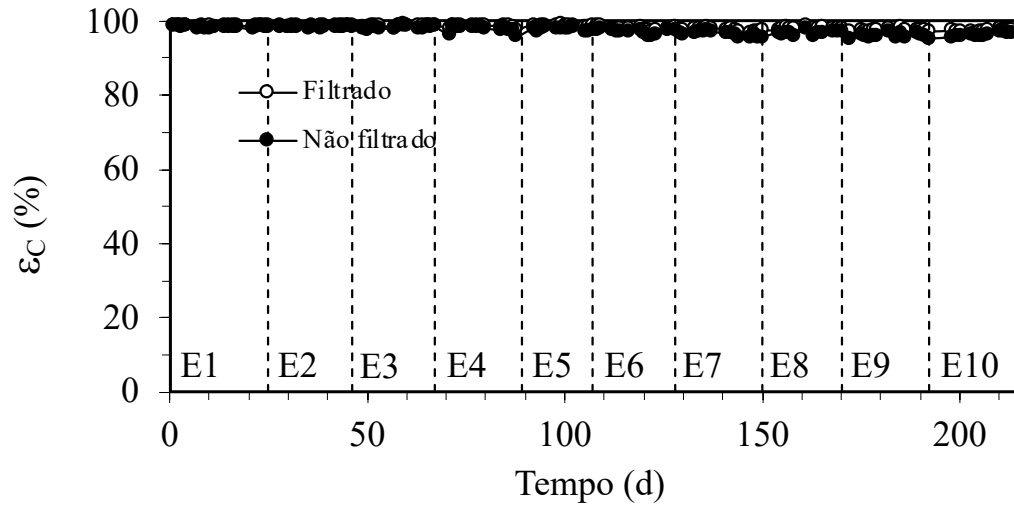


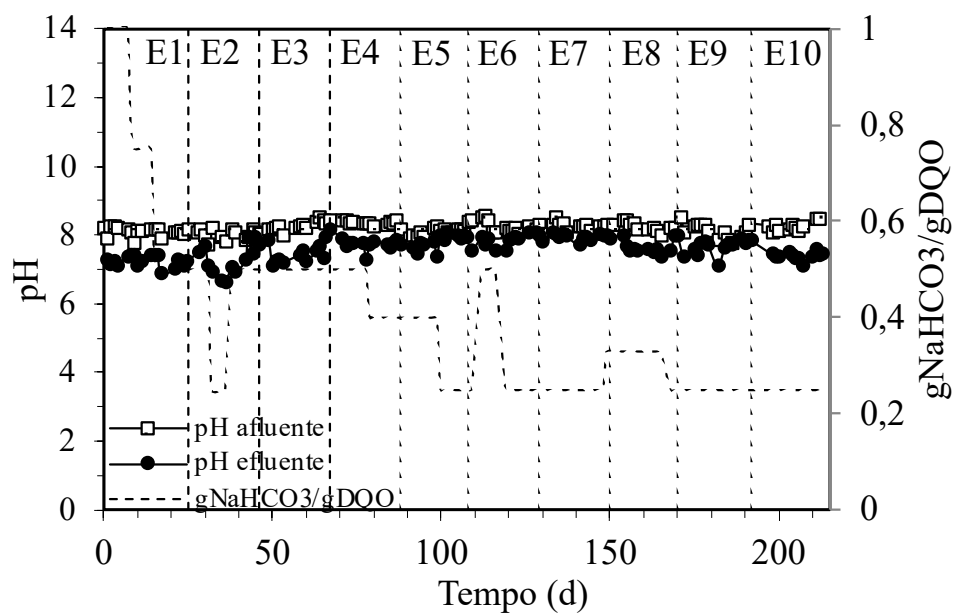
Figura A.5- Monitoramento do pH do afluente e do efluente e da relação  $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$  dos Ensaio 1 a 10

Figura A.6- Monitoramento da alcalinidade à bicarbonato do afluente e do efluente dos Ensaio 1 a 10

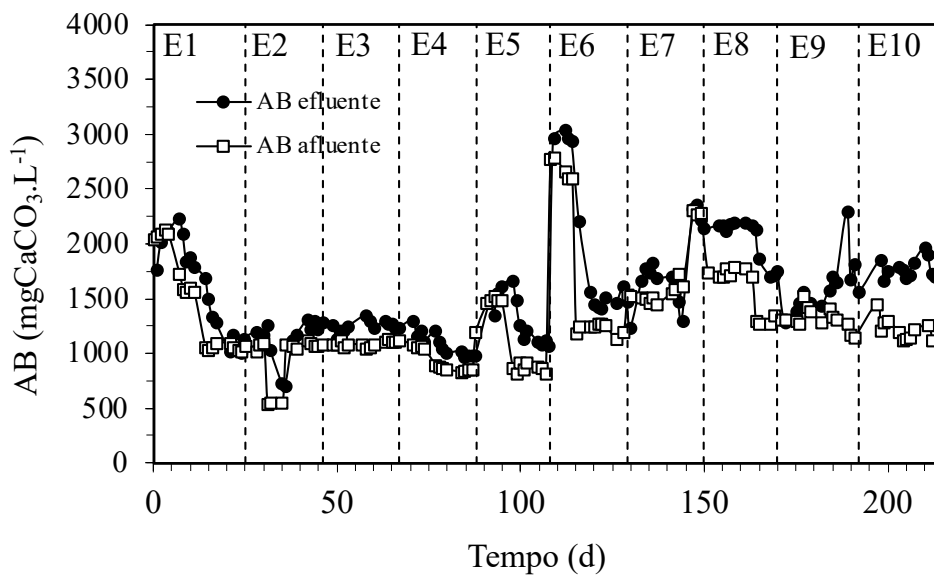


Figura A.7- Monitoramento dos ácidos voláteis totais do afluente e do efluente dos Ensaios 1 a 10

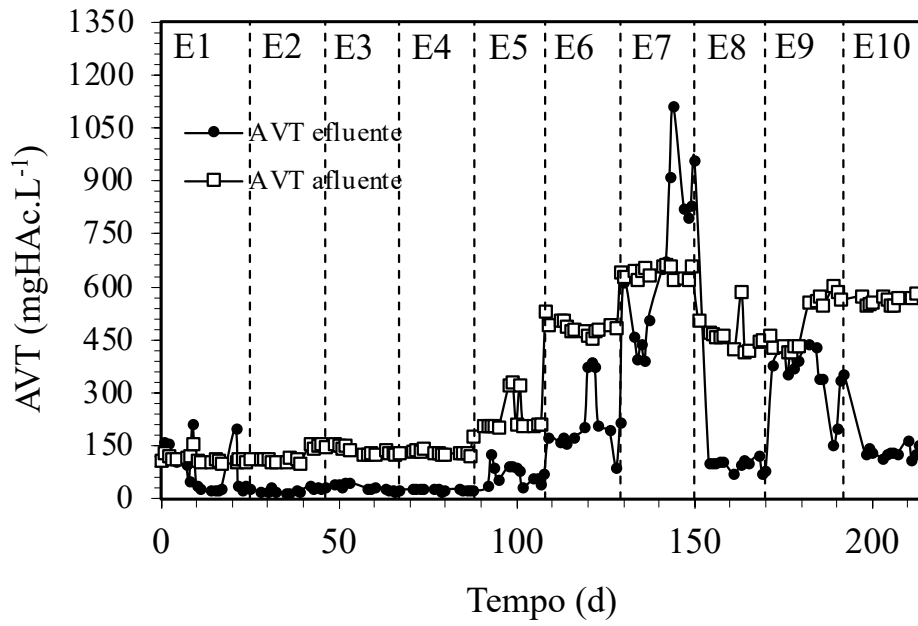


Figura A.8- Produção de biogás e de metano por ciclo dos Ensaios 1 a 10

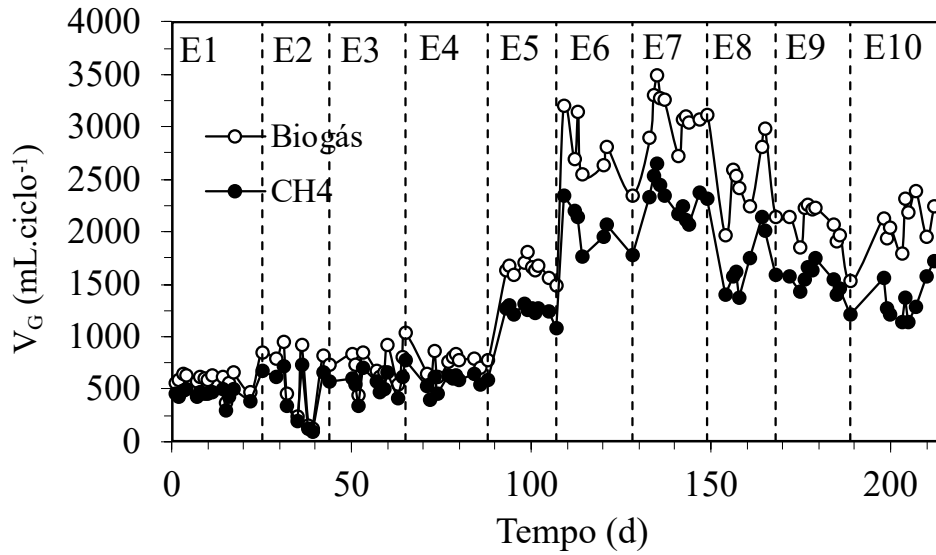


Tabela A.1- Compilação dos dados monitorados dos Ensaios 1 a 10 (continua)

Parâmetros	Estratégia de alimentação e Tempo de enchimento				Carga orgânica volumétrica aplicada			Temperatura		CoP
	(t <sub>F</sub> /t <sub>C</sub> = 0,03)	(t <sub>F</sub> /t <sub>C</sub> = 0,33)	(t <sub>F</sub> /t <sub>C</sub> = 0,50)	(t <sub>F</sub> /t <sub>C</sub> = 0,67)	BA10	BA15	BA20	BA 15 35 °C	BA 15 25 °C	20 % Okara
C <sub>SAFL</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	3918 ± 89 <sup>(16)</sup>	3886 ± 71 <sup>(13)</sup>	3952 ± 83 <sup>(13)</sup>	3900 ± 87 <sup>(11)</sup>	6684 ± 144 <sup>(12)</sup>	10124 ± 149 <sup>(13)</sup>	13095 ± 214 <sup>(14)</sup>	10428 ± 150 <sup>(12)</sup>	10330 ± 305 <sup>(14)</sup>	9613 ± 362 <sup>(12)</sup>
C <sub>ST</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	438 ± 86 <sup>(16)</sup>	356 ± 41 <sup>(13)</sup>	365 ± 86 <sup>(13)</sup>	364 ± 49 <sup>(11)</sup>	692 ± 102 <sup>(12)</sup>	1710 ± 380 <sup>(13)</sup>	2999 ± 496 <sup>(14)</sup>	1638 ± 128 <sup>(12)</sup>	2280 ± 369 <sup>(14)</sup>	1870 ± 133 <sup>(12)</sup>
C <sub>SF</sub> (mgDQO·L <sup>-1</sup> )	371 ± 97 <sup>(16)</sup>	293 ± 36 <sup>(13)</sup>	283 ± 57 <sup>(13)</sup>	263 ± 37 <sup>(11)</sup>	529 ± 83 <sup>(12)</sup>	1413 ± 333 <sup>(13)</sup>	2524 ± 450 <sup>(14)</sup>	1203 ± 102 <sup>(12)</sup>	1831 ± 312 <sup>(14)</sup>	1568 ± 115 <sup>(12)</sup>
ε <sub>ST</sub> (%)	89 ± 2 <sup>(16)</sup>	91 ± 1 <sup>(13)</sup>	91 ± 2 <sup>(13)</sup>	91 ± 1 <sup>(11)</sup>	90 ± 2 <sup>(12)</sup>	83 ± 4 <sup>(13)</sup>	77 ± 4 <sup>(14)</sup>	84 ± 1 <sup>(12)</sup>	78 ± 3 <sup>(14)</sup>	81 ± 1 <sup>(12)</sup>
ε <sub>SF</sub> (%)	91 ± 3 <sup>(16)</sup>	92 ± 1 <sup>(13)</sup>	93 ± 1 <sup>(13)</sup>	93 ± 1 <sup>(11)</sup>	92 ± 1 <sup>(12)</sup>	86 ± 3 <sup>(13)</sup>	81 ± 4 <sup>(14)</sup>	88 ± 1 <sup>(12)</sup>	82 ± 3 <sup>(14)</sup>	84 ± 1 <sup>(12)</sup>
C <sub>CAFL</sub> (mgCarb·L <sup>-1</sup> )	1713 ± 80 <sup>(16)</sup>	1596 ± 53 <sup>(13)</sup>	1575 ± 57 <sup>(13)</sup>	1620 ± 99 <sup>(11)</sup>	2790 ± 65 <sup>(12)</sup>	4478 ± 371 <sup>(13)</sup>	6148 ± 491 <sup>(14)</sup>	4231 ± 75 <sup>(12)</sup>	3636 ± 740 <sup>(14)</sup>	2551 ± 612 <sup>(12)</sup>
C <sub>CT</sub> (mgCarb·L <sup>-1</sup> )	25 ± 4 <sup>(16)</sup>	26 ± 3 <sup>(13)</sup>	25 ± 6 <sup>(13)</sup>	35 ± 15 <sup>(11)</sup>	56 ± 9 <sup>(12)</sup>	126 ± 25 <sup>(13)</sup>	204 ± 33 <sup>(14)</sup>	130 ± 24 <sup>(12)</sup>	141 ± 33 <sup>(14)</sup>	99 ± 10 <sup>(12)</sup>
C <sub>CF</sub> (mgCarb·L <sup>-1</sup> )	20 ± 3 <sup>(16)</sup>	20 ± 2 <sup>(13)</sup>	17 ± 3 <sup>(13)</sup>	21 ± 7 <sup>(11)</sup>	33 ± 5 <sup>(12)</sup>	88 ± 16 <sup>(13)</sup>	135 ± 25 <sup>(14)</sup>	79 ± 12 <sup>(12)</sup>	86 ± 21 <sup>(14)</sup>	69 ± 7 <sup>(12)</sup>
ε <sub>CT</sub> (%)	99 ± 0,3 <sup>(16)</sup>	98 ± 0,2 <sup>(13)</sup>	98 ± 0,4 <sup>(13)</sup>	98 ± 1 <sup>(11)</sup>	98 ± 0,4 <sup>(12)</sup>	97 ± 0,6 <sup>(13)</sup>	97 ± 0,7 <sup>(14)</sup>	97 ± 0,6 <sup>(12)</sup>	96 ± 0,6 <sup>(14)</sup>	96 ± 2,9 <sup>(12)</sup>
ε <sub>CF</sub> (%)	99 ± 0,2 <sup>(16)</sup>	99 ± 0,2 <sup>(13)</sup>	99 ± 0,2 <sup>(13)</sup>	99 ± 0,5 <sup>(11)</sup>	99 ± 0,2 <sup>(12)</sup>	98 ± 0,4 <sup>(13)</sup>	98 ± 0,5 <sup>(14)</sup>	98 ± 0,3 <sup>(12)</sup>	98 ± 0,3 <sup>(14)</sup>	97 ± 2,5 <sup>(12)</sup>
V <sub>A</sub> (L)	1,02 ± 0,03 <sup>(16)</sup>	0,99 ± 0,06 <sup>(12)</sup>	0,97 ± 0,09 <sup>(13)</sup>	1,02 ± 0,03 <sup>(11)</sup>	0,98 ± 0,09 <sup>(12)</sup>	0,95 ± 0,23 <sup>(13)</sup>	1,05 ± 0,09 <sup>(14)</sup>	1,03 ± 0,08 <sup>(12)</sup>	1,06 ± 0,05 <sup>(14)</sup>	1,07 ± 0,05 <sup>(12)</sup>
pH <sub>AFL</sub>	8,1 ± 0,1 <sup>(6)</sup>	8,0 ± 0,1 <sup>(10)</sup>	8,3 ± 0,1 <sup>(13)</sup>	8,4 ± 0,05 <sup>(5)</sup>	8,2 ± 0,1 <sup>(8)</sup>	8,1 ± 0,1 <sup>(9)</sup>	8,2 ± 0,1 <sup>(11)</sup>	8,1 ± 0,1 <sup>(4)</sup>	8,1 ± 0,2 <sup>(14)</sup>	8,1 ± 0,5 <sup>(12)</sup>
pH <sub>EFL</sub>	7,2 ± 0,2 <sup>(6)</sup>	7,5 ± 0,4 <sup>(10)</sup>	7,5 ± 0,3 <sup>(13)</sup>	7,8 ± 0,1 <sup>(5)</sup>	7,9 ± 0,2 <sup>(8)</sup>	7,9 ± 0,2 <sup>(9)</sup>	7,9 ± 0,1 <sup>(11)</sup>	7,7 ± 0,3 <sup>(4)</sup>	7,7 ± 0,2 <sup>(14)</sup>	7,4 ± 0,1 <sup>(12)</sup>
AB <sub>AFL</sub> (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1050 ± 24 <sup>(6)</sup>	1082 ± 20 <sup>(10)</sup>	1089 ± 25 <sup>(13)</sup>	1075 ± 30 <sup>(5)</sup>	869 ± 40 <sup>(8)</sup>	1228 ± 46 <sup>(9)</sup>	1544 ± 78 <sup>(11)</sup>	1296 ± 34 <sup>(4)</sup>	1320 ± 98 <sup>(14)</sup>	1129 ± 344 <sup>(12)</sup>
AB <sub>EFL</sub> (mgCaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	1239 ± 172 <sup>(6)</sup>	1225 ± 60 <sup>(10)</sup>	1251 ± 52 <sup>(13)</sup>	1197 ± 72 <sup>(5)</sup>	1186 ± 139 <sup>(8)</sup>	1572 ± 249 <sup>(9)</sup>	1674 ± 288 <sup>(11)</sup>	1763 ± 74 <sup>(4)</sup>	1597 ± 247 <sup>(14)</sup>	1782 ± 92 <sup>(12)</sup>
AVT <sub>AFL</sub> (mgHAc·L <sup>-1</sup> )	109 ± 5 <sup>(6)</sup>	128 ± 21 <sup>(10)</sup>	138 ± 11 <sup>(13)</sup>	137 ± 4 <sup>(5)</sup>	254 ± 60 <sup>(8)</sup>	477 ± 11 <sup>(9)</sup>	644 ± 15 <sup>(11)</sup>	434 ± 18 <sup>(4)</sup>	502 ± 75 <sup>(14)</sup>	632 ± 238 <sup>(12)</sup>
AVT <sub>EFL</sub> (mgHAc·L <sup>-1</sup> )	30 ± 6 <sup>(6)</sup>	29 ± 7 <sup>(10)</sup>	33 ± 9 <sup>(13)</sup>	28 ± 1 <sup>(5)</sup>	65 ± 21 <sup>(8)</sup>	247 ± 106 <sup>(9)</sup>	634 ± 233 <sup>(11)</sup>	93 ± 23 <sup>(4)</sup>	351 ± 82 <sup>(14)</sup>	133 ± 16 <sup>(12)</sup>
HAc (6,0) (mg·L <sup>-1</sup> )	10,2	15,3	0,0	0,0	30,7	232	660	209	293	196
HPr (6,0) (mg·L <sup>-1</sup> )	5,1	0,0	0,0	0,0	15,4	68,2	151	26,4	82,9	60,1
HBu (6,0) (mg·L <sup>-1</sup> )	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	29,1	47,6	15,7	23,1	12,2
HLa (6,0) (mg·L <sup>-1</sup> )	209	220	262	121	278	338	695	419	417	458
EtOH (6,0) (mg·L <sup>-1</sup> )	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ST <sub>AFL</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	4623 ± 569 <sup>(7)</sup>	3973 ± 31 <sup>(3)</sup>	3935 ± 23 <sup>(5)</sup>	3843 ± 87 <sup>(4)</sup>	6066 ± 353 <sup>(6)</sup>	8699 ± 1651 <sup>(4)</sup>	12030 ± 324 <sup>(4)</sup>	9130 ± 273 <sup>(4)</sup>	8290 ± 317 <sup>(4)</sup>	7642 ± 86 <sup>(4)</sup>
ST <sub>EFL</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	2314 ± 516 <sup>(7)</sup>	1625 ± 62 <sup>(3)</sup>	1714 ± 54 <sup>(5)</sup>	1559 ± 78 <sup>(4)</sup>	2100 ± 176 <sup>(6)</sup>	3524 ± 560 <sup>(4)</sup>	4359 ± 518 <sup>(4)</sup>	3387 ± 269 <sup>(4)</sup>	3230 ± 47 <sup>(4)</sup>	3284 ± 58 <sup>(4)</sup>
SVT <sub>AFL</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	2549 ± 47 <sup>(7)</sup>	2428 ± 35 <sup>(3)</sup>	2362 ± 57 <sup>(5)</sup>	2396 ± 60 <sup>(4)</sup>	4005 ± 93 <sup>(6)</sup>	5498 ± 892 <sup>(4)</sup>	7878 ± 133 <sup>(4)</sup>	5887 ± 26 <sup>(4)</sup>	5404 ± 301 <sup>(4)</sup>	4963 ± 56 <sup>(4)</sup>

Tabela A.1- Compilação dos dados monitorados dos Ensaios 1 a 10 (continuação)

Parâmetros	Estratégia de alimentação e Tempo de enchimento				Carga orgânica volumétrica aplicada			Temperatura		CoP
	( $t_F/t_C = 0,03$ )	( $t_F/t_C = 0,33$ )	( $t_F/t_C = 0,50$ )	( $t_F/t_C = 0,67$ )	BA10	BA15	BA20	BA 15 35 °C	BA 15 25 °C	20 % Okara
SVT <sub>EFL</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	440 ± 60 <sup>(7)</sup>	373 ± 41 <sup>(3)</sup>	388 ± 59 <sup>(5)</sup>	333 ± 23 <sup>(4)</sup>	529 ± 110 <sup>(6)</sup>	1119 ± 217 <sup>(4)</sup>	1480 ± 257 <sup>(4)</sup>	987 ± 50 <sup>(4)</sup>	1186 ± 115 <sup>(4)</sup>	1175 ± 33 <sup>(4)</sup>
SST <sub>AFL</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	60 ± 20 <sup>(7)</sup>	43 ± 15 <sup>(3)</sup>	45 ± 9 <sup>(5)</sup>	64 ± 12 <sup>(4)</sup>	81 ± 15 <sup>(6)</sup>	161 ± 156 <sup>(4)</sup>	143 ± 26 <sup>(4)</sup>	86 ± 4 <sup>(4)</sup>	105 ± 37 <sup>(4)</sup>	210 ± 15 <sup>(4)</sup>
SST <sub>EFL</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	73 ± 16 <sup>(7)</sup>	53 ± 21 <sup>(3)</sup>	69 ± 26 <sup>(5)</sup>	95 ± 27 <sup>(4)</sup>	100 ± 19 <sup>(6)</sup>	211 ± 41 <sup>(4)</sup>	308 ± 84 <sup>(4)</sup>	264 ± 38 <sup>(4)</sup>	294 ± 38 <sup>(4)</sup>	215 ± 28 <sup>(4)</sup>
SSV <sub>AFL</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	51 ± 21 <sup>(7)</sup>	39 ± 15 <sup>(3)</sup>	45 ± 14 <sup>(5)</sup>	53 ± 13 <sup>(4)</sup>	71 ± 21 <sup>(6)</sup>	148 ± 142 <sup>(4)</sup>	121 ± 25 <sup>(4)</sup>	76 ± 10 <sup>(4)</sup>	148 ± 79 <sup>(4)</sup>	164 ± 30 <sup>(4)</sup>
SSV <sub>EFL</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	55 ± 21 <sup>(7)</sup>	42 ± 17 <sup>(3)</sup>	62 ± 28 <sup>(5)</sup>	77 ± 17 <sup>(4)</sup>	95 ± 22 <sup>(6)</sup>	191 ± 36 <sup>(4)</sup>	270 ± 82 <sup>(4)</sup>	235 ± 32 <sup>(4)</sup>	271 ± 35 <sup>(4)</sup>	168 ± 34 <sup>(4)</sup>
M <sub>SVT</sub> (g)	96,3	67,5	67,6	76,2	72,1	111,3	119,1	123,9	130,3	135,7
C <sub>X</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	36,4	25,8	26,0	28,8	27,6	43,2	44,4	46,5	48,5	50,3
C <sub>X'</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	1,483	1,338	1,156	0,949	0,999	1,387	1,784	1,977	2,013	2,019
COVA <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	6,0	5,9	5,9	6,0	10,0	14,9	20,6	16,2	16,3	15,2
COVR <sub>S</sub> (gDQO·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	5,5	5,4	5,5	5,6	9,3	12,8	16,6	14,3	13,4	12,7
COEA <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,5	0,3	0,3	0,3
COER <sub>S</sub> (gDQO·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
COVA <sub>C</sub> (gCarb·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	2,6	2,4	2,3	2,5	4,2	6,6	9,7	6,6	5,7	4,0
COVR <sub>C</sub> (gCarb·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	2,6	2,4	2,3	2,5	4,1	6,5	9,4	6,4	5,6	3,9
COEA <sub>C</sub> (gCarb·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,07	0,09	0,09	0,09	0,15	0,15	0,22	0,14	0,12	0,08
COER <sub>C</sub> (gCarb·gSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,07	0,09	0,09	0,09	0,15	0,15	0,21	0,14	0,12	0,08
PrM (molCH <sub>4</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	30,3	26,2	38,4	37,8	84,9	140,9	154,5	112,7	100,7	90,0
PrME (molCH <sub>4</sub> ·kgSVT <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	0,8	1,0	1,5	1,3	3,1	3,3	3,5	2,4	2,1	1,8
RMCA (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	5,0	4,5	6,5	6,3	8,4	9,5	7,5	7,0	6,2	5,9
RMCR (molCH <sub>4</sub> ·kgDQO <sup>-1</sup> )	5,6	4,8	7,0	6,8	9,2	11,0	9,3	7,9	7,5	7,1
V <sub>G</sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	586 ± 71 <sup>(13)</sup>	489 ± 335 <sup>(7)</sup>	734 ± 173 <sup>(11)</sup>	733 ± 101 <sup>(11)</sup>	1641 ± 86 <sup>(10)</sup>	2768 ± 312 <sup>(7)</sup>	3121 ± 207 <sup>(11)</sup>	2459 ± 343 <sup>(8)</sup>	2038 ± 233 <sup>(10)</sup>	2106 ± 194 <sup>(9)</sup>
V <sub>CH4</sub> (mL·ciclo <sup>-1</sup> )	450 ± 54 <sup>(13)</sup>	385 ± 265 <sup>(7)</sup>	559 ± 128 <sup>(11)</sup>	560 ± 79 <sup>(11)</sup>	1265 ± 79 <sup>(10)</sup>	2035 ± 217 <sup>(7)</sup>	2324 ± 176 <sup>(11)</sup>	1681 ± 274 <sup>(8)</sup>	1518 ± 154 <sup>(10)</sup>	1360 ± 210 <sup>(9)</sup>
n <sub>CH4</sub> (molCH <sub>4</sub> ·d <sup>-1</sup> )	0,08	0,07	0,10	0,10	0,22	0,36	0,41	0,30	0,27	0,24
X <sub>CH4</sub> (%)	77 ± 3 <sup>(13)</sup>	79 ± 3 <sup>(7)</sup>	76 ± 4 <sup>(11)</sup>	76 ± 3 <sup>(11)</sup>	76 ± 3 <sup>(10)</sup>	74 ± 5 <sup>(7)</sup>	75 ± 4 <sup>(11)</sup>	69 ± 8 <sup>(8)</sup>	75 ± 3 <sup>(10)</sup>	65 ± 10 <sup>(9)</sup>

