

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

JÉSSICA XAVIER DE CARVALHO

**ESTUDO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA
SUCROALCOOLEIRA EMPREGANDO REATOR ANAERÓBIO DE
LEITO FIXO EM ESCALA PILOTO**

Poços de Caldas/MG

2018

JÉSSICA XAVIER DE CARVALHO

**ESTUDO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA
SUCROALCOOLEIRA EMPREGANDO REATOR ANAERÓBIO DE
LEITO FIXO EM ESCALA PILOTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia Ambiental.

Linha de pesquisa: Tratamento de Águas Residuárias.

Orientador: Prof. Dr. Rogers Ribeiro

Poços de Caldas/MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

C331e Carvalho, Jéssica Xavier de.

Estudo do tratamento de efluente de indústria sucroalcooleira
empregando reator anaeróbio de leito fixo em escala piloto / Jéssica
Xavier de Carvalho. -- Poços de Caldas/MG, 2018.

89 f. –

Orientador(a): Rogers Ribeiro.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.

Bibliografia.

1. Águas residuárias. 2. Digestão anaeróbia. 3. Vinhaça. 4. Cana-
de-açúcar. 5. Leito fixo. I. Ribeiro, Rogers. II. Título.

CDD – 628.1

JÉSSICA XAVIER DE CARVALHO

**ESTUDO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA
SUCROALCOOLEIRA EMPREGANDO REATOR ANAERÓBIO DE
LEITO FIXO EM ESCALA PILOTO**

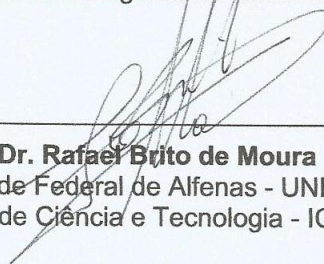
A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia Ambiental, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia Ambiental.

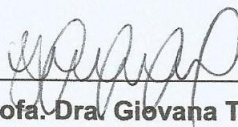
Aprovada em: 09 de agosto de 2018.



Prof. Dr. Rogers Ribeiro
Universidade de São Paulo - USP
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - FZEA



Prof. Dr. Rafael Brito de Moura
Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL
Instituto de Ciência e Tecnologia - ICT



Profa. Dra. Giovana Tommaso
Universidade de São Paulo - USP
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - FZEA

Ao meu namorado e melhor amigo, Francisco.

Aos meus amados pais, Lucimar e Jorge.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela vida, por ouvir minhas orações e me abençoar.

À Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas, e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental pela oportunidade do mestrado.

Aos professores e professoras que contribuíram para minha formação, especialmente aos que compartilharam um pouco do seu conhecimento e tanto me ensinaram.

Às secretarias Kênia Vieira e Fernanda Pavani por todo auxílio com as documentações e com minhas dúvidas.

Ao professor Dr. Leonardo Henrique Soares Damasceno pela divulgação do edital de mestrado aos Engenheiros(as) Agrícolas, pelas sugestões na qualificação e pela colaboração para o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Dr. Rafael Brito de Moura pela oportunidade de realizar o estágio docência, ensinando-me muito com sua maneira de lecionar. Obrigada pelas valiosas contribuições na qualificação e na defesa da dissertação, importantes para a melhoria do trabalho.

Ao professor Dr. Leandro Lodi pelo “brilho nos olhos” com que leciona e pelas palavras de encorajamento e incentivo.

À Universidade de São Paulo, *campus* Fernando Costa, e aos funcionários e professores pela oportunidade de desenvolver o experimento e pela acolhida.

À professora Dra. Giovana Tommaso pelo apoio oferecido durante a fase experimental e por aceitar o convite para participar como membro da banca examinadora.

Agradecimento especial ao professor Dr. Rogers Ribeiro pela confiança e por toda dedicação. Por me orientar com competência e sutileza e pela disponibilidade para auxiliar nas questões acadêmicas e pessoais. Por estar presente nos momentos em que foi preciso mais transpiração do que inspiração: durante a montagem do reator e nas coletas de vinhaça. Como você me disse “essa é a parte do trabalho que não aparece na dissertação”, mas não poderia deixar de reconhecer e agradecer também por todo esse esforço, fundamentais para a realização do trabalho.

Aos colegas de mestrado da área de tratamento de efluentes pela ótima convivência na UNIFAL e por serem solícitos. Agradeço ao Mauro Toledo por sempre me ajudar com minhas dúvidas de maneira atenciosa e por auxiliar na entrega de documentos na universidade.

Às colegas do Laboratório de Biotecnologia Ambiental, Gilda Sapillado, Beatriz Egerland e Diana Quispe pela convivência na USP, por me auxiliarem nas minhas dúvidas, pela ajuda na utilização do cromatógrafo e pelos artigos disponibilizados.

À minha família pela compreensão durante a escrita do trabalho. Em especial à minha mãe Lucimar pelo amor e carinho dedicados durante toda minha vida e ao meu pai Jorge por me apoiar nas minhas escolhas.

Ao meu namorado Francisco Padilha que me incentivou durante todo o mestrado, encorajando-me quando precisava e alegrando-se com minhas pequenas conquistas. Sempre compartilhando dos meus sonhos sem medir esforços para me ajudar, tanto emocional quanto financeiramente. Obrigada pela paciência e por todo o zelo.

À Juliana Vizú pela amizade sincera, pela parceria na estação de tratamento de efluentes e no laboratório, pelas excelentes conversas e por todos os momentos compartilhados.

Ao Thiago Ravanini pela gentileza na minha recepção em Pirassununga, pelas divertidas conversas acompanhadas de deliciosos bolos, pizzas e cervejas, e pela ajuda no trabalho.

À Pâmela Couto por me ajudar com minhas dúvidas, por se dispor a me ensinar a análise de sulfato e pela colaboração na escrita do artigo.

Às técnicas Tatiana Sanches e Ana Cristina Machado por todo o suporte oferecido no laboratório, por sempre me ensinarem com paciência e por toda a ajuda com as análises.

À Usina Baldin Bioenergia pelo fornecimento da vinhaça e aos operadores Adriano e Sebastião por todo o auxílio prestado durante as coletas.

Minha gratidão à todos que contribuíram para que esse trabalho fosse realizado.

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.”

Antoine Laurent de Lavoisier

RESUMO

No processo de produção de etanol são geradas quantidades significativas de vinhaça, uma água residuária caracterizada por elevada concentração de matéria orgânica, pH ácido e concentrações significativas de potássio e sulfato. A vinhaça é aplicada no solo para a fertirrigação, visando o reaproveitamento de água e nutrientes. Entretanto, esse procedimento pode apresentar impactos negativos, como a acidificação do solo e contaminação de águas subterrâneas, se a vinhaça for aplicada em excesso. Assim, a digestão anaeróbia é uma alternativa para o tratamento desse efluente, pois é capaz de reduzir a concentração de matéria orgânica e recuperar energia na forma de biogás, mantendo os teores de nutrientes da vinhaça. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a viabilidade de aplicação de um reator anaeróbio de leito fixo empacotado (*Anaerobic Packed-Bed Reactor*, APBR) no tratamento de vinhaça. O reator APBR em escala piloto (volume útil de 194,5 L) operou com vinhaça durante 90 dias com carga orgânica volumétrica de 5,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, vazão de 8,1 L.h⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 24 h. A eficiência média de remoção de DQO total foi de 72,1% até o 23º dia de operação, momento em que ocorreu a redução simultânea de pH e temperatura afluente, contribuindo para a redução no desempenho do processo. Durante a operação do reator, observou-se que não houve remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo), mantendo o poder fertilizante da vinhaça. Ensaios de biodegradabilidade anaeróbia foram realizados para avaliar a cinética de degradação de matéria orgânica, redução de sulfato e produção de metano utilizando diferentes concentrações de matéria orgânica (1,0; 2,5 e 5,0 gDQO.L⁻¹) e lodo proveniente do próprio reator. Os resultados demonstraram que a biomassa foi capaz de degradar matéria orgânica, reduzir sulfato e produzir metano nas condições avaliadas, sendo que na concentração de 5,0 gDQO.L⁻¹ foram constatadas as maiores velocidades. A análise dos dados experimentais de produção cumulativa de metano e remoção de DQO foi realizada utilizando-se o modelo ADM1 (*Anaerobic Digestion Model Number 1*). Os parâmetros otimizados no modelo forneceram a concentração de biomassa, composta predominantemente por arqueias metanogênicas acetoclásticas e bactérias consumidoras de ácido propiônico. De forma geral, o modelo foi capaz de representar a tendência de remoção de matéria orgânica e a produção cumulativa de metano ao longo do ensaio. Por fim, realizou-se a modelagem a fim de simular o comportamento da DQO efluente do reator, utilizando para isso dois conjuntos de parâmetros otimizados no ADM1 e os dados de monitoramento do reator APBR. Concluiu-se, a partir dos resultados dessa modelagem, que o tempo de detenção hidráulica empregado na operação do reator foi insuficiente para alcançar as remoções desejadas. Apesar disso, o reator propiciou um ambiente favorável ao desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios metanogênicos e o processo de digestão anaeróbia mostrou-se, novamente, como uma alternativa viável para o tratamento da vinhaça.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia. Vinhaça de cana-de-açúcar. Reator APBR. Modelo ADM1.

ABSTRACT

In the ethanol production process, significant volumes of vinasse are generated, a wastewater characterized by high concentration of organic matter, acid pH and significant concentrations of potassium and sulfate. The vinasse is applied in the soil for the fertigation, aiming the reuse of water and nutrients. However, this procedure may have negative impacts, such as the soil acidification and groundwater contamination, if the vinasse is applied in excess. In this way, the anaerobic digestion is an alternative for the treatment of this effluent, because it is able to reduce the concentration of organic matter and recover energy in the form of biogas, keeping the nutrients levels of the vinasse. In this context, the objective of this study was to evaluate the feasibility of applying Anaerobic Packed-Bed Reactor (APBR) in the treatment of vinasse. The pilot scale APBR reactor (useful volume of 194.5 L) was operated with vinasse during 90 days with organic load volumetric of $5.0 \text{ kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, flow rate of $8.1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ and hydraulic detention time of 24 h. The average efficiency of total COD removal was 72.1% until the 23rd day of operation, the moment in which there was a simultaneous pH and affluent temperature reduction, contributing to the decrease in process performance. During the reactor operation, it was observed that there was no nutrient removal (nitrogen and phosphorus), keeping the fertilizing power of the vinasse. Anaerobic biodegradability assays were carried out to evaluate the kinetics of organic matter degradation, sulfate reduction and methane production using different concentrations of organic matter (1.0, 2.5 and $5.0 \text{ gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$) and the APBR's inoculum. The results showed that the biomass was able to degrade organic matter, reduce sulfate and produce methane in the evaluated conditions, being that, at the concentration of $5.0 \text{ gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ were observed the highest velocities. Experimental data analysis of cumulative methane production and COD removal was performed using the Anaerobic Digestion Model Number 1 (ADM1). The parameters optimized in the model provided the concentration of biomass, composed predominantly of acetoclastic methanogenic archaea and propionic acid consuming bacteria. In general, the model was able to represent the trend of organic matter removal and cumulative methane production throughout the assay. Finally, the modeling was performed in order to simulate the behavior of the reactor effluent COD using two sets of parameters optimized in ADM1 and the monitoring data of the APBR reactor. It was concluded, from the results of this model, that the hydraulic detention time employed in the reactor operation was insufficient to achieve the desired removals. In spite of this, the reactor provided an environment favorable to the development of methanogenic anaerobic microorganisms and the anaerobic digestion process again proved to be a viable alternative for the treatment of vinasse.

Keywords: Anaerobic digestion. Sugarcane vinasse. APBR Reactor. Model ADM1.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar..	21
Figura 2 - Esquema da competição por substrato entre as bactérias redutoras de sulfato, microrganismos acetogênicos e arqueias metanogênicas.....	27
Figura 3 - Diagrama de distribuição para o H ₂ S (T = 25 °C).	28
Figura 4 - Modelo anaeróbio implementado incluindo os processos bioquímicos.....	38
Figura 5 - Fluxograma das etapas do experimento.....	47
Figura 6 - Desenho esquemático do reator anaeróbio de leito fixo empacotado utilizado no experimento.....	48
Figura 7 - Reator anaeróbio de leito fixo empacotado em operação.....	49
Figura 8 - Biomassa imobilizada em Biobob [®] dentro do reator.	50
Figura 9 - Formato de um <i>boxplot</i>	52
Figura 10 - Frascos com inóculo para desgaseificação.	54
Figura 11 - Parte do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia antes de serem incubados.	55
Figura 12 - Notação para um reator <i>plug flow</i>	56
Figura 13 - Monitoramento do reator alimentado com efluente de laticínio: (A) DQO total, (B) DQO solúvel, (C) alcalinidade a bicarbonato e (D) ácidos voláteis totais.....	60
Figura 14 - Gráfico <i>boxplot</i> de demanda química de oxigênio, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais.....	61
Figura 15 - Variação temporal da DQO (A) total e (B) solúvel e eficiência de remoção.	63
Figura 16 - <i>Boxplot</i> dos dados de DQO total e solúvel.....	64
Figura 17 - Variação temporal do (A) pH, (B) temperatura, (C) alcalinidade a bicarbonato e (D) ácidos voláteis totais.....	66
Figura 18 - <i>Boxplot</i> dos dados de pH, temperatura, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais.	68
Figura 19 - Concentração de sulfato ao longo do último mês de operação do reator.	69
Figura 20 - Gráfico <i>boxplot</i> dos dados de sulfato.....	69
Figura 21 - Variação temporal do nitrogênio nas formas de (A) NTK e (B) N-NH ₄ ⁺ . .	70

Figura 22 - <i>Boxplot</i> dos dados de NTK e $N-NH_4^+$	71
Figura 23 - Variação temporal do nutriente (A) fósforo total e (B) fósforo solúvel.	71
Figura 24 - <i>Boxplot</i> dos dados de fósforo total e fósforo solúvel.	72
Figura 25 - Valores médios de sólidos totais e sólidos suspensos.....	73
Figura 26 - Comparação entre os dados experimentais e os valores simulados pelo ADM1 para o consumo de matéria orgânica e produção cumulativa de metano: (A) $1,0\text{ gDQO.L}^{-1}$, (B) $2,5\text{ gDQO.L}^{-1}$ e (C) $5,0\text{ gDQO.L}^{-1}$	76
Figura 27 - Dados experimentais de DQO total do reator APBR e modelagem no ADM1: (A) modelo de Couto et al. (2017) e (B) modelo do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia.	77
Figura 28 - Dados experimentais e valores simulados no ADM1 da DQO total ao longo do tempo.....	78
Figura 29 - Dados experimentais da DQO do reator e simulação no ADM1 para um TDH de 5 dias.....	79
Figura 30 - Concentração de sulfato ao longo do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia sob diferentes concentrações de vinhaça.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas da vinhaça de cana-de-açúcar.	23
Tabela 2 - Resultados do monitoramento do reator alimentado com efluente de laticínio.	59
Tabela 3 - Resultados do monitoramento do reator alimentado com vinhaça.	62
Tabela 4 - Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos.	74
Tabela 5 - Parâmetros otimizados pelo ADM1 para o reator AnSBBR modelado por Couto et al. (2017) e para o ensaio de biodegradabilidade anaeróbia.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	Alcalinidade a bicarbonato
ADM1	<i>Anaerobic Digestion Model Number 1</i> (modelo de digestão anaeróbia número 1)
APBR	<i>Anaerobic Packed-Bed Reactor</i> (reator anaeróbio de leito empacotado)
APHA	<i>American Public Health Association</i> (Associação Americana de Saúde Pública)
AVT	Ácidos voláteis totais
AWWA	<i>American Water Works Association</i> (Associação Americana de Serviços de Água)
BMP	<i>Biochemical Methane Potential</i> (potencial bioquímico de metano)
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
COV	Carga orgânica volumétrica
DQO	Demanda química de oxigênio
DTR	Distribuição do tempo de residência
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (detector por ionização de chama)
FZEA	Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos
IWA	<i>International Water Association</i> (Associação Internacional da Água)
NTK	Nitrogênio total <i>Kjeldahl</i>
N-NH₄⁺	Nitrogênio na forma íon amônio
pH	Potencial hidrogeniônico
P_{solúvel}	Fósforo solúvel
P_{total}	Fósforo total
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
SST	Sólidos suspensos totais
SSF	Sólidos suspensos fixos
SSV	Sólidos suspensos voláteis

TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor</i> (reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)
UNIFAL	Universidade Federal de Alfenas
USP	Universidade de São Paulo
WEF	<i>Water Environment Federation</i> (Federação Ambiental de Águas)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA	19
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA	22
3.3	DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	23
3.3.1	Sulfetogênese	25
3.3.2	Requisitos ambientais da digestão anaeróbia	30
3.3.2.1	Nutrientes.....	30
3.3.2.2	pH, alcalinidade e ácidos voláteis	31
3.3.2.3	Temperatura	33
3.4	HIDRODINÂMICA	34
3.5	MODELAGEM NO ADM1.....	36
3.5.1	Processos bioquímicos	37
3.5.2	Processos físico-químicos	42
3.6	REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO PARA TRATAMENTO DA VINHAÇA	43
4	MATERIAL E MÉTODOS	46
4.1	DESENHO EXPERIMENTAL.....	46
4.2	REATOR ANAERÓBIO	48
4.3	INÓCULO.....	49
4.4	ÁGUA RESIDUÁRIA	50
4.5	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	51
4.6	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	52
4.7	ENSAIO DE BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA.....	53
4.7.1	Montagem do ensaio experimental	54
4.8	CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA	56
4.9	MODELAGEM UTILIZANDO ADM1.....	56

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	PERÍODO INICIAL DE OPERAÇÃO DO REATOR COM EFLUENTE DE LATICÍNIO.....	59
5.2	OPERAÇÃO DO REATOR COM VINHAÇA	62
5.3	CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA	73
5.4	MODELAGEM DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA EMPREGANDO O ADM1.....	74
5.4.1	Validação direta	75
5.4.2	Validação cruzada	77
5.5	REDUÇÃO DE SULFATO.....	80
5.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
6	CONCLUSÕES	83
7	SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES	84
	REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar devido principalmente às condições edafoclimáticas favoráveis ao cultivo e aos incentivos do governo à produção de etanol (CONAB, 2017).

As indústrias sucroalcooleiras produzem, principalmente, açúcar e etanol. Na produção de açúcar é gerado o bagaço de cana, um resíduo que é reaproveitado na usina para a geração de vapor e energia elétrica. No processo de produção de etanol são geradas quantidades significativas de vinhaça, uma água residuária caracterizada por elevada carga de matéria orgânica.

A vinhaça, também conhecida por restilo e vinhoto, é a água residuária proveniente da produção de etanol, gerada na etapa de destilação do vinho, após a fermentação do mosto. O destino adequado da vinhaça torna-se importante devido à sua composição química e ao expressivo volume gerado no processo, que varia de 10 a 13 litros de vinhaça para cada litro de etanol produzido (BNDES; CGEE, 2008).

De forma geral, a vinhaça é caracterizada por altas concentrações de matéria orgânica, que implicam em altos índices de demanda química de oxigênio, bem como concentrações significativas de potássio e sulfato, pH ácido, efeito corrosivo e elevada temperatura na saída dos destiladores (FUESS, 2017).

No Brasil, a vinhaça é aplicada no solo para a fertirrigação dos canaviais, visando o reaproveitamento de água e nutrientes, principalmente potássio. Silva, Griebeler e Borges (2007) afirmam que a vinhaça pode promover melhoria na fertilidade do solo, contudo deve-se considerar a capacidade do solo em trocar e reter íons. Assim, quando aplicada em altas doses e sem considerar as características de cada solo pode ocorrer a lixiviação de íons, contaminando as águas subterrâneas.

Além disso, o alto custo da fertirrigação limita a sua aplicação no campo. Ultrapassando o raio econômico da aplicação da vinhaça (cerca de 38 km) é mais vantajoso economicamente realizar a adubação convencional com adubo mineral. Isto implica na possibilidade de as áreas próximas à destilaria sofrerem saturação (ELIA NETO, 2016).

Diante deste cenário, torna-se importante realizar o tratamento da vinhaça. Assim, a digestão anaeróbia surge como uma alternativa promissora em virtude das vantagens técnicas e econômicas apresentadas, como o tratamento de efluentes

com alto teor de matéria orgânica, a baixa produção de lodo, baixo requerimento energético e ainda a possibilidade de recuperação de energia e utilização do gás metano como combustível (FORESTI et al., 1999).

No entanto, ao aplicar a digestão anaeróbia para tratamento da vinhaça, deve-se atentar às elevadas concentrações de sulfato presente nessa água residuária, pois a redução do sulfato à sulfeto pode alterar a rota metabólica do processo, estimulando a sulfetogênese. A desvantagem da sulfetogênese está relacionada a quantidade formada de H₂S não dissociado no meio, pois é tóxico aos microrganismos (LENS et al., 1998) e reduz a qualidade do biogás e a quantidade de metano formado.

Os principais reatores de alta taxa utilizados no tratamento anaeróbio da vinhaça são os reatores de fluxo ascendente e manta de lodo (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*, UASB) e os reatores de leito fixo, particularmente os de leito empacotado (*Anaerobic Packed-Bed Reactor*, APBR). Pesquisas aplicando reatores UASB e leito fixo para o tratamento e aproveitamento energético da vinhaça mostraram desempenho superior de remoção de matéria orgânica e produção de metano no sistema com células aderidas, além de maior estabilidade operacional (FERRAZ JÚNIOR, 2013; FUESS, 2017).

No presente trabalho utilizou-se um reator anaeróbio de leito fixo empacotado, que consiste, basicamente, em um tanque contendo material inerte que serve de suporte para aderência e desenvolvimento de microrganismos. Reatores com biomassa aderida a um leito fixo são mais estáveis e menos dependentes das variações do afluente (ANDRADE NETO et al., 1999).

Nesse contexto, o objetivo deste estudo é avaliar a viabilidade de aplicação de reator APBR no tratamento de vinhaça. Para isso, o reator foi alimentado com vinhaça de indústria sucroalcooleira e seu desempenho monitorado por meio de análises físico-químicas. Além disso, realizou-se ensaio de biodegradabilidade anaeróbia e foi avaliada a aplicação do modelo ADM1 (*Anaerobic Digestion Model Number 1*) aos dados experimentais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade de aplicação de reator anaeróbio de leito fixo empacotado e fluxo ascendente, em escala piloto, no tratamento de vinhaça de indústria sucroalcooleira.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar o desempenho do reator frente às variáveis físico-químicas: demanda química de oxigênio (DQO) total e solúvel, pH, temperatura, alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis totais (AVT), sólidos totais e suspensos, fósforo total (P_{Total}) e solúvel ($P_{\text{Solúvel}}$), nitrogênio total *Kjeldahl* (NTK), nitrogênio amoniacal ($N\text{-NH}_4^+$) e sulfato (SO_4^{2-});
- b) Avaliar a biodegradabilidade anaeróbia da vinhaça por meio do monitoramento da produção cumulativa de metano (CH_4), degradação de matéria orgânica e redução biológica de sulfato;
- c) Avaliar a aplicação do modelo ADM1 aos dados experimentais de produção de metano e remoção de matéria orgânica obtidos no ensaio de biodegradabilidade anaeróbia;
- d) Utilizar o modelo ADM1 para simular o comportamento de remoção de DQO efluente do reator APBR.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta informações consultadas na literatura de referência, a fim de contextualizar a pesquisa e servir para a discussão dos resultados.

3.1 INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

O desenvolvimento tecnológico da indústria sucroalcooleira foi impulsionado pela crise do petróleo da década de 70. Em 1975, o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Alcool - Proálcool, com o objetivo de garantir o abastecimento de combustível para o país, substituir a gasolina por um combustível renovável e desenvolver a indústria da cana-de-açúcar e do álcool (HOLANDA, 2004).

O Proálcool incentivou a expansão da produção agrícola, consolidando o país como o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e segundo maior produtor de etanol, sendo superado apenas pelos Estados Unidos, que utilizam milho como matéria-prima. Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2017), para a safra 2017/2018 foi estimada uma produção de 647,6 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, representando uma redução de 1,5% em relação à safra anterior. A área a ser colhida foi estimada em 8,84 milhões de hectares, sendo que a produção de açúcar e de etanol deverão atingir 38,7 milhões de toneladas e 26,45 bilhões de litros, respectivamente.

O processo de produção de etanol baseia-se, de forma simplificada, na extração dos açúcares da matéria-prima (cana-de-açúcar, beterraba, milho, sorgo, entre outros) por meio da moagem ou difusão, seguida das etapas de fermentação e destilação do vinho (BNDES; CGEE, 2008).

A Figura 1 apresenta um fluxograma da produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar.

O etanol pode ser produzido por meio da fermentação do caldo de cana direto ou de misturas do caldo e a corrente de mel, o qual é uma solução residual rica em carboidrato advinda do processo de produção de açúcar, que apresenta concentrações de açúcares redutores totais abaixo do teor viável para realizar a cristalização.

Na produção de açúcar, inicialmente, ocorre o tratamento químico do caldo, que posteriormente é evaporado para o ajuste da concentração de açúcares. Na

etapa de centrifugação é gerado o mel (também conhecido como melaço), o qual pode ser misturado com o caldo da cana, resultando no mosto.

No processo de produção de etanol, mosto (solução açucarada fermentável) e leveduras são adicionados às dornas de fermentação, e após serem fermentados produzem o vinho, o qual é enviado para as colunas de destilação. Durante a destilação, o etanol é recuperado inicialmente na forma hidratada, gerando de 10 a 13 litros de vinhaça por litro de etanol hidratado produzido. Nesse processo também são gerados o álcool de segunda e o óleo fúsel. O etanol hidratado ainda pode ser enviado à coluna de desidratação para produzir etanol anidro (BNDES; CGEE, 2008).

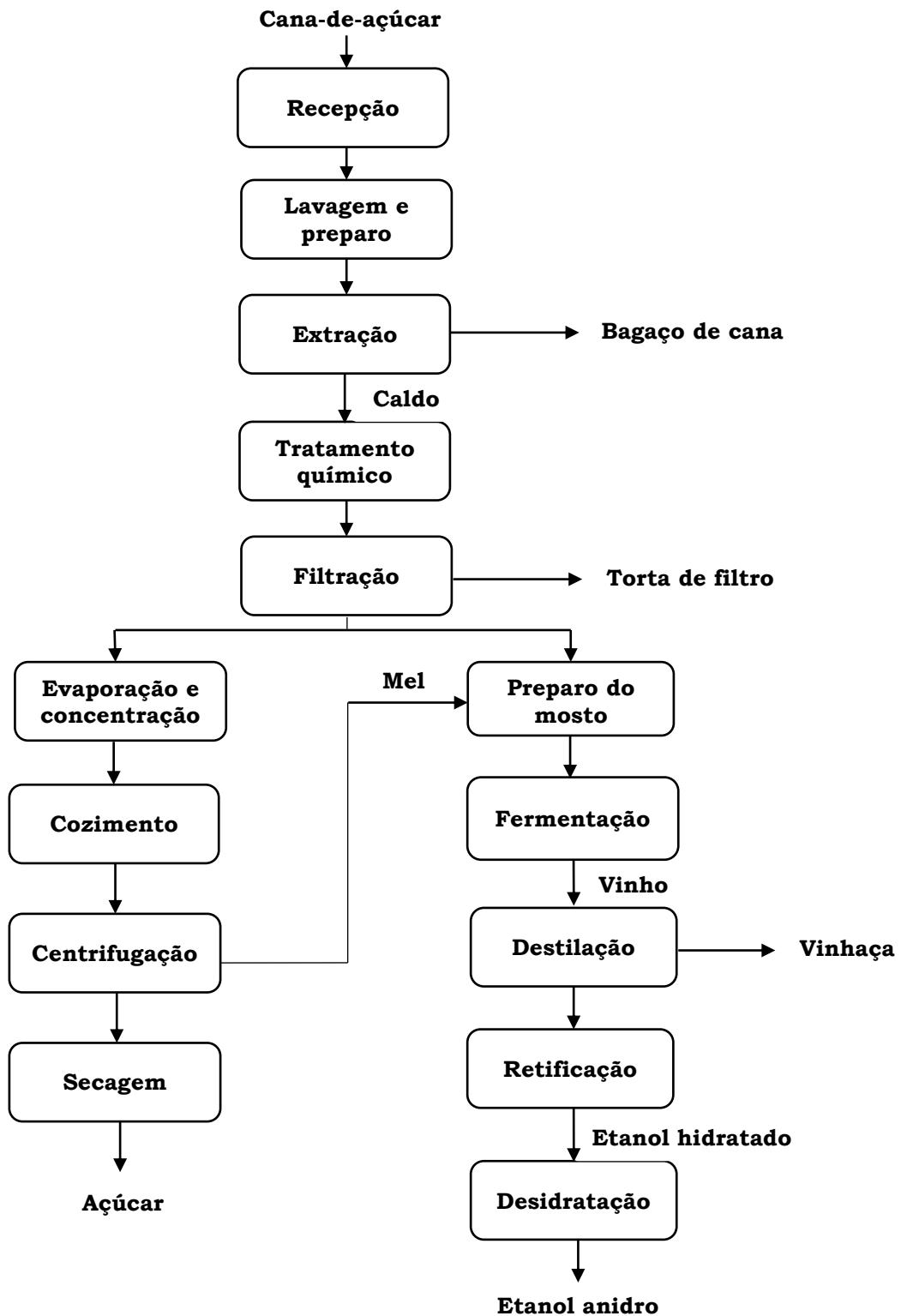
Os principais subprodutos do processo de produção de açúcar e etanol que podem gerar renda para as usinas são o bagaço (a fase sólida da cana-de-açúcar) e a vinhaça (a água residuária resultante da destilação). O bagaço é usado como combustível na indústria sucroalcooleira e também pode ser utilizado como fonte de energia para geração de eletricidade e/ou calor. A vinhaça, por sua vez, possui um enorme potencial ainda pouco explorado pelas usinas: transformar a matéria orgânica nela contida em biogás pelo processo de digestão anaeróbia, aproveitando o metano produzido para a geração de energia elétrica e vapor (VAN HAANDEL, 2000).

A queima do bagaço de cana nas caldeiras gera cinzas e a filtração do lodo recebido do decantador de caldo resulta em torta de filtro. Ambos resíduos são geralmente utilizados como adubo nas lavouras (NOGUEIRA; GARCIA, 2013). Já a vinhaça resultante da produção de etanol, após a fermentação do mosto e a destilação do vinho, tem como principal destino a fertirrigação dos canaviais.

Considerando o volume de etanol produzido anualmente no Brasil é possível chegar a um volume de vinhaça gerado durante o processo. A partir dessa perspectiva, nota-se a dificuldade das agroindústrias sucroalcooleiras em utilizar racionalmente essa água residuária, sem prejudicar o meio ambiente (GRANATO, 2003).

Por esse motivo é importante o uso racional dos subprodutos da produção de açúcar e etanol, pois além de reaproveitar os materiais considerados como resíduos do processo, reduz consideravelmente o impacto ambiental gerado pelas usinas.

Figura 1 - Fluxograma da produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar.



Fonte: Adaptado de BNDES; CGEE (2008).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA

A importância do destino adequado da vinhaça decorre do expressivo volume gerado e do seu alto potencial poluidor. A composição varia de acordo com a origem do mosto, sendo que a vinhaça originária da fermentação do melaço possui maior concentração de matéria orgânica e de potássio em relação à vinhaça gerada na fermentação do caldo de cana (ROSSETTO; SANTIAGO, 2017). A vinhaça é caracterizada, de forma geral, por altas concentrações de matéria orgânica, potássio e sulfato, além de apresentar pH ácido (FUESS, 2017).

A presença de concentrações elevadas de sulfato na vinhaça deve-se principalmente à utilização de ácido sulfúrico para o ajuste do pH do mosto (SANTOS; DUDA; OLIVEIRA, 2016). O uso de melaço na produção de etanol tende a aumentar os níveis de sulfato na vinhaça, porque é empregado ácido sulfúrico para clarificação do açúcar (KIYUNA; FUESS; ZAIAT, 2017).

A composição química da vinhaça pode variar dependendo da qualidade da cana, das etapas de fermentação, do sistema de destilação utilizado e das condições industriais (PRADA; GUEKEZIAN; SUÁREZ-IHA, 1998). A Tabela 1 apresenta as principais características da vinhaça de cana-de-açúcar procedentes de mostos de melaço, caldo e mistura de ambos.

O principal destino da vinhaça no Brasil é a fertirrigação dos canaviais, visando o reaproveitamento de água e nutrientes, principalmente o potássio. Entretanto, deve-se atentar a quantidade de vinhaça aplicada no solo, devido às elevadas concentrações de matéria orgânica e sulfato presente, bem como a elevada acidez.

Pinto (1999) aponta algumas alternativas para o gerenciamento da vinhaça citadas na literatura, tais como a concentração da vinhaça a cerca de 60% de sólidos totais para reduzir o volume e conseqüentemente custos com transporte, a transformação em proteína para ração e a incineração para a utilização como fertilizante.

O processo que tem gerado maior interesse no tratamento da vinhaça é a digestão anaeróbia, que quando comparada às outras alternativas de tratamento apresenta vantagens técnicas e econômicas ao reduzir a concentração de matéria orgânica e permitir a recuperação de energia na forma de biogás (FUESS, 2017). Além disso, a digestão anaeróbia mantém os mesmos teores de nutrientes da

vinhaça in natura, conservando o seu poder fertilizante (PRADA; GUEKEZIAN; SUÁREZ-IHA 1998).

Tabela 1 - Características físico-químicas da vinhaça de cana-de-açúcar.

Parâmetro	Melaço	Caldo	Misto
pH	4,2 - 5,0	3,7 - 4,6	4,4 - 4,6
Temperatura (°C)	80 - 100	80 - 100	80 - 100
DBO (mg.L ⁻¹ O ₂)	25.000	6.000 - 16.500	19.800
DQO (mg.L ⁻¹ O ₂)	65.000	15.000 - 33.000	45.000
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	81.500	23.700	52.700
Sólidos Voláteis Totais (mg.L ⁻¹)	60.000	20.000	40.000
Sólidos Fixos Totais (mg.L ⁻¹)	21.500	3.700	12.700
Nitrogênio (mg.L ⁻¹ N)	450 - 1.610	150 - 700	480 - 710
Fósforo (mg.L ⁻¹ P ₂ O ₅)	100 - 290	10 - 210	9 - 200
Potássio (mg.L ⁻¹ K ₂ O)	3.740 - 7.830	1.200 - 2.100	3.340 - 4.600
Cálcio (mg.L ⁻¹ CaO)	450 - 5.180	130 - 1.540	1.330 - 4.570
Magnésio (mg.L ⁻¹ MgO)	420 - 1.520	200 - 490	580 - 700
Sulfato (mg.L ⁻¹ SO ₄ ²⁻)	6.400	600 - 760	3.700 - 3.730
Carbono (mg.L ⁻¹ C)	11.200 - 22.900	5.700 - 13.400	8.700 - 12.100
Relação C/N	16 - 16,27	19,7 - 21,07	16,4 - 16,43
Matéria orgânica (mg.L ⁻¹)	63.400	19.500	3.800
Substâncias redutoras (mg.L ⁻¹)	9.500	7.900	8.300

Fonte: PRADA; GUEKEZIAN; SUÁREZ-IHA (1998).

Devido à sua importância e por ser o processo de tratamento utilizado nesse estudo, o próximo item apresenta brevemente os fundamentos da digestão anaeróbia, incluindo aspectos da microbiologia.

3.3 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um processo que ocorre na ausência de oxigênio, no qual microrganismos transformam os compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples, principalmente metano e dióxido de carbono, além de novas células bacterianas. Os processos metabólicos complexos da digestão anaeróbia ocorrem em etapas sequenciais (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese), realizadas por um consórcio de microrganismos que interagem de forma simbiótica (CHERNICHARO, 2007).

Na hidrólise ocorre a conversão de materiais particulados complexos em compostos dissolvidos mais simples (menor massa molar). O processo requer a interferência das exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas. As proteínas são degradadas para formar aminoácidos, os carboidratos se transformam em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e os lipídios são convertidos em ácidos graxos de cadeia longa de carbono e glicerina (FORESTI et al., 1999).

Na acidogênese as bactérias fermentam os compostos resultantes da hidrólise da matéria orgânica complexa e produzem compostos orgânicos mais simples, como ácidos orgânicos (principalmente acético, propiônico e butírico), álcoois (etanol), cetonas (acetona), dióxido de carbono e hidrogênio. As bactérias acidogênicas possuem as maiores taxas de crescimento do consórcio microbiano e, por isso, essa etapa só será limitante se o material a ser degradado não for facilmente hidrolisado (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Na acetogênese ocorre a oxidação de compostos orgânicos intermediários, como propionato e butirato, em substrato apropriado para as arqueias metanogênicas (acetato, H_2 e CO_2). A formação dos ácidos acético e propiônico resulta na produção de grande quantidade de íons H^+ , reduzindo o valor do pH do meio aquoso. Apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pelos microrganismos metanogênicos. Na presença de dióxido de carbono e hidrogênio pode ocorrer a homoacetogênese, ou seja, a redução do dióxido de carbono para acetato (SPEECE, 1996).

A metanogênese é a etapa final do processo de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono, realizada pelas arqueias metanogênicas. Elas são divididas em dois grupos principais: as metanogênicas acetoclásticas que produzem metano e dióxido de carbono utilizando o acetato como fonte de carbono e energia, e as metanogênicas hidrogenotróficas que produzem metano utilizando o CO_2 como fonte de carbono e aceptor final de elétrons e o H_2 como fonte de energia. As arqueias metanogênicas regulam e neutralizam o pH ao consumirem os produtos da acetogênese. Com isso, ocorre a redução da pressão parcial de H_2 no meio, tornando possíveis as reações efetivadas pelas bactérias acetogênicas (SPEECE, 1996). A digestão anaeróbia pode envolver, ainda, a etapa de sulfetogênese, que será descrito no próximo item.

O sucesso do processo anaeróbio depende fundamentalmente da manutenção, dentro dos reatores, de uma biomassa adaptada, com elevada atividade microbiológica e resistente a choques (CHERNICHARO, 2007).

A atividade microbiana anaeróbia pode ser avaliada a partir da caracterização da atividade metanogênica específica (AME), que pode ser definida como a capacidade máxima que um consócio de microrganismos anaeróbios têm em produzir metano. Esse teste é realizado sob condições controladas de laboratório, para viabilizar a atividade bioquímica máxima de conversão de substratos orgânicos a metano. O conhecimento da atividade metanogênica específica do lodo de determinado reator permite estabelecer a capacidade máxima de remoção de DQO da fase líquida (AQUINO et al., 2007).

O potencial de metano bioquímico (*Biochemical Methane Potential*, BMP) é uma medida da biodegradabilidade do substrato determinada pelo monitoramento da produção cumulativa de metano a partir de uma amostra que é anaerobicamente incubada num meio quimicamente definido (OWEN et al., 1978).

A maioria dos estudos de biodegradabilidade anaeróbia é realizada na temperatura de 30 ou 35 °C e, nestes casos, o resultado obtido indicará a biodegradabilidade potencial, visto que a maioria dos sistemas operam com temperaturas inferiores, entre 20 e 25 °C. Os testes de biodegradabilidade anaeróbia são baseados no monitoramento da formação de um ou mais produtos envolvidos na reação biológica (por exemplo, o teste BMP) ou no monitoramento da depleção do substrato (AMARAL et al., 2008).

3.3.1 Sulfetogênese

A aplicação da digestão anaeróbia no tratamento de efluentes ricos em sulfato estimula a sulfetogênese. Neste processo, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) são capazes de reduzir sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados a sulfeto para obterem energia, por meio da redução dissimilatória, gerando como produtos finais o sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o dióxido de carbono (CHERNICHARO, 2007).

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são divididas em dois grupos: as que oxidam seus substratos de forma incompleta até o acetato e as que oxidam seus substratos completamente até o dióxido de carbono. São considerados microrganismos versáteis, capazes de utilizar uma ampla gama de substratos,

incluindo toda a cadeia de ácidos graxos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e compostos fenólicos (CHERNICHARO, 2007).

A presença de elevadas concentrações de sulfato (SO_4^{2-}) causa uma variação na rota metabólica da digestão anaeróbia, pois as BRS irão competir com os outros microrganismos anaeróbios pelos mesmos substratos. As BRS competem com as acetogênicas por produtos intermediários da fermentação (propionato, butirato e etanol), com as homoacetogênicas pelo H_2 e com as arqueias metanogênicas pelos substratos diretos da metanogênese, ou seja, H_2 e acetato (PERUZZO, 2017). A Figura 2 ilustra a competição por substrato entre as bactérias redutoras de sulfato, microrganismos acetogênicos e arqueias metanogênicas.

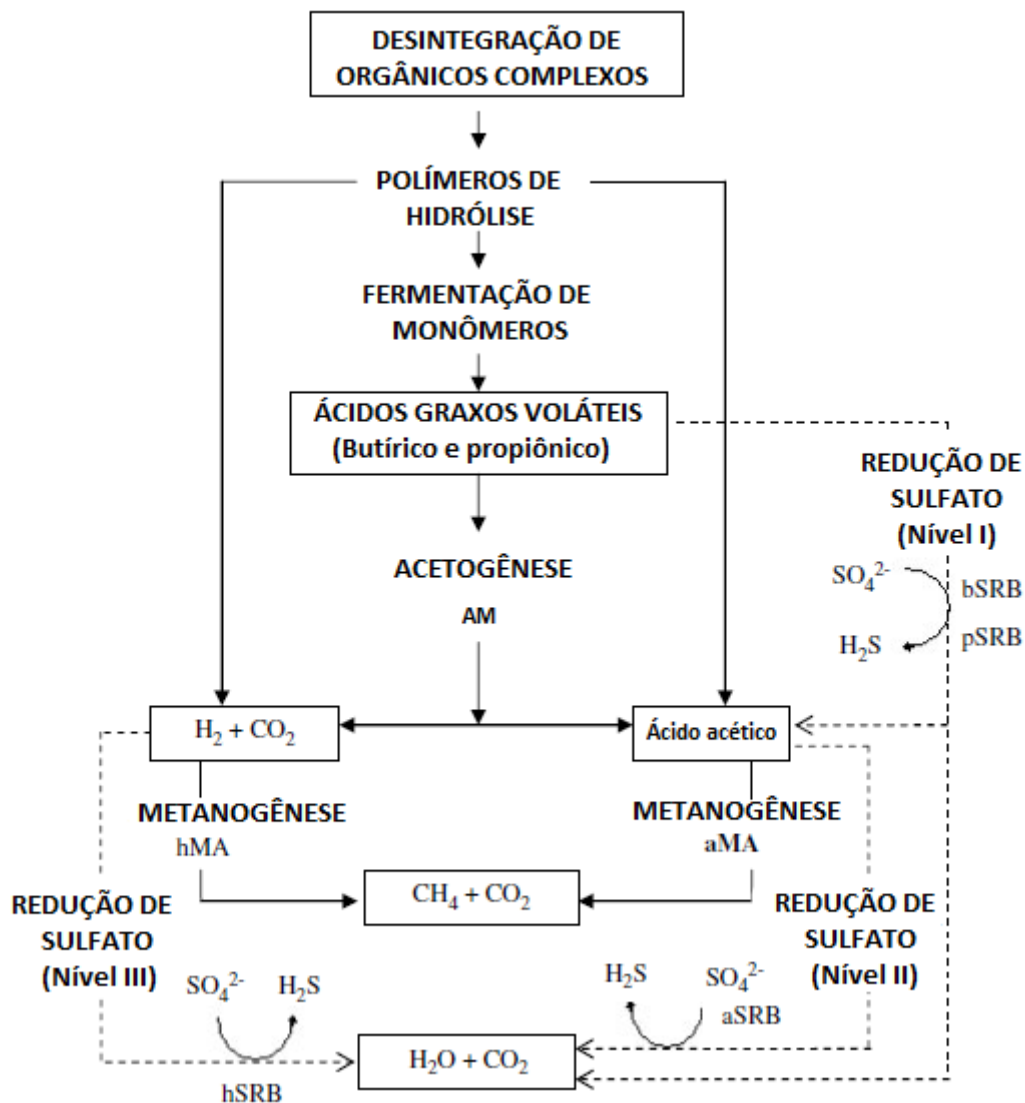
As BRS possuem maior afinidade pelo substrato, isto é, apresentam constante de saturação (K_s) para acetato 15 vezes menor comparado às arqueias metanogênicas (SHÖNHEIT; KRISTJANSSON; THAUER, 1982) e maior taxa de crescimento e, portanto, apresentam vantagens competitivas pelo substrato H_2 (LENS et al., 1998) frente as metanogênicas hidrogenotróficas e as homoacetogênicas. Além disso, o processo de sulfetogênese é termodinamicamente mais favorável (menor energia livre de Gibbs, ΔG°) que a metanogênese (CALLADO; DAMIANOVIC; FORESTI, 2017), ocorrendo maior mudança de energia livre associado à oxidação do acetato por sulfato ($\Delta G^\circ = -57 \text{ kJ/mol}$) em comparação com a clivagem do acetato para CH_4 e CO_2 ($\Delta G^\circ = -36 \text{ kJ/mol}$) (SHÖNHEIT; KRISTJANSSON; THAUER, 1982).

A estequiometria apresentada na equação 1 permite estimar a DQO utilizada para a redução do sulfato:



Observa-se que 1 mol de SO_4^{2-} requer 2 moles de O_2 para a redução a sulfeto. Portanto, cada 96g de SO_4^{2-} consomem 64g de DQO (relação DQO/ SO_4^{2-} de 0,67).

Figura 2 - Esquema da competição por substrato entre as bactérias redutoras de sulfato, microrganismos acetogênicos e arqueias metanogênicas.



Legenda: AM: microrganismos acetogênicos; aMA: arqueias metanogênicas acetoclásticas; hMA: arqueias metanogênicas hidrogenotróficas; aSRB: bactérias redutoras de sulfato acetoclásticas; hSRB: bactérias redutoras de sulfato hidrogenotróficas.

Fonte: BARRERA et al., 2013.

Na digestão anaeróbia, o sulfeto é produzido nas formas de S^{2-} , HS^- , H_2S em solução e H_2S no biogás (LENS et al., 1998). Parte do sulfeto de hidrogênio na forma de gás é arrastado juntamente com o biogás formado no reator, o que o torna menor inibidor do processo. O H_2S na forma livre em solução é considerado tóxico aos microrganismos porque pode penetrar através da membrana celular, causando inibição dos sistemas anaeróbios (BARRERA et al., 2013). Já o HS^- permanece

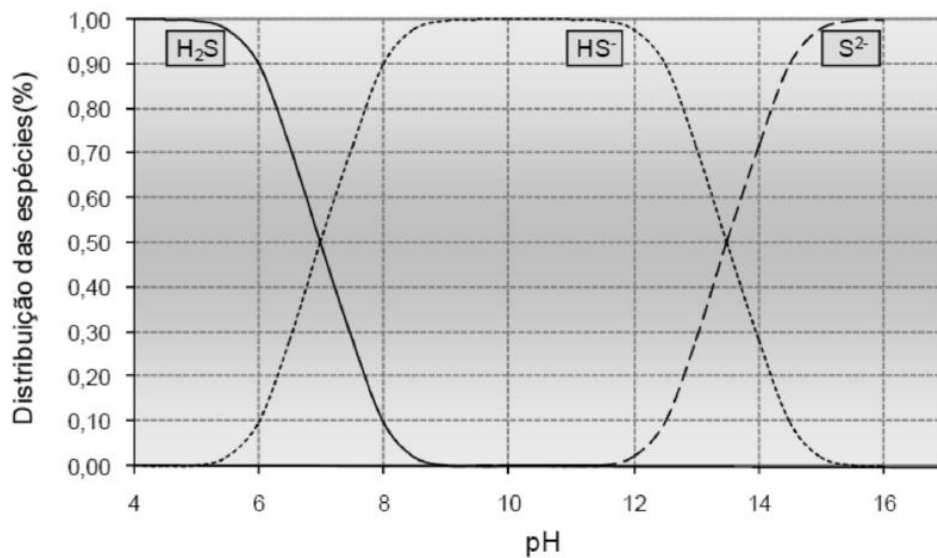
dissolvido no líquido, inibindo o crescimento das arqueias metanogênicas (PERUZZO, 2017).

Em meio aquoso, o H_2S se dissocia em HS^- e S^{2-} (formas iônicas), conforme a equação 2:



Segundo Chernicharo (2007), a dissociação das espécies está relacionada à temperatura e ao pH do meio, conforme diagrama representado na Figura, desenvolvido para a temperatura de 25 °C.

Figura 3 - Diagrama de distribuição para o H_2S (T = 25 °C).



Fonte: CHERNICHARO, 2007.

A partir da análise do diagrama de distribuição para o sulfeto, depreende-se:

- Para valor de pH igual a 7, a concentração de íon HS^- na forma dissociada, menos tóxica, se iguala à concentração de H_2S na forma não dissociada, mais tóxica;
- valores de pH inferiores a 7, predomina a forma não dissociada, enquanto a forma dissociada predomina para valores de pH entre 7 e 12;

- c) a concentração de sulfeto livre (S^{2-}) é desprezível na faixa de pH associada ao tratamento anaeróbio;
- d) quanto menor o pH maior é a % de H_2S , tanto dissolvido na fase líquida quanto presente na fase gasosa.

A toxicidade do sulfeto é mais complexa em reatores de células imobilizadas. Estudos em condições mesofílicas e termofílicas mostraram que o lodo granular é menos inibido por H_2S do que lodos suspensos em pH baixo e neutro, enquanto a inibição é muito semelhante em valores de pH altos. Além do pH, a relação DQO/SO_4^{2-} também influencia a suscetibilidade de uma toxidez do lodo ao sulfeto, devido ao seu efeito sobre os microrganismos presentes no lodo (LENS et al., 1998).

No processo de sulfetogênese, o sulfato oxida material orgânico que seria transformado em metano, formando gás sulfídrico (H_2S), que é corrosivo e confere odor desagradável tanto à fase líquida como ao biogás (FORESTI et al., 1999). Além disso, a qualidade do biogás é reduzida pela presença de H_2S , sendo necessário a sua remoção. Parte do sulfeto produzido também está presente na fase líquida, resultando em baixa eficiência de tratamento, visto que o sulfeto contribui para a DQO de águas residuárias (LENS et al., 1998).

Os sulfetos, na forma não dissociada (H_2S) são bastante tóxicos em concentrações acima de 200 mg.L^{-1} , mas podem ser tolerados, até esta concentração, se a operação do sistema for contínua e se houver alguma aclimação da biomassa. Concentrações de sulfeto de 50 a 100 mg.L^{-1} podem ser toleradas, com pequena ou nenhuma aclimação da biomassa (CHERNICHARO, 2007).

Nota-se, portanto, a necessidade de se reduzir e/ou remover o H_2S produzido no reator. Assim, algumas medidas podem ser utilizadas, como por exemplo (COLTURATO, 2015):

- a) Co-digestão utilizando efluentes com baixa concentração de sulfato;
- b) inserção de uma fonte de carbono para aumentar a relação DQO/SO_4^{2-} , favorecendo a liberação de H_2S da fase líquida para a fase gasosa;
- c) elevação do pH do reator, a fim de favorecer a formação de HS^- (menos tóxico);

- d) operação em temperaturas mais elevadas (solubilidade dos gases decresce com o aumento da temperatura), propiciando maior concentração de sulfeto no biogás;
- e) precipitação de sulfetos, utilizando sais de ferro;
- f) remoção de sulfeto por meio de técnicas físico-químicas (*stripping*);
- g) oxidação parcial a enxofre elementar (S^0);
- h) adição de biocidas específicos que reduzam a atividade das BRS.

Em águas residuárias com baixa relação DQO/SO_4^{2-} , a completa redução do sulfato pelas BRS requer a adição de doadores de elétrons. Um exemplo de doador de elétrons amplamente utilizado no Brasil em pesquisas para redução do sulfato é o etanol, devido ao custo relativamente baixo e sua fácil manipulação (VILELA, 2012).

Fatores como a relação DQO/SO_4^{2-} , a população relativa de microrganismos e a sensibilidade destes à toxicidade pelo sulfeto influenciam a competição entre as BRS e outros microrganismos anaeróbios (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

3.3.2 Requisitos ambientais da digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia requer um controle rigoroso das condições ambientais, como nutrientes suficientes, pH e temperatura adequados e ausência de compostos tóxicos aos microrganismos. As arqueias metanogênicas são os organismos mais sensíveis às mudanças ambientais e, portanto, a discussão a seguir aborda o efeito de alguns fatores ambientais sobre esses microrganismos (PARKIN; OWEN, 1986).

3.3.2.1 Nutrientes

Nitrogênio e fósforo são os macronutrientes necessários em maior concentração para uma eficiente digestão anaeróbia. O nitrogênio é usado na síntese de proteínas, enzimas, ácido ribonucleico (RNA) e ácido desoxirribonucleico (DNA). O fósforo é necessário para sintetizar compostos de armazenamento de energia (trifosfato de adenosina - ATP) e RNA e DNA (PARKIN; OWEN, 1986).

Além desses dois elementos, sulfeto também deve ser adicionado, comumente na forma de sulfato. As arqueias metanogênicas manifestam uma

exigência obrigatória de sulfeto e fósforo, embora essa necessidade possa ser satisfeita pela manutenção da concentração muito baixa de outros íons no reator. O requerimento de nitrogênio é de 3 a 4 kg/1000 kg de DQO consumido ou de 0,5 a 1 kg/60 m³ de metano produzido, sendo a exigência de fósforo normalmente 1/7 da exigência de nitrogênio (SPEECE, 1996).

Em menores concentrações têm-se os micronutrientes (como ferro, níquel, cobalto, molibdênio, zinco, manganês, cobre, entre outros) que também são necessários ao processo de digestão anaeróbia. Segundo Speece (1996), o ferro parece ser necessário nas concentrações mais altas em relação à todos os outros traços de metais, sendo que ferro, cobalto, níquel e zinco são mais frequentemente relatados como estimuladores do metabolismo de microrganismos metanogênicos. É importante que os traços de metais estejam em solução para serem disponíveis ao crescimento bacteriano (PARKIN; OWEN, 1986).

3.3.2.2 pH, alcalinidade e ácidos voláteis

O pH do ambiente dentro de um reator deve variar entre aproximadamente 6,5 e 8,2 (sob algumas condições, pode ser possível operar satisfatoriamente a um pH tão baixo quanto 6,0) para o sucesso do processo anaeróbio (SPEECE, 1996).

Os microrganismos metanogênicos se desenvolvem numa faixa de pH entre 6,0 e 8,0, sendo o crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4. Valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados, pois podem inibir por completo as arqueias metanogênicas. Já os microrganismos acidogênicos têm um crescimento ótimo a faixa de pH entre 5,0 e 6,0 e podem se mostrar ativos mesmo para valores de pH tão baixos quanto 4,5. Isso significa que a produção de ácidos em um reator pode continuar livremente, apesar da produção de metano ter sido praticamente interrompida, devido aos baixos valores de pH (CHERNICHARO, 2007).

Inicialmente, os microrganismos formadores de ácidos fracionam a matéria orgânica, produzindo ácidos voláteis e conseqüentemente reduzindo o valor do pH do meio. Então, as arqueias metanogênicas transformam os ácidos em metano, neutralizando o meio e elevando o pH. A digestão de proteínas e aminoácidos forma amônia, que tende a elevar o valor de pH. O bicarbonato é outro fator atuante sobre o pH do meio, agindo de modo a estabilizá-lo (PINTO, 1999). Já os componentes

como o CO₂ e os ácidos graxos voláteis de cadeia curta tendem a baixar o pH (SPEECE, 1996).

A capacidade tampão é muitas vezes referida como alcalinidade na digestão anaeróbia, que é o equilíbrio de dióxido de carbono e íons bicarbonato que proporciona resistência às mudanças significativas e rápidas no pH. A capacidade tampão (que é proporcional à concentração de bicarbonato) é um método mais confiável de medir o desequilíbrio do reator do que as medições diretas de pH, pois um acúmulo de ácidos graxos de cadeia curta reduzirá significativamente a capacidade de tamponamento antes que o pH diminua (WARD et al., 2008).

Durante um desequilíbrio do sistema, que pode ser causado por alterações nas características hidráulicas, uma mudança de temperatura ou a introdução de substâncias tóxicas, por exemplo, as bactérias acetogênicas irão produzir ácidos voláteis a uma taxa mais rápida do que pode ser decomposta pelas arqueias metanogênicas. Por consequência, o valor do pH cairá e a produção de metano será reduzida ou pode até mesmo cessar (PARKIN; OWEN, 1986). Portanto, é importante a manutenção da alcalinidade no reator anaeróbio devido à sua capacidade de neutralizar os ácidos voláteis formados no processo e também tamponar o meio, protegendo contra as possíveis falhas decorrente da queda do pH.

Para o desenvolvimento do processo de digestão anaeróbia em efluentes ácidos, como a vinhaça, é necessário o ajuste do pH com adição de agentes que proporcionem tamponamento do sistema na faixa ótima de pH. Se o conteúdo de um reator em operação torna-se muito ácido, uma forma de restaurar o pH é interromper sua alimentação por alguns dias, proporcionando um tempo para que as arqueias metanogênicas reduzam a concentração de ácidos voláteis no reator (GRANATO, 2003).

Uma forma de se monitorar a alcalinidade é por meio da metodologia proposta por Ripley, Boyle e Converse (1986), procedendo a titulação da amostra em dois estágios. O primeiro estágio titula até o pH 5,75, o qual fornece a alcalinidade parcial (AP), praticamente equivalente à alcalinidade à bicarbonato e o segundo estágio titula até o pH 4,3, o qual fornece a alcalinidade intermediária (AI), praticamente equivalente à alcalinidade dos ácidos voláteis.

Portanto, o controle do pH por meio do monitoramento da alcalinidade do reator é de fundamental importância para a adequada operação da digestão

anaeróbia, evitando a inibição dos microrganismos metanogênicos e, por consequência, a falha do processo.

3.3.2.3 Temperatura

A temperatura é outro fator ambiental que afeta a manutenção e o crescimento dos microrganismos, bem como a atividade metabólica dos mesmos (AMARAL et al., 2008). Além disso, afeta as taxas das reações enzimáticas, o equilíbrio de ionização (por exemplo, amônia), solubilidade de substratos, gorduras e até mesmo a biodisponibilidade de ferro (SPEECE, 1996).

Os microrganismos não são capazes de controlar sua temperatura interna e, assim, a temperatura no interior da célula é determinada pela temperatura ambiente externa. Três faixas de temperatura podem ser associadas ao crescimento dos microrganismos na maioria dos processos biológicos: a faixa psicrófila (entre 4 e 15 °C), a faixa mesófila (entre 20 e 40 °C) e a faixa termófila (entre 45 e 70 °C) (CHERNICHARO, 2007), sendo 35 °C e 55 °C as temperaturas ótimas de operação nas condições mesofílicas e termofílicas, respectivamente (WARD et al., 2008).

A faixa termofílica apresenta as maiores taxas de conversão e, assim, um menor tempo de residência do resíduo no reator. Na faixa de temperatura entre 55 e 70 °C foi constatado que a celulose e outros polímeros alcançam as maiores taxas de hidrólise. Apesar disso, a maioria dos reatores operam na faixa mesofílica, por não necessitarem de energia para o aquecimento (PINTO, 1999).

A metanogênese pode ocorrer em temperatura variando de 4 a 100 °C (SPEECE, 1996). Os reatores anaeróbios são geralmente operados em duas faixas de temperatura: mesofílica (30 a 38 °C) e termofílica (50 a 60 °C), sendo que para uma eficiente operação o mais importante é a manutenção de uma temperatura constante e uniforme dentro do reator (PARKIN; OWEN, 1986) para que não ocorra falha do sistema.

Peck et al. (1986) estudaram os efeitos dos tratamentos de choque de temperatura na estabilidade de digestores anaeróbios operados com dejetos bovinos. Para isso, seis digestores em escala de laboratório foram operados em pares e alimentados uma vez ao dia, sendo estudados os tempos de retenção de 25 e 10 dias. Os digestores foram mantidos a 35 °C antes que flutuações de temperatura fossem aplicadas. Os autores verificaram que a redução de temperatura

diariamente em aproximadamente 8 °C provocaram quedas sucessivas na produção de biogás, mas um aumento no seu conteúdo de metano (atribuído a uma elevada solubilidade do CO₂ a temperaturas mais baixas) em ambos tempos de retenção empregados.

3.4 HIDRODINÂMICA

Para estudar a viabilidade de tratamento de um determinado efluente é preciso conhecer o comportamento hidrodinâmico do reator.

Reatores de leito fixo são capazes de manter elevadas concentrações de microrganismos com elevado tempo de retenção celular, favorecendo a construção de sistemas mais compactos e de alto desempenho (OKAMOTO; POLONI; RIBEIRO, 2014). No entanto, o principal problema dessa tecnologia está relacionada ao entupimento do biorreator, que pode ocorrer quando a quantidade de biomassa é elevada, geralmente após um longo período de operação. Como resultado, parte do volume do reator pode operar como uma “zona morta” ou “zona de água estagnada”, com o fluxo de líquido deslocando por caminhos preferenciais. Tais perturbações afetam o tempo de retenção dos substratos no reator, bem como o contato entre os substratos de entrada e os microrganismos viáveis (ESCUDIÉ et al., 2005).

Em termos de modelagem, os reatores de leito fixo são sistemas complexos, principalmente pelo caráter difusivo do fluxo que os atravessa e pelos processos de transformação e remoção de poluentes (MÉNDEZ-ROMERO et al., 2011). Portanto, é fundamental descrever o comportamento hidrodinâmico deste tipo de reator para determinar os parâmetros de projeto, como por exemplo o tempo de residência. O tempo de residência nestes biorreatores afeta fortemente seu desempenho devido às taxas de adesão e desprendimento do biofilme e resistência à transferência de massa líquido-biofilme (BERNARDEZ; ANDRADE LIMA; ALMEIDA, 2008).

O regime do fluxo de escoamento em reatores é obtido a partir da distribuição do tempo de residência (DTR). A partir das curvas de DTR é possível determinar os parâmetros hidrodinâmicos e identificar anomalias no escoamento, tais como curtos-circuitos hidráulicos, caminhos preferenciais e zonas mortas, que podem prejudicar a eficiência dos reatores devido à diminuição do volume útil e do tempo de detenção hidráulica (CARVALHO et al., 2008).

Essas curvas são obtidas por meio da técnica de estímulo-resposta pela injeção de um composto inerte (traçador) na corrente de entrada do reator em determinado instante de tempo ($t = 0$) e pela medida de sua concentração na corrente de saída em função do tempo (OKIYAMA, 2014).

Dois métodos de injeção de traçador são comumente utilizados: injeção tipo pulso ou tipo degrau. A injeção tipo pulso ocorre quando uma quantidade de traçador é injetada repentinamente em curto espaço de tempo na corrente de alimentação do reator. A concentração do traçador na corrente efluente é medida ao longo do tempo, obtendo-se a curva-resposta desejada para o ensaio hidrodinâmico. O tempo para introdução do traçador deve ser desprezível em relação ao tempo de detenção hidráulica esperado para o reator e a dispersão do traçador deve ser mínima do ponto da injeção até a entrada do reator (LEVENSPIEL, 2000). A injeção tipo degrau consiste na introdução de corrente de solução-traçador na alimentação do reator, a qual é mantida durante todo o experimento. A concentração de traçador na corrente efluente do reator (curva-resposta) será, conseqüentemente, sempre crescente até que se atinja a concentração aplicada. A vantagem é que a concentração do traçador na entrada do reator não precisa ser conhecida, mas há maior gasto de material utilizado como traçador e maior dificuldade no tratamento dos dados (OKIYAMA, 2014).

A técnica de estímulo-resposta é comumente usada para estudar a mistura líquida de fluxo não ideal. Existem dois modelos de reatores que são considerados os extremos da idealidade: o reator de mistura completa em série (*Continuous Stirred Tank Reactor*, CSTR) e o reator com escoamento pistonado (*Plug Flow Reactor*, PFR). Segundo Levenspiel (2000), no reator de mistura completa, o conteúdo está bem agitado e a concentração uniformemente distribuída. Assim, a corrente de saída deste reator tem a mesma composição que o fluido no interior do reator. Já no reator com escoamento pistonado, também denominado de reator tubular ideal, não há mistura ou difusão ao longo do caminho de escoamento (direção radial) e o tempo de detenção hidráulica deve ser o mesmo para todos os elementos de fluido.

A caracterização hidrodinâmica de um reator é realizada aplicando modelos que representem os desvios da idealidade, os quais são obtidos a partir de informações da curva DTR. Os modelos de dispersão longitudinal e o tanque de mistura completa em série são simples, uniparamétricos e bem difundidos, e podem

ser aplicados para escoamento turbulento em tubos, escoamento laminar em tubos muito longos, escoamento em leitos empacotados, entre outros (LEVENSPIEL, 2000). Simplificadamente, o modelo de dispersão longitudinal baseia-se no reator com escoamento pistonado, sendo que quanto maior for a dispersão, mais o modelo se afasta da idealidade. Já o modelo de tanques em série simula o comportamento do reator avaliado pelo número de reatores de mistura completa (ideais) em série. Essas características podem ser verificadas pelos parâmetros D (ou $D/u.L$) para os modelos de pequena e grande dispersão ou pelo número (N) de reatores de mistura completa em série para o modelo N-CSTR (CARVALHO et al., 2008).

Conhecendo-se o comportamento do fluxo de escoamento do reator, obtido por meios das curvas de distribuição do tempo de residência dos ensaios hidrodinâmicos, pode-se aplicar modelos matemáticos (como por exemplo o ADM1) para realizar a caracterização cinética do reator.

3.5 MODELAGEM NO ADM1

Modelagem matemática é utilizada em tratamentos de efluentes como forma de compreender o processo, além de simular e otimizar o comportamento do sistema. O modelo matemático mais utilizado em processos de digestão anaeróbia é o ADM1 (*Anaerobic Digestion Model Number 1*), proposto pelo grupo de pesquisadores da *Internacional Water Association* (IWA). Segundo Carvalho et al. (2008), uma das etapas necessárias para uso desse modelo é o conhecimento detalhado do comportamento hidrodinâmico.

O ADM1 é um dos mais sofisticados e complexos modelos, o qual descreve a estequiometria e a cinética das reações ocorridas nos processos anaeróbios, envolvendo 19 processos bioquímicos e dois tipos de processos físico-químicos. Dentre as vantagens deste modelo, destaca-se o benefício de ter uma base comum de modelagem de digestão anaeróbia, o que possibilita obter resultados mais comparáveis e compatíveis, além da aplicação do modelo para projetar, operar e otimizar plantas em grande escala (BATSTONE et al., 2002).

O modelo inclui várias etapas que descrevem processos bioquímicos e físico-químicos da digestão anaeróbia. As etapas bioquímicas incluem a desintegração de partículas homogêneas a carboidratos, proteínas e lipídios; hidrólise extracelular destes substratos particulados para açúcares, aminoácidos e ácidos graxos de

cadeia longa (AGCL), respectivamente; acidogênese a partir de açúcares e aminoácidos para ácidos graxos voláteis e hidrogênio; acetogênese de ácidos graxos de cadeia longa e ácidos graxos voláteis (AGV) para acetato; e as etapas separadas da metanogênese do acetato e hidrogênio/CO₂. As equações físico-químicas descrevem a associação e dissociação de íons e a transferência entre gás-líquido (BATSTONE et al., 2002).

Os processos de degradação biológica são descritos usando a cinética de *Monod*, enquanto os processos extracelulares (desintegração e hidrólise) e o decaimento da biomassa são descritos usando cinética de primeira ordem (BARRERA et al., 2015).

No modelo, o substrato é primeiramente caracterizado em componentes solúveis (S_i) e particulados (X_i). A fração solúvel é fracionada em açúcares (monossacarídeos), aminoácidos, ácidos graxos de cadeia longa e ácidos orgânicos voláteis (acetato, propionato, butirato, valerato) e inertes. Os particulados são fracionados em proteína, carboidratos e inertes (ELAIUY, 2016).

A unidade base do modelo é kgDQO.m⁻³ utilizado para todos os componentes que podem ser descritos em termos de DQO. Carbono inorgânico (HCO₃⁻ e CO₂) e nitrogênio (NH₄⁺ e NH₃) são descritos em base molar, sendo a unidade respectivamente em kmolC.m⁻³ e kmolN.m⁻³ (BATSTONE et al., 2002).

Nos próximos itens serão descritos com mais detalhe os processos bioquímicos e físico-químicos do modelo ADM1.

3.5.1 Processos bioquímicos

A primeira consideração importante é definir o substrato como sendo a fração de entrada de DQO anaerobiamente biodegradável, visto que há uma fração não biodegradável. Os processos bioquímicos são o centro do modelo anaeróbio, no entanto a influência das reações físico-químicas também devem ser consideradas. O modelo inclui as três etapas biológicas intracelulares, ou seja, a acidogênese ou fermentação, acetogênese ou oxidação anaeróbia de AGV e AGCL e metanogênese, bem como uma etapa de desintegração extracelular (parcialmente não biológico) e uma etapa de hidrólise extracelular (BATSTONE et al., 2002). Essas etapas são apresentadas na Figura 4.

A primeira etapa de modelagem no ADM1 é a desintegração (ρ_1), representada na equação 3.1. Depois foram incluídos no modelo 3 passos de hidrólise enzimática paralelos, para carboidratos (ρ_2), para proteínas (ρ_3) e para lipídios (ρ_4), equações 3.2 a 3.4.

$$\rho_1 = k_{dis} \cdot X_c \quad (3.1)$$

$$\rho_2 = k_{hyd,ch} \cdot X_{ch} \quad (3.2)$$

$$\rho_3 = k_{hyd,pr} \cdot X_{pr} \quad (3.3)$$

$$\rho_4 = k_{hyd,li} \cdot X_{li} \quad (3.4)$$

em que ρ_i representa o consumo de substratos, k_i a constante de decaimento endógena do microrganismo consumidor do substrato i e X_i a concentração de biomassa. Todas as equações são dadas em $\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

A próxima etapa é a acidogênese, que ocorre a partir de monossacarídeos e aminoácidos formando produtos mais simples. Para a acidogênese de açúcares, a glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) foi adotada como monômero base no ADM1. A partir da glicose muitos produtos podem ser produzidos, sendo que no modelo foram inclusos somente a produção de acetato, propionato e butirato (BATSTONE et al., 2002a). A equação 3.5 descreve o consumo de monossacarídeos.

$$\rho_5 = k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_5 \quad (3.5)$$

em que ρ_5 representa o consumo de açúcar, $k_{m,su}$ a velocidade máxima de consumo de açúcar, S_{su} a concentração de açúcar, $K_{S,su}$ a concentração de substrato correspondente a metade da velocidade máxima, X_{su} a concentração de biomassa e I_5 o fator de inibição.

O decaimento da biomassa ao longo do tempo é dado pela cinética de primeira ordem, apresentado na equação 3.6.

$$\rho_{13} = k_{dec,Xsu} \cdot X_{su} \quad (3.6)$$

em que ρ_{13} representa a velocidade de consumo de biomassa, $k_{dec,X_{SU}}$ a constante de morte celular da biomassa consumidora de açúcares e X_{SU} a biomassa consumidora de açúcares.

De forma análoga ao consumo de monossacarídeos, a cinética de aminoácidos é representada por:

$$\rho_6 = k_{m,aa} \cdot \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} \cdot X_{aa} \cdot I_6 \quad (3.7)$$

em que ρ_6 representa o consumo de aminoácido, $k_{m,aa}$ a velocidade máxima de consumo de aminoácido, S_{aa} a concentração de aminoácidos, $K_{S,aa}$ a concentração de substrato correspondente a metade da velocidade máxima, X_{aa} a concentração de biomassa e I_6 o fator de inibição.

Como na equação 3.6, a biomassa também decai ao longo do tempo e a velocidade é dada por:

$$\rho_{14} = k_{dec,X_{aa}} \cdot X_{aa} \quad (3.8)$$

em que ρ_{14} representa a velocidade de consumo de biomassa, $k_{dec,X_{aa}}$ a constante de morte celular da biomassa consumidora de aminoácidos e X_{aa} a biomassa consumidora de aminoácidos.

A acetogênese é a etapa de degradação de ácidos orgânicos de cadeias maiores (como propionato, butirato e valerato, entre outros) a acetato, H_2 e CO_2 . É importante o sintrofismo que ocorre entre as bactérias acetogênicas (produtoras de hidrogênio) e as arqueias metanogênicas hidrogenotróficas (consumidoras de hidrogênio) para o sucesso do processo anaeróbio.

Foram incluídos no ADM1, três grupos bacterianos para a acetogênese, um para propionato, outro para butirato e valerato (denominado *c4*), e outro para ácidos graxos (do inglês *fatty acids*) com mais de 5 carbonos (BATSTONE et al., 2002a). A cinética de consumo desses ácidos nas reações acetogênicas são dadas pelas equações 3.9 a 3.12.

$$\rho_7 = k_{m,fa} \cdot \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} \cdot X_{fa} \cdot I_7 \quad (3.9)$$

$$\rho_8 = k_{m,c4} \cdot \frac{S_{va}}{K_{S,c4} + S_{va}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{S_{va}}{S_{bu} + S_{va} + 1e^{-6}} \cdot I_8 \quad (3.10)$$

$$\rho_9 = k_{m,c4} \cdot \frac{S_{bu}}{K_{S,c4} + S_{bu}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{S_{bu}}{S_{va} + S_{bu} + 1e^{-6}} \cdot I_9 \quad (3.11)$$

$$\rho_{10} = k_{m,pro} \cdot \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} \cdot X_{pro} \cdot I_{10} \quad (3.12)$$

As velocidades de decaimento da biomassa consumidora de propionato, butirato e valerato, e ácidos graxos são dadas pelas equações 3.13 a 3.15.

$$\rho_{15} = k_{dec,Xfa} \cdot X_{fa} \quad (3.13)$$

$$\rho_{16} = k_{dec,Xc4} \cdot X_{c4} \quad (3.14)$$

$$\rho_{17} = k_{dec,Xpro} \cdot X_{pro} \quad (3.15)$$

Em relação à metanogênese hidrogenotrófica, a cinética de consumo de hidrogênio e a velocidade de decaimento de biomassa consumidora de hidrogênio são representadas pelas equações seguintes:

$$\rho_{12} = k_{m,h2} \cdot \frac{S_{h2}}{K_{S,h2} + S_{h2}} \cdot X_{h2} \cdot I_{12} \quad (3.16)$$

$$\rho_{19} = k_{dec,Xh2} \cdot X_{h2} \quad (3.17)$$

As metanogênicas acetoclásticas convertem o acetato produzido em CH₄ e CO₂. A cinética de consumo de acetato e a velocidade de decaimento da biomassa consumidora de acetato (arqueias metanogênicas acetoclásticas) são dadas pelas equações 3.18 e 3.19.

$$\rho_{11} = k_{m,ac} \cdot \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} \cdot X_{ac} \cdot I_{11} \quad (3.18)$$

$$\rho_{18} = k_{dec,Xac} \cdot X_{ac} \quad (3.19)$$

As inibições (I_5 a I_{12}) apresentadas nas equações anteriores de cinética são calculadas pelas expressões 3.20 a 3.25.

$$I_{5,6} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim} \quad (3.20)$$

$$I_7 = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{h2,fa} \quad (3.21)$$

$$I_{8,9} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{h2,c4} \quad (3.22)$$

$$I_{10} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{h2,pro} \quad (3.23)$$

$$I_{11} = I_{pH,aa} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{nh3} \quad (3.24)$$

$$I_{12} = I_{pH,h2} \cdot I_{IN,lim} \quad (3.25)$$

Maiores detalhes sobre os processos inibitórios e as respectivas equações podem ser encontrados em Batstone et al. (2002a).

3.5.2 Processos físico-químicos

Representado por reações que não são mediadas por microrganismos e normalmente ocorrem em sistemas anaeróbios, tais como:

- a) Reações líquido-líquido, ou seja, associação e dissociação iônica;
- b) trocas gás-líquido (transferências gasosas);
- c) transformações líquido-sólido, isto é, precipitação e solubilização de íons.

Os processos físico-químicos também são importantes na modelagem da digestão anaeróbia, uma vez que estão interligados aos processos bioquímicos. Além disso, os processos físico-químicos permitem expressar fatores de inibição biológica, tais como pH, concentração de ácidos e bases livres e concentração de gás dissolvido. Estes processos ainda facilitam a determinação do fluxo de gás e da alcalinidade a bicarbonato, permitindo controlar com mais rigor o pH e consequentemente reduzir os custos operacionais com a adição de menores quantidades de ácido ou base para corrigi-lo (BATSTONE et al., 2002).

Na fase líquida ocorre a dissociação de compostos em frações não ionizadas e ionizadas, dependendo do pH do meio, conforme apresentado na equação 3.26. Os compostos em solução de interesse no processo anaeróbio são o bicarbonato (HCO_3^-), amônia livre (NH_3), íon sulfeto (HS^-) e os sais de ácidos fracos acetato, propionato e butirato.

$$pH = pKa + \log \frac{X^-}{HX} \quad (3.26)$$

em que X^- representa a fração ionizada e HX a fração não ionizada.

As equações de equilíbrio ácido-base podem ser implementadas no ADM1 na forma de equações algébricas ou equações diferenciais. Em ambos os casos, o modelo adota como base para estas equações o balanceamento de íons (BATSTONE et al., 2002a).

Em relação à transferência gás-líquido, três principais gases são considerados importantes produtos do processo anaeróbio: hidrogênio (H_2), metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), sendo que os dois primeiros apresentam baixa solubilidade na fase líquida (BATSTONE et al., 2002a).

O sulfeto (H_2S) é outro gás importante produzido em processos anaeróbios, especialmente quando o efluente é a vinhaça. No entanto, o processo de redução do sulfato à sulfeto só foi incorporado ao ADM1 por Barrera et al. (2015).

As equações abaixo descrevem a transferência de massa específica para os gases H_2 , CH_4 e CO_2 , respectivamente.

$$\rho_{T,8} = k_{La} (S_{h2} - 16K_{HH,h2}p_{gas,h2}) \quad (3.27)$$

$$\rho_{T,9} = k_{La} (S_{ch4} - 64K_{HH,ch4}p_{gas,ch4}) \quad (3.28)$$

$$\rho_{T,10} = k_{La} (S_{co2} - K_{HH,co2}p_{gas,co2}) \quad (3.29)$$

Nestas equações, a constante da Lei de Henry foi corrigida por um fator de 16 e 64, para o hidrogênio e o metano, respectivamente, para transformar a base molar em base de DQO.

As transformações líquido-sólido não foram incluídas no ADM1 devido às dificuldades de implementação (BATSTONE et al., 2002).

3.6 REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO PARA TRATAMENTO DA VINHAÇA

O reator de leito fixo também conhecido como filtro anaeróbio possui um meio suporte estacionário que permite a imobilização da biomassa a partir da adesão dos microrganismos e da retenção de lodo nos interstícios. O meio suporte é acomodado aleatoriamente no reator, fato que dá origem ao termo “leito empacotado”. Diversos materiais podem ser utilizados como meio suporte, entre eles a espuma de

poliuretano. O funcionamento do reator de leito fixo compreende a entrada da água residuária na parte superior ou inferior do tanque (fluxo descendente ou fluxo ascendente, respectivamente), a passagem do efluente pelo meio suporte, no qual ocorrerão as reações de degradação da matéria orgânica e produção de biogás, e a posterior recuperação deste na parte superior do reator. Nos reatores de fluxo ascendente, que apresentam maior uniformidade, o efluente é recolhido na parte superior do tanque (FUESS, 2017).

O emprego de reator anaeróbio de leito empacotado (*Anaerobic Packed-Bed Reactor*, APBR) para o tratamento e aproveitamento energético da vinhaça tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores.

Ferraz Júnior (2013) avaliou a aplicação da digestão anaeróbia da vinhaça em sistema combinado acidogênico e metanogênico. Inicialmente, avaliou-se a influência de materiais suportes na produção de hidrogênio utilizando reatores de leito empacotado (APBR) operados em condição mesofílica (25 °C). O autor verificou que a baixa relação C/N da vinhaça associada à presença de microrganismos anóxicos afetou os reatores APBR com diferentes materiais suportes, levando-os à falência. Na etapa seguinte, adotou-se a operação do reator APBR acidogênico em condição termofílica (55 °C) e, em paralelo, foram operados dois reatores metanogênicos do tipo manta de lodo (UASB), compondo um sistema único (UASB) e um sistema combinado (APBR/UASB). Os resultados mostraram que a produção de energia no sistema combinado foi 25,7% superior ao observado no sistema único, apresentando também eficiência de remoção de matéria orgânica superior no sistema combinado.

Fuess (2017) aplicou a digestão anaeróbia no tratamento da vinhaça com o objetivo de converter a matéria orgânica em hidrogênio e metano. Para isso utilizou sistemas em duas fases em escala de bancada, acidogênico e metanogênico, termofílicos (55 °C). Os resultados obtidos pelo autor mostraram que o reator APBR acidogênico manteve produções contínuas de hidrogênio em longo prazo, sendo essencial a aplicação de estratégias operacionais, principalmente o controle do pH e da concentração de biomassa no reator. Na fase metanogênica foram utilizados dois reatores diferentes, UASB e um reator de leito fixo estruturado, sendo que o sistema com células aderidas apresentou desempenho superior, incluindo aspectos da estabilidade operacional, remoção de matéria orgânica e produção de metano. Destaca-se a importância da alcalinização dos sistemas para melhorar o

desempenho econômico-ambiental da biodigestão. O autor concluiu que em relação à avaliação tecnológica da biodigestão, demonstrou-se a viabilidade econômica do escalonamento dos sistemas anaeróbios com separação de fases para o tratamento da vinhaça.

Peruzzo (2017) estudou a influência de sulfetos na produção de metano obtido da degradação de vinhaça. Para isso, avaliou diferentes concentrações de sulfetos em dois valores de pH (7,0 e 7,5) a fim de verificar a inibição da atividade metanogênica específica (AME). Os ensaios ocorreram em batelada em condições mesofílicas. As concentrações de 50, 75 e 100 mgS²⁻.L⁻¹ promoveram o maior incremento de redução da AME nos dois valores de pH avaliados, sendo que em pH 7,5 as reduções foram maiores. A inibição por sulfetos também implicou no decaimento acentuado de remoção de carga orgânica.

Silva et al. (2002) testaram a viabilidade de remoção de sulfato a partir de águas residuárias ricas em sulfato, usando reator APBR em escala piloto operado em temperatura ambiente. O biorreator com volume de 94,2 L foi instalado em uma indústria química que produz peróxidos orgânicos, que geram efluentes com concentrações de sulfato variando de 12.000 a 35.000 mgSO₄²⁻.L⁻¹. O reator foi preenchido com cubos de espuma de poliuretano, operando inicialmente em regime descontínuo. A eficiência da redução de sulfato e eficiência de remoção de DQO foram avaliadas em função da relação DQO/SO₄²⁻ nos cinco testes realizados. Os autores utilizaram etanol como doador de elétrons e avaliaram o efeito dessa adição suplementar sobre o crescimento das bactérias redutoras de sulfato. O reator também foi alimentado em regime semicontínuo com água residuária bruta com altas concentrações de sulfato. Os autores concluíram que o reator APBR operando sob regime descontínuo e semicontínuo atingiu a máxima eficiência de redução de sulfato de 97%. Também relataram que a adição de etanol estimulou as BRS, que predominaram sobre os microrganismos produtores de metano, mesmo em elevadas relações DQO/SO₄²⁻. Outro ponto destacado refere-se ao pH dentro do reator, o qual permaneceu entre 7,9 e 9,2, resultando na prevalência de íons HS⁻. Não foi observado efeito tóxico sobre as BRS, no entanto, os microrganismos produtores de metano podem ter sido inibidos pela presença de altas concentrações de HS⁻.

Apesar do avanço das pesquisas sobre a digestão anaeróbia da vinhaça é necessário prosseguir com estudos para melhor compreender os fatores que interferem no processo como, por exemplo, a concentração de sulfato.

Callado, Damianovic e Foresti (2017), em estudo sobre a remoção simultânea de matéria orgânica e sulfato em reator anaeróbio em escala de bancada, afirmam que existem diversas pesquisas nessa área, mas que os resultados apresentados na literatura são divergentes. Essa divergência pode ser resultado da influência dos fatores: razão DQO/SO₄²⁻, fonte de carbono utilizada, condições operacionais (concentração de sulfeto, temperatura, pH, entre outros), inóculo, cinética de crescimento dos organismos, entre outros.

A complexidade do processo de digestão anaeróbia da vinhaça apresentado na revisão, aliado à proposta de operar um reator em escala piloto tornam o presente trabalho desafiador. Assim, este estudo pretende contribuir com as pesquisas sobre o tratamento anaeróbio da vinhaça e, para isso, tem como objetivos: monitorar a operação do reator APBR, avaliar a cinética de degradação de matéria orgânica, redução de sulfato e produção de metano e, por fim, avaliar a aplicação do modelo ADM1 aos dados experimentais.

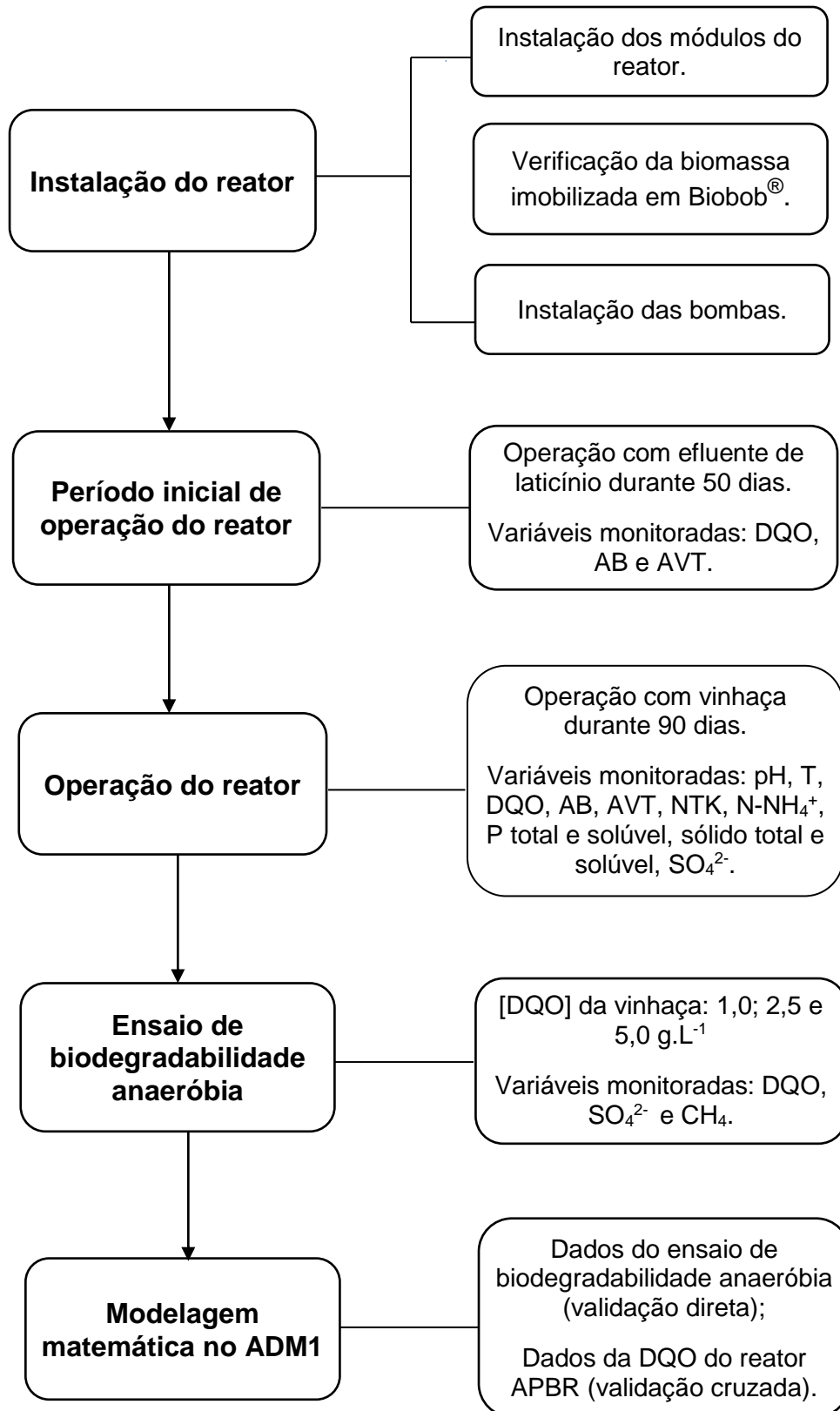
4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 DESENHO EXPERIMENTAL

A Figura 5 apresenta o fluxograma do experimento. A primeira etapa foi a instalação do reator anaeróbio de leito fixo empacotado, em escala piloto, na Estação Experimental de Tratamento de Efluentes do laticínio escola da Prefeitura do *campus* Fernando Costa - USP Pirassununga, que ocorreu entre o final do mês de janeiro e início do mês de fevereiro de 2017.

Inicialmente, o reator foi operado com efluente de laticínio por um período de 50 dias, e depois com vinhaça durante 90 dias. Após finalizar a operação do reator com vinhaça, realizou-se ensaio de biodegradabilidade anaeróbia, monitorando-se a produção cumulativa de metano, a remoção de matéria orgânica e a redução biológica de sulfato. Por fim, realizou-se a modelagem matemática empregando o modelo ADM1. Maiores detalhes dessas etapas serão descritos nos próximos itens.

Figura 5 - Fluxograma das etapas do experimento.



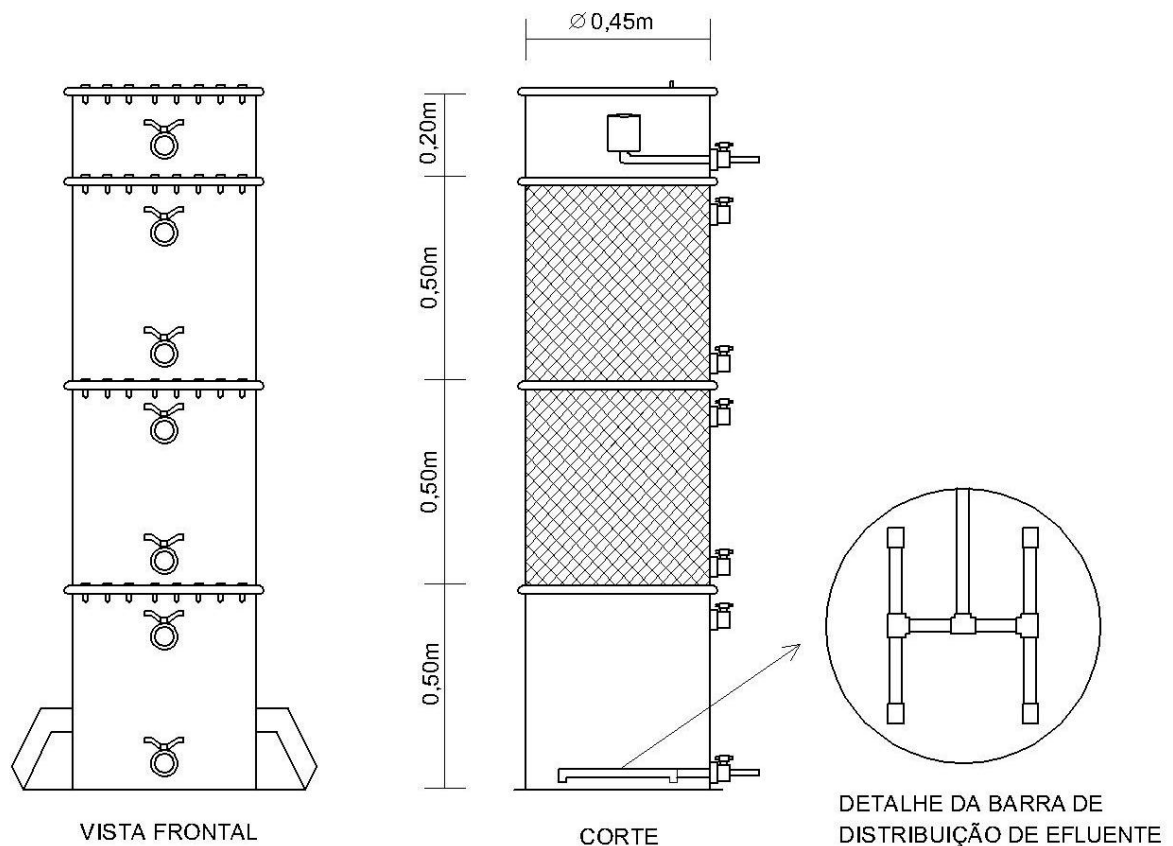
Fonte: Da autora.

4.2 REATOR ANAERÓBIO

O reator anaeróbio de leito fixo empacotado (*Anaerobic Packed-Bed Reactor, APBR*) foi confeccionado em fibra de vidro com volume útil de 194,5 L, composto de um módulo com biomassa suspensa (volume de 80,5 L), seguido por dois módulos com biomassa imobilizada, cada um com 0,50 m de altura e 0,45 m de diâmetro (volume útil de 48,0 L cada) e uma câmara de coleta de efluente (volume de 18,0 L). O reator APBR, em escala piloto, operou em regime contínuo e fluxo ascendente, utilizando-se bomba tipo diafragma ProMinent®, modelo gamma/ L para a alimentação.

A Figura 6 apresenta o desenho esquemático do reator em corte e em vista frontal.

Figura 6 - Desenho esquemático do reator anaeróbio de leito fixo empacotado utilizado no experimento.



Fonte: Da autora.

O reator foi operado em temperatura ambiente (média de $22,8 \pm 3,8$ °C), com vazão de alimentação de $8,1 \text{ L.h}^{-1}$ e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24 horas. A Figura 7 ilustra o reator APBR instalado e em operação.

Figura 7 - Reator anaeróbio de leito fixo empacotado em operação.



Fonte: Da autora.

4.3 INÓCULO

A biomassa foi imobilizada no ano de 2012, quando Lima (2014) operou um biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo, em regime contínuo, no tratamento de água residuária de laticínio. Após finalizar o trabalho, o biorreator foi desativado, mantendo-se os módulos anaeróbios (os mesmos utilizados no presente trabalho) com lodo. Ao invés de reinocular o reator, a estratégia adotada foi

alimentá-lo com efluente de laticínio em concentrações crescentes de matéria orgânica com o intuito de reativar a atividade da biomassa.

A Figura 8 ilustra a biomassa immobilizada em suporte de poliéster preenchido com espuma de poliuretano, Biobob[®], antes do reator ser alimentado com água residuária de laticínio.

Figura 8 - Biomassa immobilizada em Biobob[®] dentro do reator.



Fonte: Imagens da autora.

4.4 ÁGUA RESIDUÁRIA

O efluente utilizado na partida do reator foi proveniente do laticínio escola da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA-USP), onde produzia-se iogurte, queijo fresco, muçarela, sorvete e leite pasteurizado, e o efluente gerado constituía-se principalmente por soro de queijo (LIMA, 2014).

Antes de ser bombeado ao reator, o efluente passava por um sistema de tratamento preliminar constituído de caixa de separação de água e óleo, tanque de equalização e tanque de ajuste de pH. A correção de pH, para valores próximos a 7,0, era feita aplicando-se cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Além disso, quando necessário, realizavam-se diluições do efluente com água para controle da carga de matéria orgânica aplicada ao reator.

A vazão de alimentação do reator foi de $8,1 \text{ L.h}^{-1}$, o tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24 h e a carga orgânica volumétrica (COV) aplicada variou de

0,9 a 2,6 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, calculada com base no volume útil do reator. Nesta etapa foram monitoradas as variáveis DQO, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais com uma frequência de amostragem de 3 vezes por semana.

Na segunda etapa de operação do reator, utilizou-se água residuária proveniente de indústria sucroalcooleira. As amostras de vinhaça foram coletadas durante os meses de maio a julho de 2017 na Usina Baldin Bioenergia S/A, situada no município de Pirassununga/SP e transportadas até a FZEA-USP. A coleta de vinhaça ocorria uma vez por semana em volume suficiente para abastecer o reator por esse período. A vinhaça apresentava valor de DQO em torno de 28,2 g.L⁻¹ e pH de 4,3. O efluente era armazenado em um tanque, onde ocorria o ajuste de pH e a sua diluição em água e, então, era bombeado ao reator.

A estratégia de diluir a vinhaça tinha o objetivo de aplicar valores crescentes de carga orgânica volumétrica no reator, iniciando com 5,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ até a vinhaça bruta.

A vazão e o TDH aplicados na partida foram mantidos. A COV aplicada durante a primeira semana de monitoramento do reator com vinhaça foi em torno de 2,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ para aclimatação da biomassa ao novo substrato. Posteriormente, aumentou-se para 5,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Dessa forma, a COV aplicada variou de 1,9 a 5,9 kgDQO.m⁻³.d⁻¹.

As variáveis monitoradas durante a operação com vinhaça foram: pH, temperatura, DQO, AB, AVT, NTK e N-NH₄⁺, fósforo total e solúvel, série de sólidos e, no último mês de monitoramento, avaliou-se também a concentração de sulfato. A frequência de amostragem foi de 2 vezes por semana.

O período total de operação do reator, incluindo a partida com efluente de laticínio (50 dias) e o monitoramento com vinhaça (90 dias), foi de 140 dias.

4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

O reator foi monitorado por meio de análises físico-químicas, afluente e efluente, realizadas no Laboratório de Biotecnologia Ambiental (FZEA-USP).

As análises de pH, DQO, nitrogênio total *Kjeldahl* (NTK), nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺), fósforo total (P_{Total}), fósforo solúvel (P_{Solúvel}), sulfato (SO₄²⁻), sólidos (totais - ST, totais fixos - STF e totais voláteis - STV), sólidos em suspensão (totais - SST,

fixos - SSF e voláteis - SSV) foram realizadas conforme os métodos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005).

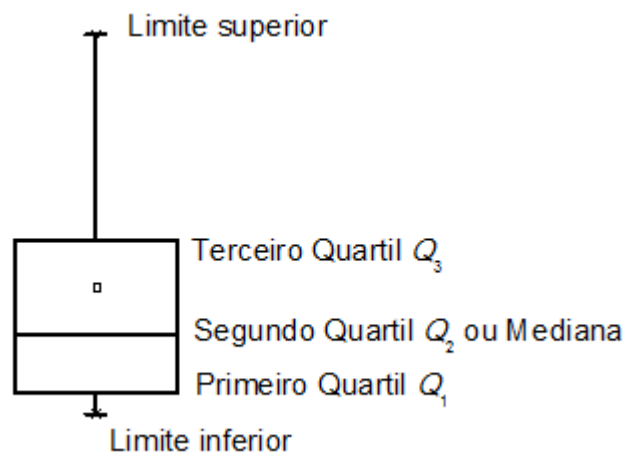
As análises de alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais foram executadas de acordo com as metodologias propostas por Ripley, Boyle e Converse (1986) e por Dillalo e Albertson (1961), respectivamente.

4.6 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Utilizou-se a ferramenta *boxplot* para gerar gráficos sobre o comportamento dos dados obtidos durante o período operacional do reator.

O *boxplot* (gráfico de caixa) é utilizado para avaliar a distribuição empírica dos dados. É formado por uma caixa que vai desde o primeiro quartil até o terceiro quartil e nela traça-se uma linha na posição da mediana e um pequeno quadrado representando o valor médio. Também são representados por asteriscos os valores discrepantes (*outliers*) mínimo e máximo. A Figura 9 ilustra um *boxplot*.

Figura 9 - Formato de um *boxplot*.



Fonte: Da autora.

O *boxplot* também pode ser utilizado para uma comparação visual entre dois ou mais grupos. Um ponto importante é a diferença entre os quartis ($Q_3 - Q_1$) que é uma medida da variabilidade dos dados.

Para a organização dos dados coletados e a confecção dos gráficos foram utilizados os programas Microsoft Excel e *software* estatístico OriginPro 8.

4.7 ENSAIO DE BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA

A biodegradabilidade anaeróbia da vinhaça foi avaliada baseando-se no teste de *Biochemical Methane Potential* (BMP), metodologia proposta por Owen et al. (1978) e padronizada em Holliger et al. (2016). O objetivo do ensaio foi avaliar a biodegradabilidade anaeróbia por meio do monitoramento da produção cumulativa de metano, da degradação de matéria orgânica e da redução biológica do sulfato.

O inóculo utilizado no ensaio foi proveniente de um módulo com biomassa imobilizada do reator APBR (módulo mais próximo à câmara de coleta do efluente). Após desativar o reator operado com vinhaça, removeu-se o lodo que estava aderido na parte externa do Biobob® para utilização no ensaio de biodegradabilidade. A concentração inicial da biomassa, caracterizada quanto à concentração de sólidos suspensos, foi de 10,0 gSSV.L⁻¹.

O substrato utilizado foi vinhaça de indústria sucroalcooleira. A vinhaça foi caracterizada quanto à concentração de matéria orgânica e sulfato, apresentando 28,2 gDQO.L⁻¹ e 4,3 gSO₄²⁻.L⁻¹. Para o ensaio de biodegradabilidade, foram estudadas 3 diferentes concentrações de substrato: C₁ = 1,0 gDQO.L⁻¹, C₂ = 2,5 gDQO.L⁻¹ e C₃ = 5,0 gDQO.L⁻¹.

Solução de nutrientes foi adicionada aos frascos de reação para otimizar a atividade dos microrganismos anaeróbios. O meio basal foi preparado conforme descrito por Angelidaki et al. (2009), o qual permite manter o pH neutro no início do ensaio.

Foram preparados 3 frascos de controle negativo, que se refere ao inóculo em meio basal sem vinhaça, sendo o metano produzido pelos controles negativos subtraído do metano produzido nos ensaios com substrato.

De forma semelhante foram preparados 3 frascos de controle positivo, ou seja, inóculo em meio basal com acetato como um doador de elétrons prontamente biodegradável. Os controles positivos foram preparados conforme descrito em Hobbs et al. (2018), diluindo-se 0,75 g de acetato em 100 mL de água destilada. Os controles positivos foram feitos para garantir que o inóculo estava ativo na metanogênese, avaliado pela conversão de DQO para CH₄.

4.7.1 Montagem do ensaio experimental

Frascos reatores com volume de 120 mL foram utilizados para o ensaio. Inicialmente, foram adicionados 20 g de inóculo e os frascos foram fechados com rolha de borracha. Realizou-se a purga do oxigênio no *headspace* dos frascos com nitrogênio gasoso durante 3 minutos, a fim de manter as condições anaeróbias. Os frascos foram, posteriormente, lacrados e incubados a uma temperatura de 37 °C sob agitação de 100 rpm em uma incubadora *shaker*. A incubação durou 7 dias até a produção de biogás cessar. Esse processo foi realizado para eliminar a produção de metano de origem endógena e, por isso, o inóculo foi “desgaseificado”, isto é, pré-incubado a fim de esgotar o material orgânico residual biodegradável presente. Após esse período, o biogás produzido foi descartado e iniciou-se a montagem do ensaio.

A Figura 10 mostra os frascos preenchidos com inóculo pronto para serem desgaseificados.

Figura 10 - Frascos com inóculo para desgaseificação.



Fonte: Da autora.

O ensaio foi realizado em triplicata adicionando-se ao inóculo já desgaseificado, 20 mL de meio basal e 20 mL de substrato nas concentrações estudadas (1,0; 2,5 e 5,0 gDQO.L⁻¹). Além disso, foram realizadas triplicatas dos

controles negativo e positivo. Após fechar os frascos, fluxionar N₂ gasoso por 3 minutos e lacrar, os mesmos retornaram à incubadora. A Figura 11 ilustra a montagem do ensaio de biodegradabilidade.

Figura 11 - Parte do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia antes de serem incubados.



Fonte: Da autora.

A produção de biogás foi medida pelo método manométrico, determinando-se a variação da pressão com uso de transdutor Datalogger GN200, o qual alcançava uma pressão máxima de 14 psi. Já a concentração de metano foi medida em cromatógrafo Shimadzu GC-2014, utilizando hélio como gás de arraste a uma vazão de 10 mL.min⁻¹. As temperaturas do injetor SPL, do detector por ionização de chama (FID) e da coluna Restek microempacotada foram de 100, 150 e 40 °C, respectivamente. Realizava-se a purga do biogás dos frascos monitorados, a cada medição da concentração de metano. Para a conversão da concentração de metano em massa de DQO considerou-se que 1 mol de CH₄ equivale a 64g de DQO.

Para avaliar a degradação da matéria orgânica e redução do sulfato, triplicatas de cada condição foram retiradas da incubadora para análise em intervalos de tempo até finalizar o ensaio, o qual durou 22 dias.

4.8 CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA

O ensaio hidrodinâmico foi realizado no trabalho de Okamoto, Poloni e Ribeiro (2014), no qual avaliaram o comportamento hidrodinâmico de um reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo operado com fluxo contínuo em escala piloto.

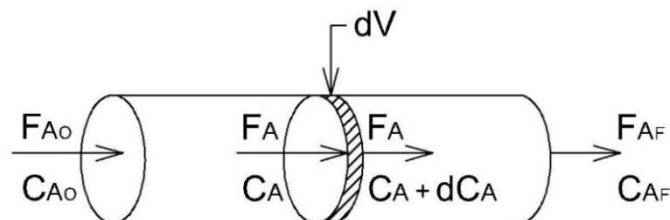
Os autores utilizaram a técnica de estímulo-resposta com injeção do tipo degrau, utilizando sal como traçador, e vazão de alimentação de $125 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram obtidos dados de condutividade e analisou-se as curvas de distribuição do tempo de residência (DTR). A partir dos dados experimentais, foram empregados modelos de pequena dispersão, grande dispersão e de reatores de mistura completa em série (N-CSTR's) para modelar a hidrodinâmica do reator.

Cabe mencionar que os módulos anaeróbios do reator utilizado pelos autores são os mesmos do reator APBR e, portanto, os resultados obtidos podem ser extrapolados para o presente estudo. Dessa forma, conhecendo o regime de escoamento do reator pode-se determinar o modelo a ser aplicado no ADM1.

4.9 MODELAGEM UTILIZANDO ADM1

Para realizar a modelagem utilizou-se o balanço de massa para o reator *plug flow* ideal. Segundo Levenspiel (2000), em um reator *plug flow* a composição do fluido varia ponto a ponto ao longo do escoamento; como consequência, o balanço de material para um componente da reação deve ser feito em um elemento diferencial de volume, dV . Deste modo, para o reagente A, tem-se:

Figura 12 - Notação para um reator *plug flow*.



Fonte: Adaptado de LEVENSPIEL (2000).

$$\text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Produção} - \text{Consumo} = \text{Acúmulo} \quad (4)$$

$$F_A \cdot C_A - F_A \cdot (C_A + dC_A) + r_{\text{produção}} \cdot dV - r_{\text{consumo}} \cdot dV = V \cdot \frac{dC}{dt} \quad (4.1)$$

Em regime permanente, em um diferencial de volume, não há variação da concentração com o tempo, então $dC/dt = 0$. Reorganizando a equação, obtém-se:

$$F_A \cdot dC_A = (r_{produção} - r_{consumo}) \cdot dV \quad (4.2)$$

Esta é a equação de balanço de massa para A, em uma seção diferencial do reator de volume dV . A taxa de alimentação (F_A) é constante e a taxa de reação (r_A) é dependente da concentração (C_A) ou conversão dos materiais. Utilizando-se o método das linhas para modelagem dinâmica (SCHIESSER; GRIFFITHS, 2009), considerando-se o Modelo de Gradiente Máximo, ou seja, desconsiderando a dispersão axial, chega-se a um conjunto de equações diferenciais ordinárias que descrevem a variação para cada espécie (A) ao longo do reator:

Em que:

$$\frac{dV}{F_A} = d\theta \quad (4.3)$$

Portanto, a equação de projeto para reator *plug flow* é dado por:

$$\frac{dC_A}{d\theta} = r_{produção} - r_{consumo} \quad (4.4)$$

sendo que θ corresponde ao tempo de residência.

A equação 4.4 permite determinar a capacidade do reator, para uma dada vazão volumétrica de alimentação e conversão requerida (LEVENSPIEL, 2000). A integração do sistema de equações diferenciais foi realizado por meio do *software* Matlab[®] 2012a, empregando-se a função `ode15s`, e a otimização dos parâmetros livres foi realizada empregando a função `fminsearch`. O balanço de massa para o reator *plug flow* foi utilizado para a modelagem matemática.

Para a modelagem no ADM1, considerou-se somente a degradação dos açúcares, não sendo considerada a etapa de hidrólise e degradação de proteínas e ácidos graxos.

Os parâmetros livres otimizados foram: concentração de microrganismos consumidores de açúcares (X_{su}), concentração de microrganismos consumidores de ácido butírico e valérico (X_{c4}), concentração de microrganismos consumidores de

ácido propiônico (X_{pro}), concentração de microrganismos consumidores de ácido acético (arqueias metanogênicas acetoclásticas) (X_{ac}) e concentração de hidrogênio dissolvido (arqueias metanogênicas hidrogenotróficas) (X_{h2}).

De posse dos valores dos parâmetros otimizados, realizou-se a modelagem do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia (para remoção de DQO e produção de CH_4) para as 3 condições estudadas. Os resultados obtidos no modelo foram confrontados com os dados experimentais do ensaio, para realizar a validação direta.

Realizou-se, ainda, a validação cruzada para prever o comportamento da DQO efluente do reator APBR operado em escala piloto. A validação cruzada é uma técnica de avaliação de erros de estimativas que permite verificar a adequação de um modelo gerado a partir da análise de dados de treinamento. Essa validação oferece uma estimativa de como o modelo construído irá se comportar ao analisar um novo conjunto de dados (BAKER; ISOTONI; CARVALHO, 2011).

Na validação cruzada, os modelos foram realizados empregando-se os parâmetros otimizados por Couto et al. (2017) e os parâmetros otimizados no ensaio de biodegradabilidade anaeróbia.

Couto et al. (2017) realizou a modelagem de um reator de batelada sequencial operado com biomassa imobilizada (AnSBBR), em escala de laboratório, para a produção de metano. O reator tinha um volume útil de 5 L e foi operado em condições mesofílicas (30 ± 1 °C) com uma agitação de 300 rpm, submetido a cargas orgânicas crescentes de vinhaça, sendo os parâmetros otimizados referentes a última fase de operação do reator ($5,0 \text{ gDQO.L}^{-1}$). A concentração de DQO utilizada no modelo de Couto et al. (2017) é a mesma empregada na operação do reator APBR alimentado com vinhaça, realizado no presente estudo.

A proposta foi validar o modelo de Couto et al. (2017), utilizando os dados experimentais de DQO obtidos nesse trabalho, bem como verificar qual dos modelos se ajustaria melhor aos dados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão discutidos os resultados referente à partida do reator com efluente de laticínio e o monitoramento da operação com vinhaça. Além disso, será apresentada a caracterização hidrodinâmica do reator e a modelagem no ADM1 dos dados experimentais da produção de metano e remoção de DQO.

5.1 PERÍODO INICIAL DE OPERAÇÃO DO REATOR COM EFLUENTE DE LATICÍNIO

O objetivo dessa etapa foi reativar a atividade da biomassa, visto que o reator tinha sido inoculado há alguns anos atrás e operado com efluente proveniente do laticínio escola do *campus* Fernando Costa - USP Pirassununga. Assim, o reator foi alimentado com efluente do mesmo laticínio, monitorando-se a remoção de matéria orgânica, produção de alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais. A Tabela 2 apresenta os resultados do monitoramento do reator.

Tabela 2 - Resultados do monitoramento do reator alimentado com efluente de laticínio.

Parâmetro (mg.L ⁻¹)	Afluente			Efluente		
	Mínimo	Máximo	$\bar{x} \pm s$	Mínimo	Máximo	$\bar{x} \pm s$
DQO _{Total}	957,5	2613,8	1513,2±494,3 ⁽¹²⁾	20,3	187,8	56,9±50,1
DQO _{Solúvel}	20,0	895,0	301,2±291,0 ⁽¹²⁾	10,3	175,3	46,7±51,7
AB	111,5	187,8	144,0±25,5 ⁽¹⁴⁾	209,3	447,9	291,6±76,7
AVT	32,4	381,3	127,9±109,8 ⁽¹⁴⁾	15,0	71,6	29,1±15,1

() número de amostras; \bar{x} = média; s = desvio padrão.

Fonte: Da autora.

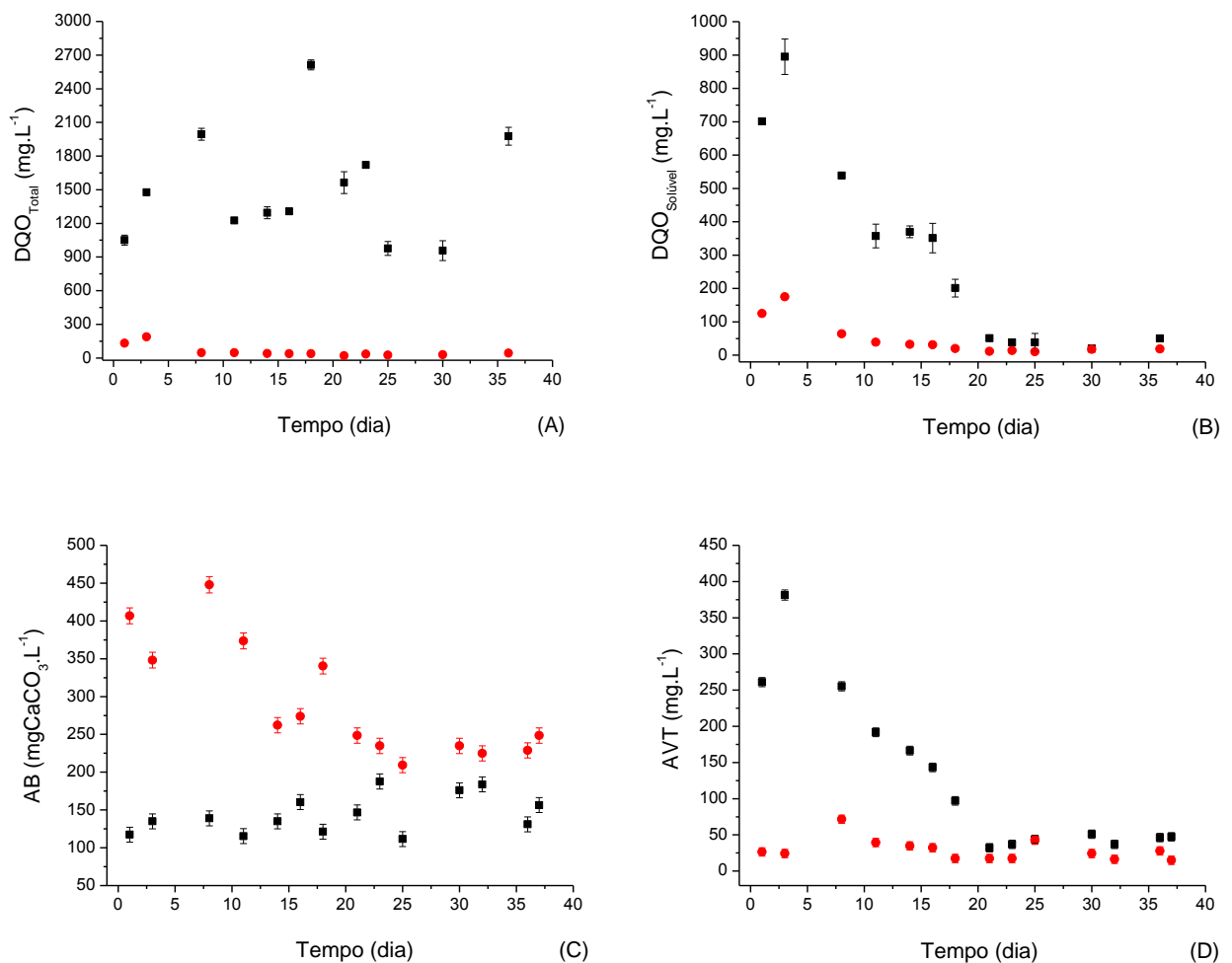
Observa-se na Tabela 2 que houve remoção de matéria orgânica e produção de alcalinidade a bicarbonato no reator. As eficiências médias de remoção de DQO total e solúvel foram de 95,8±4,0 % e 75,0±22,5 %, respectivamente. Verifica-se, ainda, um aumento de 50% no valor médio da alcalinidade.

A Figura 13 ilustra a variação temporal de DQO, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais. Nota-se pelas Figuras 13A e 13B que a matéria orgânica foi removida satisfatoriamente. A Figura 13C mostra uma produção acentuada de alcalinidade a bicarbonato no início da operação, reduzindo, posteriormente a

valores próximos ao afluente. Na Figura 13D observa-se que a concentração afluente de ácidos voláteis totais reduziu ao longo do tempo de operação, enquanto a concentração efluente manteve-se relativamente constante.

Esses resultados demonstram a capacidade de tamponamento do meio, indicando estabilidade do reator e equilíbrio entre os microrganismos acidogênicos e metanogênicos.

Figura 13 - Monitoramento do reator alimentado com efluente de laticínio: (A) DQO total, (B) DQO solúvel, (C) alcalinidade a bicarbonato e (D) ácidos voláteis totais.



Legenda: ■ afluente; ● efluente.

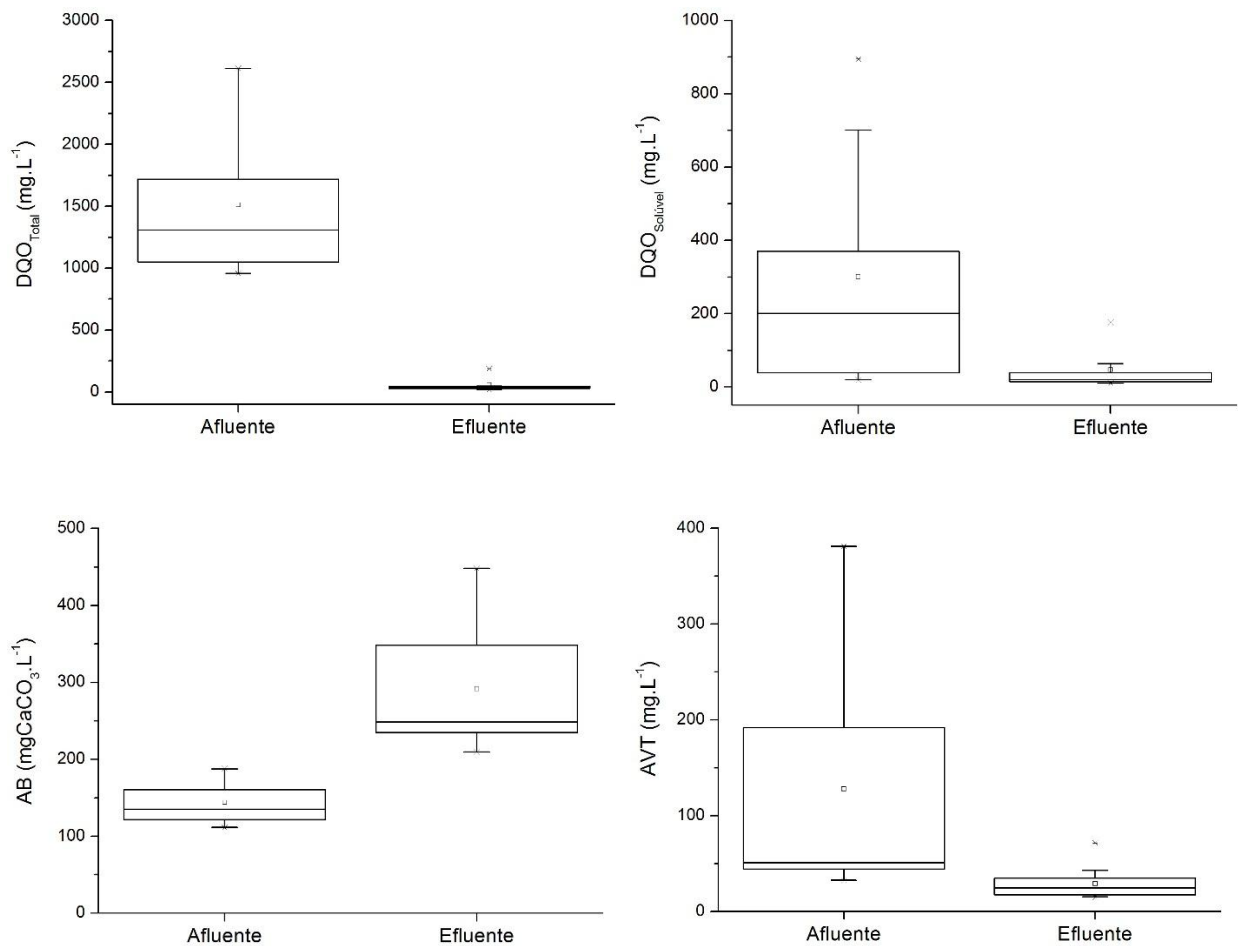
Fonte: Da autora.

O gráfico *boxplot*, apresentado na Figura 14, mostra a variação nos valores de DQO total e solúvel (afluente), justificado pelo aumento proposital de COV

aplicada ao reator. Quanto aos valores de DQO efluente, nota-se pequena amplitude dos dados e uma efetiva remoção.

Em relação aos dados de alcalinidade a bicarbonato nota-se maior amplitude dos valores efluente, pois houve uma maior produção no início da operação, reduzindo a concentração posteriormente. Para os ácidos voláteis totais observa-se o inverso, ou seja, maior variação de AVT afluente, pois havia maior concentração de ácidos no início, reduzindo ao longo da operação do reator.

Figura 14 - Gráfico *boxplot* de demanda química de oxigênio, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais.



Legenda: (□) média; (-) valor mínimo e máximo; (×) *outlier* mínimo e máximo.

Fonte: Da autora.

De forma geral, os resultados da partida do reator operado com efluente de laticínio foram satisfatórios, indicando uma biomassa ativa no reator.

5.2 OPERAÇÃO DO REATOR COM VINHAÇA

Após verificar a atividade da biomassa no reator, substituiu-se o efluente de laticínio pela vinhaça. A Tabela 3 apresenta os resultados do monitoramento.

Tabela 3 - Resultados do monitoramento do reator alimentado com vinhaça.

Parâmetro (mg.L ⁻¹)	Afluente			Efluente		
	Mínimo	Máximo	$\bar{X} \pm s$	Mínimo	Máximo	$\bar{X} \pm s$
DQO _{Total}	1951,3	5940,0	4241,0±1142,2 ⁽²⁸⁾	190,5	4215,0	2435,1±1259,6
DQO _{Solúvel}	1788,8	4973,3	3376,7±923,0 ⁽²⁸⁾	200,5	3382,5	1991,8±969,0
Temp. (°C)	14,7	23,8	20,5±3,0 ⁽²³⁾	14,9	29,9	22,8±3,8
pH*	4,9	9,5	7,0±1,1 ⁽²⁹⁾	6,2	7,3	6,8±0,3
AB	0,0	568,0	304,9±171,9 ⁽²⁹⁾	357,9	1377,5	651,3±289,1
AVT	436,8	1232,2	800,7±214,7 ⁽²⁹⁾	57,8	1104,5	620,3±356,2
NTK	73,6	141,5	98,8±22,3 ⁽²⁰⁾	42,5	104,2	70,7±17,9
N-NH ₄ ⁺	3,8	31,4	17,0±8,1 ⁽²⁰⁾	12,8	46,0	30,5±8,2
P _{Total}	1,5	9,5	5,1±2,2 ⁽¹⁸⁾	4,5	7,2	6,0±0,9
P _{Solúvel}	0,2	6,2	3,2±1,9 ⁽¹⁸⁾	2,7	7,0	5,2±1,2
SO ₄ ²⁻	741,2	940,5	802,0±75,3 ⁽⁸⁾	453,6	705,2	563,1±80,9
ST	3746,0	6881,0	5604,1±1036,1 ⁽¹⁷⁾	3293,7	5169,7	4120,5±535,0
STV	1865,3	4534,3	3111,6±800,0 ⁽¹⁷⁾	1346,7	2483,7	1933,7±373,2
STF	1734,3	3119,0	2492,5±382,9 ⁽¹⁷⁾	1681,7	2708,7	2186,8±276,6
SST	223,3	1477,5	687,9±389,2 ⁽¹⁵⁾	113,3	1002,5	323,6±252,6
SSV	189,2	1095,6	513,2±246,5 ⁽¹⁵⁾	90,8	850,8	267,0±216,5
SSF	33,3	810,0	174,7±214,4 ⁽¹⁵⁾	11,7	151,7	56,6±42,3

* não apresenta unidade; () número de amostras; \bar{X} = média; s = desvio padrão.

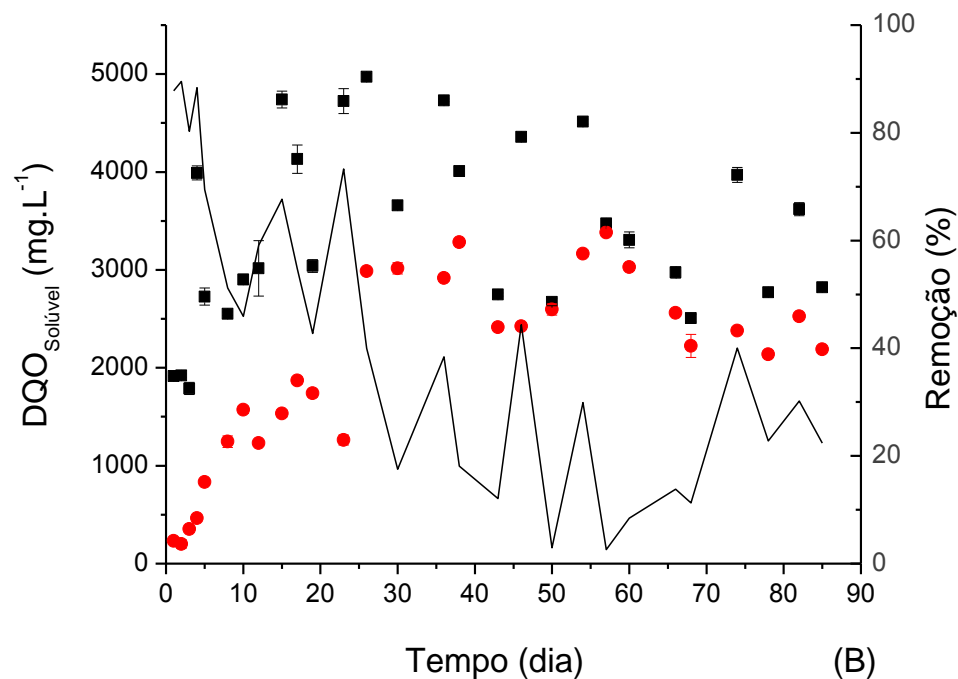
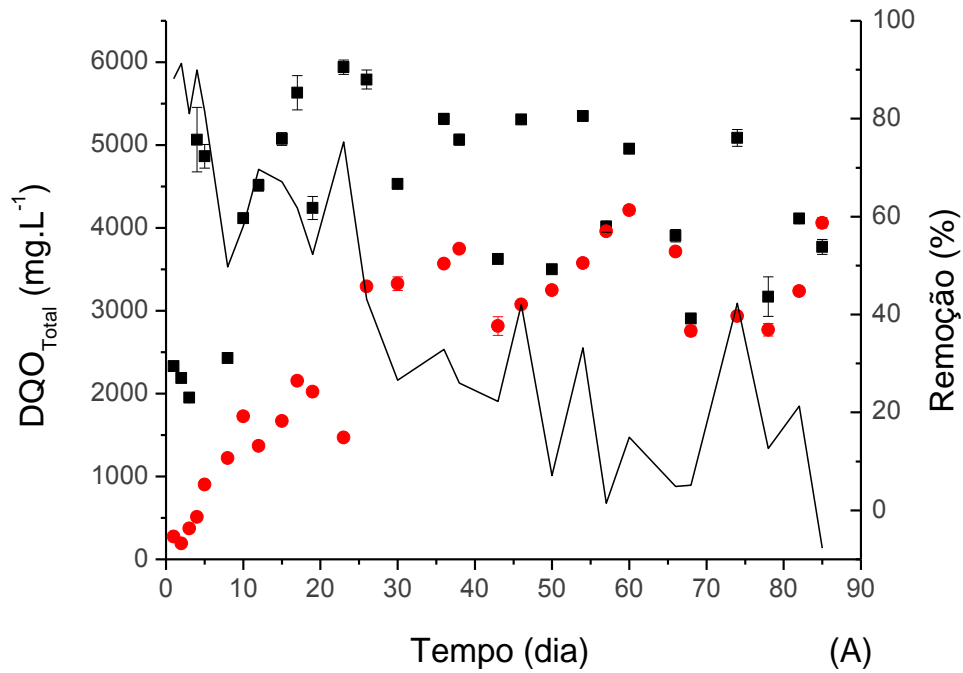
Fonte: Da autora.

Ao analisar os resultados descritos na Tabela 3 deve-se considerar que a vinhaça foi diluída em água por um fator de 6, para ajuste da carga orgânica aplicada ao reator.

Os dados afluente são semelhantes aos valores apresentados na Tabela 1 para vinhaça proveniente de caldo de cana. Em relação ao sulfato, nota-se uma concentração um pouco mais elevada devido à maior quantidade de sulfato utilizado durante o processo de tratamento do caldo na indústria, apresentando média de 802,0±75,3 mg.L⁻¹, enquanto o valor da tabela está entre 600 e 760 mg.L⁻¹. A concentração de sulfato na vinhaça bruta era elevada, em torno de 4,3 g.L⁻¹, sendo importante monitorá-lo durante a digestão anaeróbia para que não houvesse um comprometimento do sistema.

As Figuras 15A e 15B apresentam os dados de monitoramento da DQO (total e solúvel, respectivamente) e a eficiência de remoção ao longo da operação.

Figura 15 - Variação temporal da DQO (A) total e (B) solúvel e eficiência de remoção.



Legenda: ■ afluente; ● efluente; — eficiência.

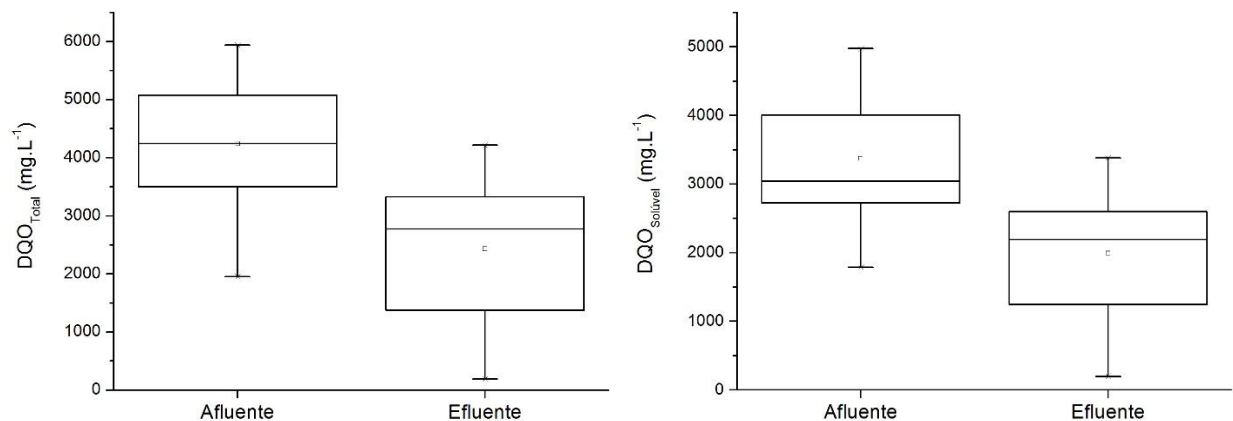
Fonte: Da autora.

Na primeira semana de operação do reator com vinhaça foi aplicada uma COV em torno de $2,0 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ para aclimatação da biomassa, e após aumentou-se para $5,0 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Observa-se a remoção de matéria orgânica nos primeiros 23 dias de monitoramento, com eficiência média de 72,1% de DQO total. Apesar dessa remoção, verifica-se que não houve uma operação estável, demonstrada pelos valores crescentes de DQO efluente.

Após o 23º de operação do reator, a eficiência de remoção de DQO reduziu drasticamente. A primeira hipótese para explicar esse fato está relacionada às altas concentrações de sulfato presente na vinhaça. Em reatores anaeróbios, as bactérias redutoras de sulfato competem com os microrganismos acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos por doadores de elétrons para reduzir o sulfato à sulfeto, causando variação na rota metabólica do processo (CALLADO; DAMIANOVIC; FORESTI, 2017). É importante mencionar que o sulfato em si não é tóxico aos microrganismos, porém sua redução à sulfeto pode inibir a digestão anaeróbia, principalmente as arqueias metanogênicas.

A Figura 16 apresenta o *boxplot* dos dados referente à DQO total e solúvel, na qual pode-se notar a elevada amplitude dos valores e a reduzida eficiência de remoção.

Figura 16 - *Boxplot* dos dados de DQO total e solúvel.



Legenda: (□) média; (-) valor mínimo e máximo; (x) *outlier* mínimo e máximo.

Fonte: Da autora.

Comparando-se o período inicial de operação do reator (efluente de laticínio) com o monitoramento utilizando vinhaça como substrato verifica-se maior dispersão dos dados efluente nesse último, demonstrando que o reator estava instável.

A segunda hipótese levantada relaciona-se ao aumento de COV aplicada ao reator em um curto período de tempo (uma semana), o qual pode ter contribuído para a instabilidade do sistema, visto que a biomassa não estava adaptada à vinhaça e, por isso, não teve tempo suficiente para assimilar toda a carga orgânica recebida.

A terceira hipótese está associada à redução simultânea do pH e da temperatura do sistema. No 23º dia de operação do reator o valor medido do pH afluente foi de 5,81 e da temperatura foi de 15,0 °C. Segundo Chernicharo (2007), valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados, pois podem inibir por completo as arqueias metanogênicas, enquanto o desenvolvimento dos microrganismos acidogênicos não é afetado, uma vez que este grupo bacteriano tem crescimento ótimo na faixa de pH entre 5,0 e 6,0, resultando, portanto, no acúmulo de ácidos dentro do reator. Ademais, o processo anaeróbio é muito sensível às mudanças bruscas de temperatura, podendo provocar um desbalanceamento entre as populações microbianas e a consequente falha do sistema.

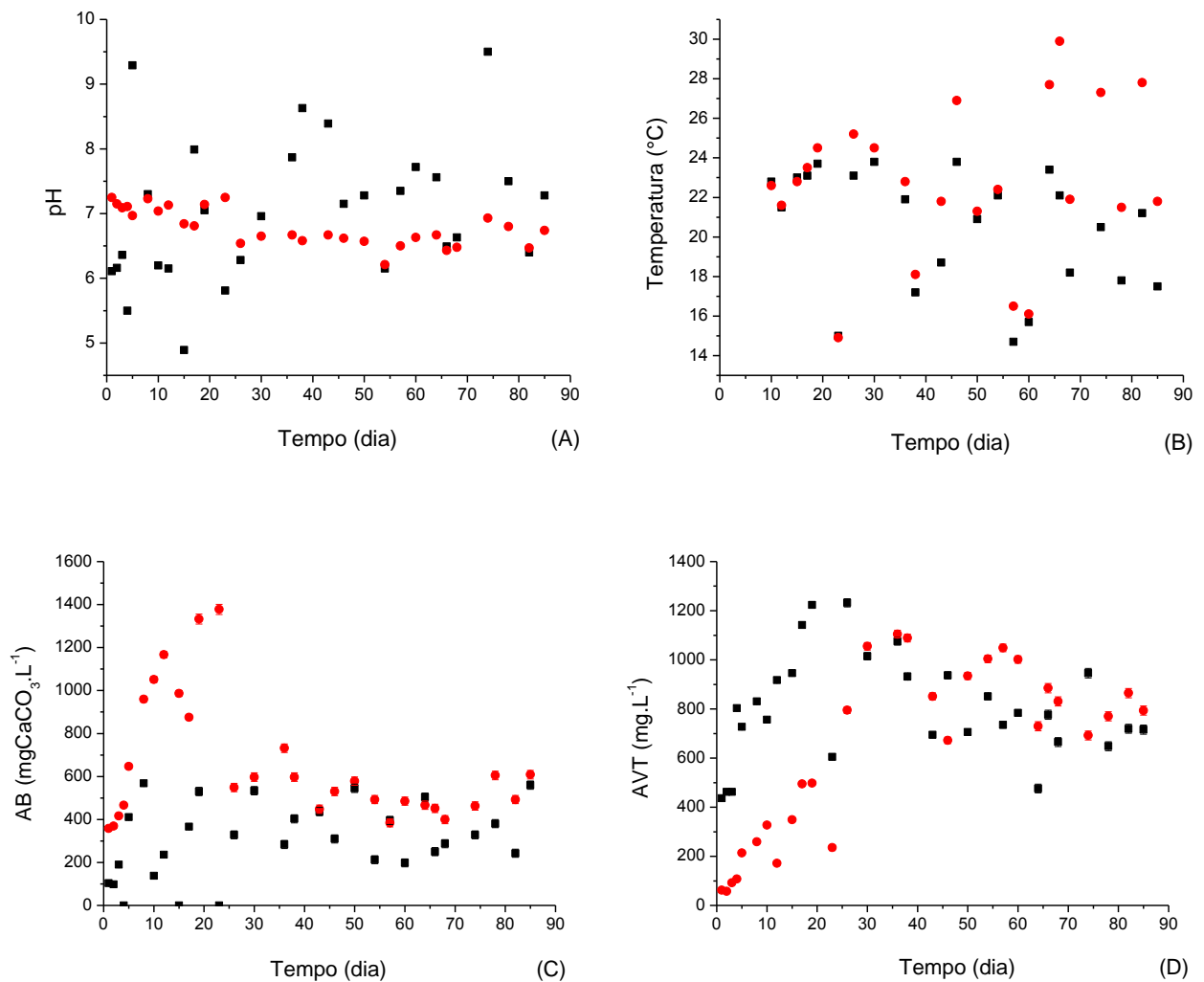
Peck et al. (1986) estudaram os efeitos dos tratamentos de choque de temperatura na estabilidade de digestores anaeróbios operados com dejetos bovinos. Os autores verificaram que a redução de temperatura diariamente em aproximadamente 8 °C provocaram quedas sucessivas na produção de biogás, mas um aumento no seu conteúdo de metano e na concentração de ácidos graxos voláteis. No entanto, o fato de cada um dos ácidos voláteis ter aumentado em proporções diferentes sugere que os microrganismos não responderam de maneira semelhante ao tratamento de choque de temperatura e que a digestão se tornou desequilibrada. Os resultados apresentados por Peck et al. (1986) indicam, de certa forma, a importância de se manter uma temperatura constante e uniforme dentro do reator (PARKIN; OWEN, 1986) para evitar a desestabilização do processo.

Provavelmente, a redução simultânea do pH e da temperatura afetaram a dinâmica dos microrganismos presentes no reator, acarretando no consumo de alcalinidade a bicarbonato.

Conforme pode ser visto na Figura 17A, o pH afluente variou de 4,9 a 9,5, enquanto o pH efluente manteve-se relativamente constante próximo da neutralidade, demonstrando a capacidade de tamponamento do sistema.

A Figura 17B ilustra a variação da temperatura no reator, o qual operou em condição ambiente. A temperatura medida no efluente do reator variou de 14,9 a 29,9 °C apresentando valor médio de $22,8 \pm 3,8$ °C.

Figura 17 - Variação temporal do (A) pH, (B) temperatura, (C) alcalinidade a bicarbonato e (D) ácidos voláteis totais.



Legenda: ■ afluente; ● efluente.

Fonte: Da autora.

Verifica-se na Figura 17C a produção significativa de alcalinidade a bicarbonato até o 23º dia de operação do reator, apresentando valor máximo de $1377,5 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Após esse período, o reator continuou produzindo AB em menores concentrações.

A Figura 17D mostra o aumento crescente de ácidos voláteis totais no reator. O acúmulo de AVT no processo de digestão anaeróbia provoca um desequilíbrio entre os microrganismos acidogênicos e os responsáveis pela oxidação desses ácidos (acetogênicos) em substrato apropriado para as arqueias metanogênicas. Dessa forma, as BRS que competem pelos mesmos substratos com todos esses microrganismos são favorecidas, estimulando o processo de sulfetogênese.

A Figura 18 apresenta o gráfico *boxplot* dos dados de pH, temperatura, AB e AVT. Conforme mencionado anteriormente, percebe-se a maior dispersão dos dados do pH afluente, apresentando mediana simétrica com valor próximo a 7,0, enquanto o pH efluente apresentou uma reduzida dispersão dos dados.

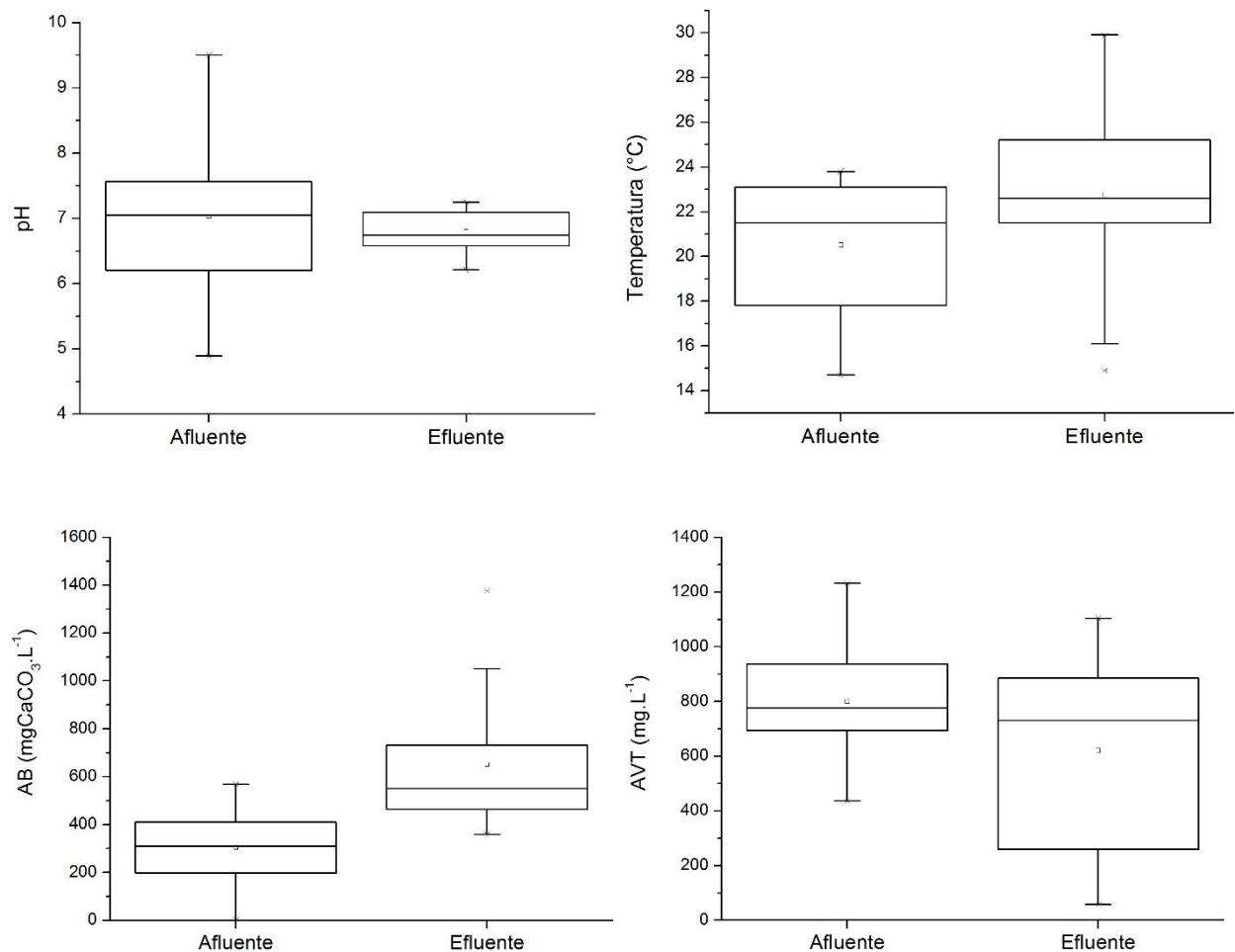
A variabilidade dos dados de pH afluente ocorreu devido à erros operacionais cometidos durante o ajuste de pH do substrato. A vinhaça coletada na usina apresentava pH de aproximadamente 4,3 e para a adequada operação da digestão anaeróbia era ajustado com hidróxido de cálcio para valor de pH igual a 7,0. Isso reforça a importância do cuidado necessário na operação do reator, para que a estabilidade do processo não seja prejudicada.

Em relação à temperatura, há uma notável dispersão dos dados afluente e efluente. Isso ocorreu porque o reator foi operado em temperatura ambiente ao ar livre, sujeito às mudanças das condições climáticas.

Os dados de alcalinidade a bicarbonato afluente apresentaram pequena dispersão, sendo a mediana simétrica com valor de aproximadamente $300 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Já os dados efluente estão um pouco mais dispersos, inclusive com *outlier* máximo.

Quanto à concentração de AVT há uma maior amplitude dos dados referentes ao efluente. Isso é porque inicialmente a produção de AVT era baixa, mas aumentou após a redução do pH e da temperatura do reator.

Figura 18 - Boxplot dos dados de pH, temperatura, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais.



Legenda: (□) média; (-) valor mínimo e máximo; (x) *outlier* mínimo e máximo.

Fonte: Da autora.

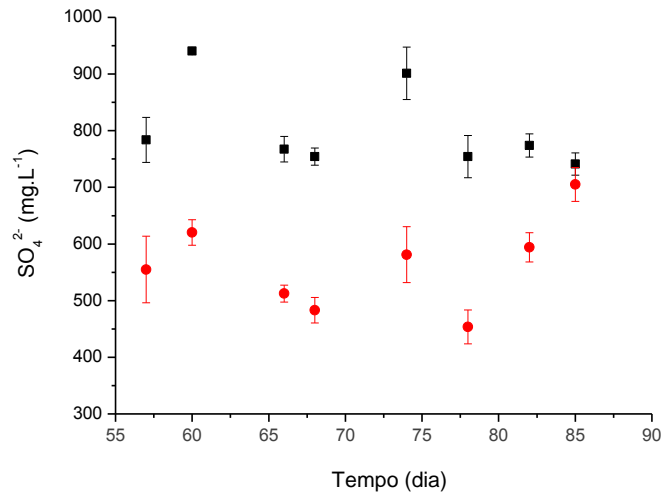
A Figura 19 apresenta os valores obtidos de concentração de sulfato. Os dados coletados são referentes ao último mês de operação do reator.

A concentração média de sulfato afluente foi de $802,0 \pm 75,3 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto a DQO total afluente apresentou valor médio de $4241,0 \pm 1142,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Observa-se a baixa relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ na vinhaça, que pode causar competição por substrato entre as BRS e demais microrganismos anaeróbios. Uma inibição mais acentuada das arqueias metanogênicas ocorre quando a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ é menor que 7, mas com uma forte dependência do pH (CHERNICHARO, 2007).

A redução do sulfato produz sulfeto, sendo que a forma não dissociada (H_2S), mais tóxica, é o principal componente dissolvido para valores de pH menores que 7 (LENS et al., 1998). Dessa forma, sabendo-se o pH médio efluente foi de $6,8 \pm 0,3$,

provavelmente predominou o sulfeto na forma não dissociada na fase líquida, prejudicando o desenvolvimento dos microrganismos.

Figura 19 - Concentração de sulfato ao longo do último mês de operação do reator.

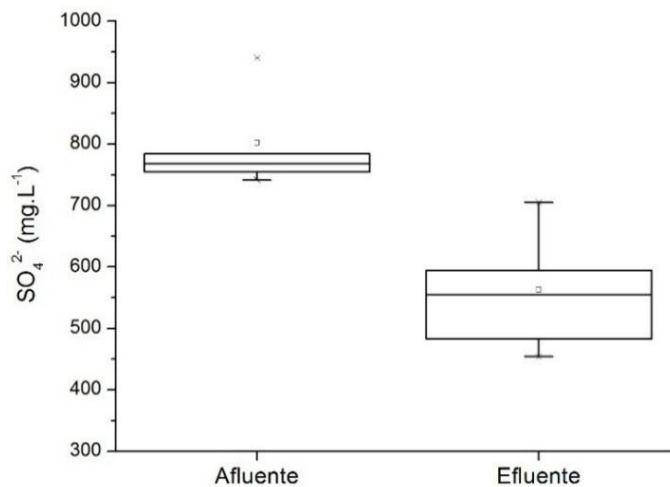


Legenda: ■ afluente; ● efluente.

Fonte: Da autora.

A Figura 20 apresenta o *boxplot* do sulfato. Os dados relativos à concentração afluente apresentaram pequena dispersão, embora apresente um *outlier* máximo, enquanto os valores efluente apresentaram uma maior dispersão.

Figura 20 - Gráfico *boxplot* dos dados de sulfato.



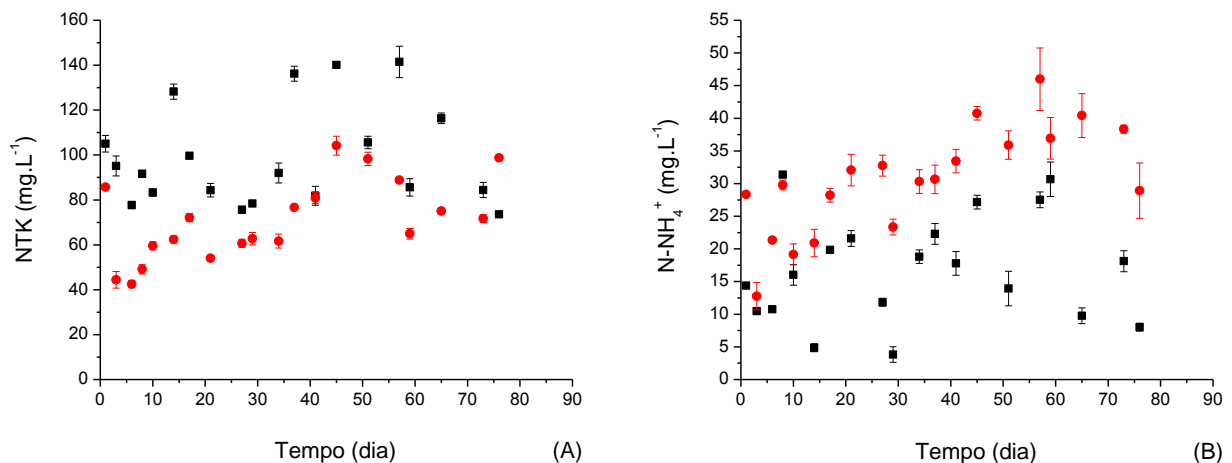
Legenda: (□) média; (-) valor mínimo e máximo; (×) *outlier* mínimo e máximo.

Fonte: Da autora.

Houve redução de sulfato de aproximadamente 30%. É possível que tenha ocorrido o processo de sulfetogênese e parte da DQO tenha sido consumida pelas BRS incompletas, gerando acetato como produto.

Ainda foram monitorados os nutrientes nitrogênio e fósforo. A Figura 21 apresenta os resultados do monitoramento de NTK e nitrogênio amoniacal.

Figura 21 - Variação temporal do nitrogênio nas formas de (A) NTK e (B) N-NH_4^+ .



Legenda: ■ afluente; ● efluente.

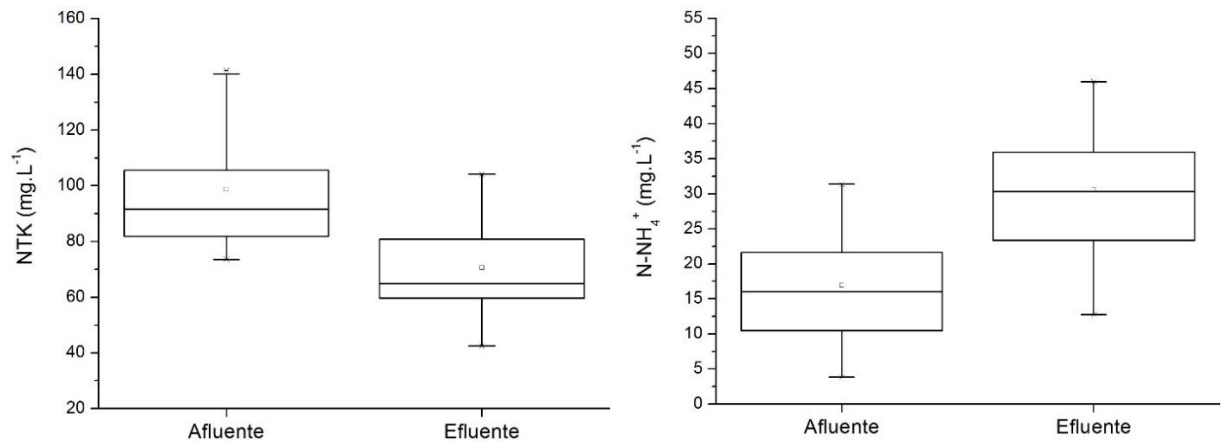
Fonte: Da autora.

O NTK refere-se ao somatório de nitrogênio nas formas de amônia (em solução na forma de íon amônio - NH_4^+ e na forma livre não ionizada - NH_3) e nitrogênio orgânico. O equilíbrio entre as formas NH_3 e NH_4^+ está relacionado ao valor de pH. Conforme se eleva o valor de pH, a concentração de NH_4^+ é reduzida e a concentração de NH_3 aumenta. Em pH inferior a 8 praticamente toda a amônia encontra-se na forma ionizada - NH_4^+ (VON SPERLING, 2005).

O reator operou com pH afluente médio de $7,0 \pm 1,1$, o que significa que praticamente toda a parcela de NTK referente à amônia encontrava-se na forma de íon amônio. Isso mostra que não houve inibição dos microrganismos anaeróbios no reator devido à amônia livre.

A Figura 22 apresenta o *boxplot* dos dados de NTK e N-NH_4^+ . Verifica-se pequena dispersão dos dados de concentração de NTK, enquanto os valores de N-NH_4^+ apresentaram uma maior dispersão.

Figura 22 - *Boxplot* dos dados de NTK e N-NH_4^+ .



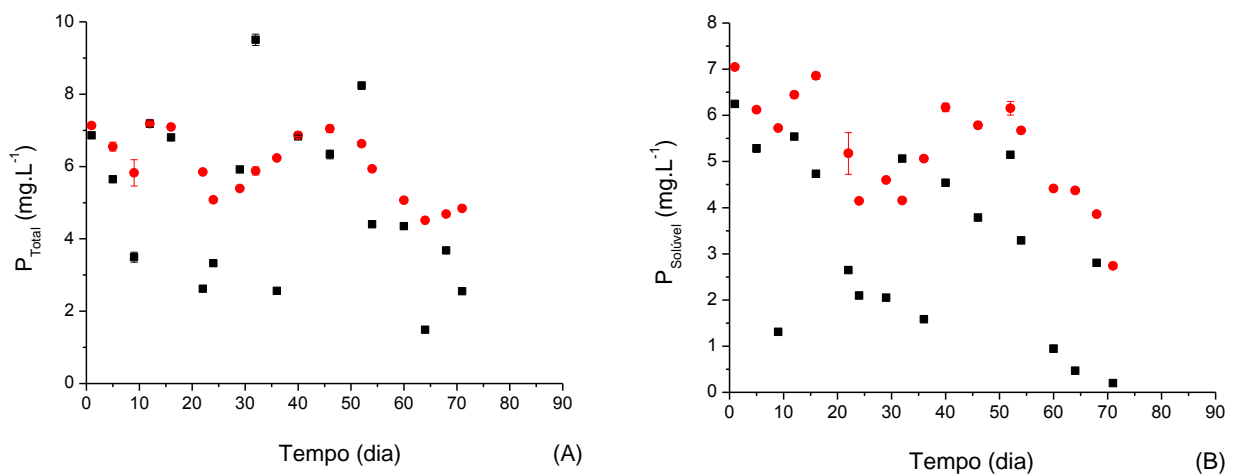
Legenda: (□) média; (-) valor mínimo e máximo; (x) *outlier* mínimo e máximo.

Fonte: Da autora.

Observa-se pelas Figuras 21 e 22, a conversão de parte do NTK a N-NH_4^+ e que não houve uma remoção significativa de nitrogênio.

A Figura 23 mostra os valores obtidos para o fósforo. Os valores médios de fósforo total afluente e efluente foram de $5,1 \pm 2,2 \text{ mg.L}^{-1}$ e $6,0 \pm 0,9 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Para o fósforo solúvel, a média afluente foi de $3,2 \pm 1,9 \text{ mg.L}^{-1}$ e o valor médio efluente foi de $5,2 \pm 1,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 23 - Variação temporal do nutriente (A) fósforo total e (B) fósforo solúvel.



Legenda: ■ afluente; ● efluente.

Fonte: Da autora.

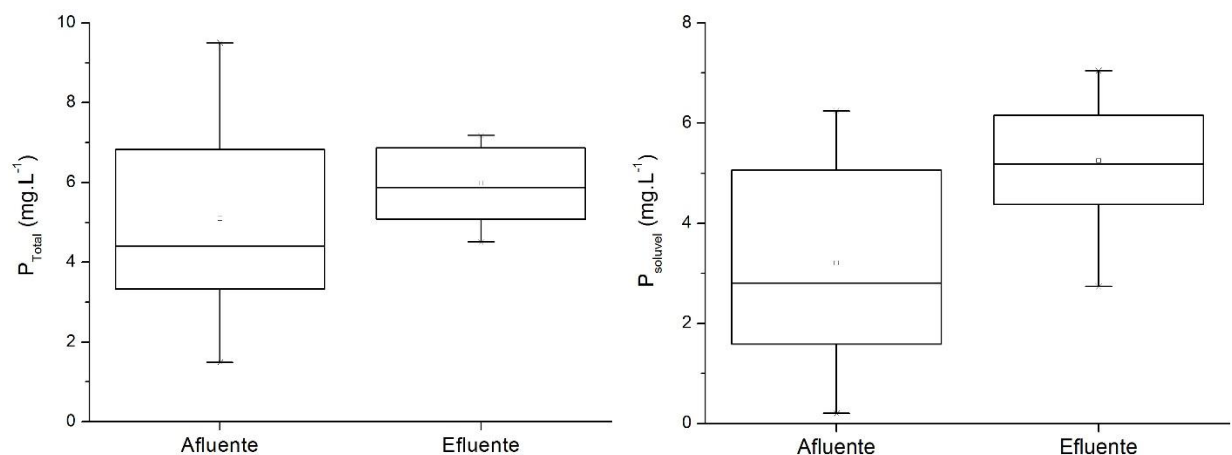
O fósforo é incorporado na biomassa produzida em sistemas de tratamento como material celular e a sua remoção ocorre através do descarte de lodo (METCALF; EDDY, 2016).

Considerando que a vinhaça é utilizada para a fertirrigação dos canaviais, visando o reaproveitamento de nutrientes, é interessante que o nitrogênio e o fósforo não sejam removidos durante o processo de tratamento. Dessa forma, a conversão de parte do NTK a $N-NH_4^+$ e as maiores concentrações efluente de fósforo são vantajosos nesse caso.

O gráfico *boxplot* dos dados de fósforo é apresentado na Figura 24. Verifica-se uma elevada dispersão dos dados de concentração de fósforo total e solúvel afluente. Em relação ao efluente, houve uma menor dispersão dos dados, principalmente para o fósforo total.

Observa-se que a concentração de fósforo total afluente e efluente são praticamente iguais, havendo um pequeno aumento somente na concentração de fósforo solúvel.

Figura 24 - *Boxplot* dos dados de fósforo total e fósforo solúvel.



Legenda: (□) média; (-) valor mínimo e máximo; (×) *outlier* mínimo e máximo.

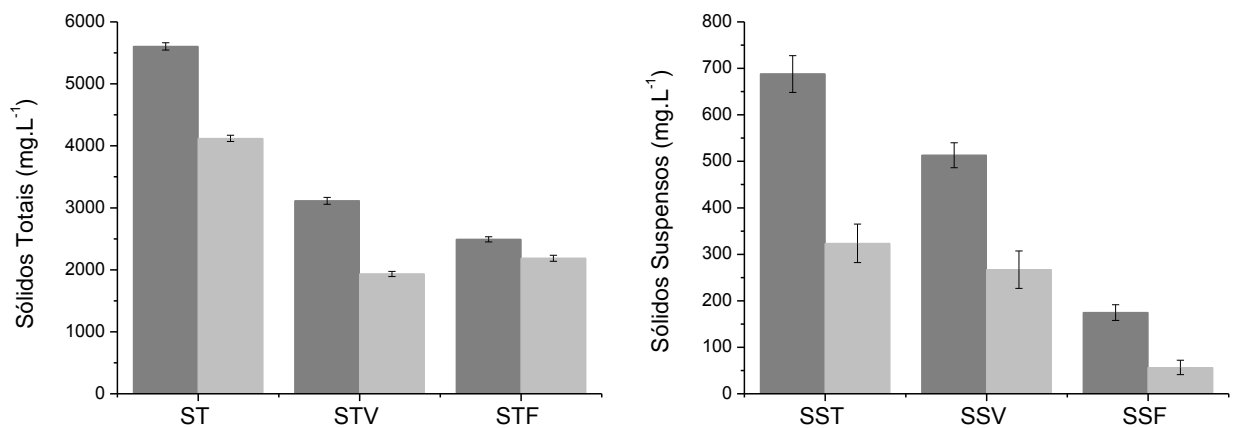
Fonte: Da autora.

A Figura 25 ilustra as concentrações médias de sólidos totais e suspensos.

Nota-se que a maior parte dos sólidos totais é constituída por sólidos totais voláteis, que representam a fração de matéria orgânica. A remoção de ST do sistema apresentou valor médio de 26,5%. Em relação aos STV, a remoção média

foi de 37,8% que pode ter ocorrido no processo de hidrólise ou permaneceu no reator adsorvido na biomassa. Quanto aos STF, os quais representam a matéria inorgânica ou mineral contida no efluente, o valor médio de remoção foi de 12,3%. Esse baixo valor indica que a maior parte dos nutrientes (como nitrogênio, fósforo e potássio) presentes na vinhaça foram mantidos após a digestão anaeróbia.

Figura 25 - Valores médios de sólidos totais e sólidos suspensos.



Legenda: ■ afluente; ■ efluente.

Fonte: Da autora.

O mesmo ocorreu para os sólidos suspensos totais, composto em sua maioria por sólidos suspensos voláteis, que representam a concentração de biomassa. No caso da vinhaça, uma grande parte dos SSV é representado pelas leveduras mortas, provenientes da etapa de fermentação do mosto. A remoção média de SST e SSV foram de 53% e 48%, respectivamente. Observou-se no final da operação do reator, um aumento da concentração de sólidos no efluente.

5.3 CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA

Os dados obtidos das curvas de distribuição do tempo de residência permitiram determinar o regime de escoamento nos módulos anaeróbios e aeróbios do reator utilizado no trabalho de Okamoto, Poloni e Ribeiro (2014). Cabe mencionar que os módulos anaeróbios são os mesmos utilizados no reator APBR e, portanto, os resultados alcançados pelos autores podem ser empregados no presente estudo.

Os autores obtiveram os dados experimentais por meio de ensaios de estímulo-resposta para uma variação em degrau na condutividade do afluente e depois, empregaram modelos de pequena dispersão, grande dispersão e de reatores de mistura completa em série (N-CSTR's) para modelar a hidrodinâmica do reator.

Os resultados demonstraram que quando apenas os módulos anaeróbios foram utilizados, o reator apresentou comportamento de fluxo pistonado, como pode ser visto pelo número de reatores em série obtido pelo Modelo de CSTR's em série, apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos.

Tempo de residência (h)	Modelo de pequena dispersão D/(u.L)	Modelo de grande dispersão D/(u.L)	Modelo de CSTR's em série N° de reatores
24	0,017	0,007	30

Fonte: Adaptado de OKAMOTO; POLONI; RIBEIRO (2014).

Além disso, os valores do parâmetro adimensional (D/u.L) apresentados na Tabela 4 são próximos à 0,01, o que implica em pouca dispersão axial, condição para o regime de escoamento próximo ao de fluxo pistonado (*Plug Flow Reactor*, PFR) ideal.

Os resultados desse trabalho proporcionaram informações importantes para realizar a modelagem cinética. Portanto, para a modelagem do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia apresentado no próximo item, o modelo aplicado no ADM1 foi de um *plug flow* ideal.

5.4 MODELAGEM DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA EMPREGANDO O ADM1

A Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros livres otimizados no trabalho de Couto et al. (2017) e no ensaio de biodegradabilidade anaeróbia, ambos obtidos a partir dos resultados experimentais na condição de 5,0 gDQO.L⁻¹.

Os parâmetros otimizados do trabalho Couto et al. (2017) serão utilizados para obter modelos do comportamento da DQO efluente do reator APBR, discutidos posteriormente no item validação cruzada.

Tabela 5 - Parâmetros otimizados pelo ADM1 para o reator AnSBBR modelado por Couto et al. (2017) e para o ensaio de biodegradabilidade anaeróbia.

Parâmetros otimizados	Reator AnSBBR (KgDQO.m ⁻³) *	Ensaio biodegradabilidade (KgDQO.m ⁻³)
X_{su} Bactérias consumidoras de açúcares	0,305	0,012
X_{c4} Bactérias consumidoras de ácido butírico e valérico	0,195	0,372
X_{pro} Bactérias consumidoras de ácido propiônico	0,504	3,557
X_{ac} Arqueias metanogênicas acetoclásticas	2,888	5,999
X_{h2} Arqueias metanogênicas hidrogenotróficas	0,160	0,008

* Dados extraídos de Couto et al. (2017).

Fonte: Da autora.

Analisando os resultados da Tabela 5 observa-se maior concentração de arqueias metanogênicas acetoclásticas seguido pelas bactérias consumidoras de ácido propiônico (acetogênicas) em ambas simulações.

Nota-se que a concentração de bactérias consumidoras de ácido propiônico é 7 vezes maior no ensaio de biodegradabilidade anaeróbia quando comparado ao reator AnSBBR, mostrando o consumo desse ácido no sistema.

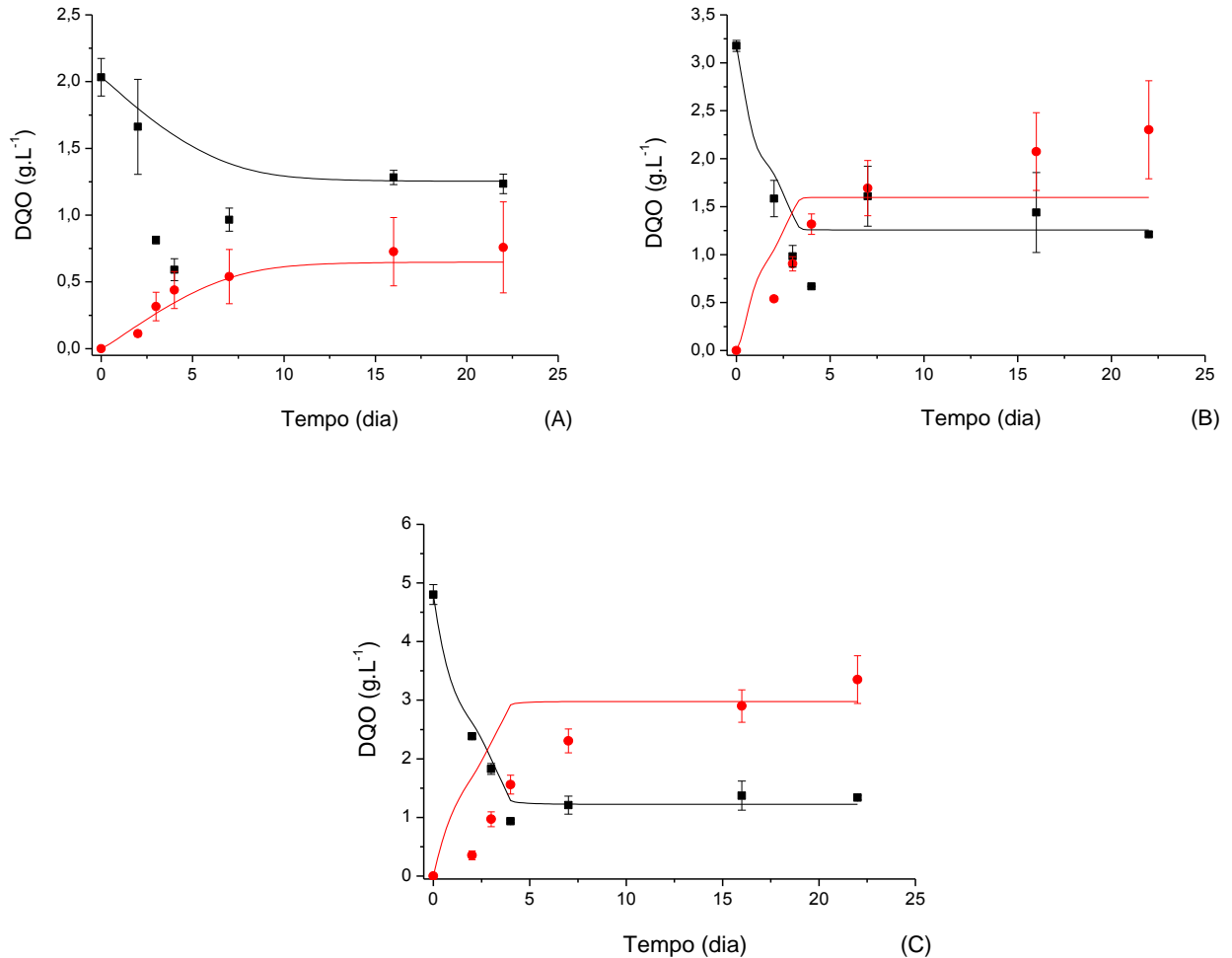
O ajuste do modelo forneceu a concentração de microrganismos responsáveis por diferentes rotas metabólicas, sendo que a soma dessas concentrações (9,948 gSSV.L⁻¹) foi praticamente igual a concentração aferida no ensaio (10,0 gSSV.L⁻¹). Isso mostra o quanto o modelo é robusto e capaz de descrever o processo anaeróbio.

5.4.1 Validação direta

Utilizando os valores dos parâmetros otimizados, os resultados obtidos no modelo ADM1 foram confrontados com os dados experimentais do ensaio de biodegradabilidade nas 3 condições, para realizar a validação direta.

A produção cumulativa de metano e a remoção de DQO ao longo do ensaio são retratados na Figura 26, a qual apresenta os dados experimentais e os valores simulados pelo ADM1.

Figura 26 - Comparação entre os dados experimentais e os valores simulados pelo ADM1 para o consumo de matéria orgânica e produção cumulativa de metano: (A) 1,0 gDQO.L⁻¹, (B) 2,5 gDQO.L⁻¹ e (C) 5,0 gDQO.L⁻¹.



Legenda: ■ DQO experimental; ● CH₄ *headspace* experimental; — DQO modelo; — CH₄ *headspace* modelo.

Fonte: Da autora.

O modelo, apesar de descrever o mesmo perfil de comportamento para as três condições, somente foi capaz de representar a produção de metano para a primeira condição (Figura 26A). Uma possível explicação para os desvios entre os dados experimentais e os obtidos pelo ADM1 pode ser atribuído à concentração de sulfato na vinhaça que não foi incluída no modelo.

Em relação à remoção de matéria orgânica ao longo do ensaio, verifica-se que o modelo ajustou-se melhor aos dados experimentais na condição de 5,0

gDQO.L⁻¹ (Figura 26C), concentração que foi utilizada durante a operação do reator em escala piloto.

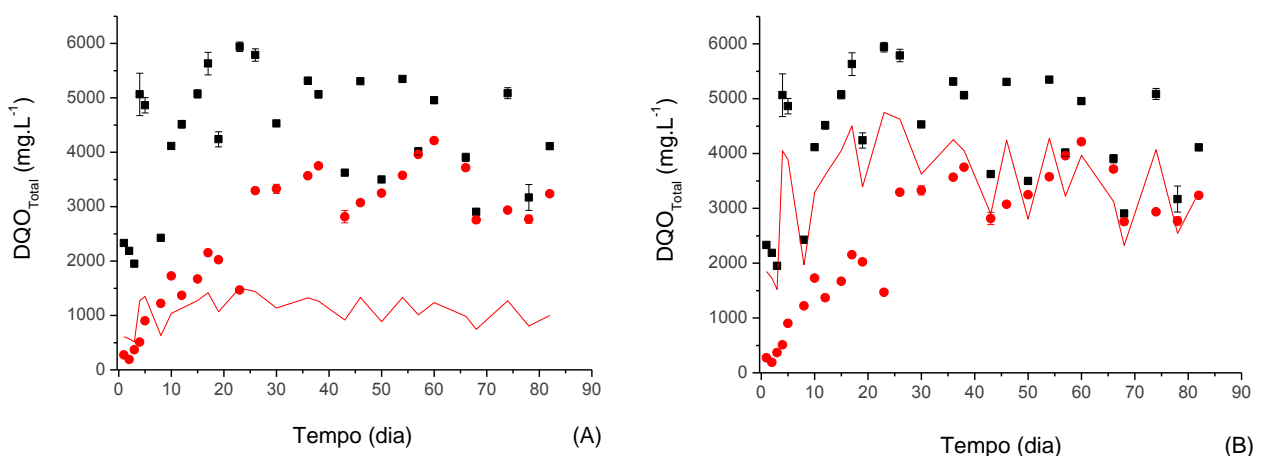
Os resultados experimentais de remoção de DQO e produção de metano indicam que a biomassa utilizada no ensaio de biodegradabilidade anaeróbia estava ativa, sendo capaz de processar a vinhaça. De forma geral, o modelo foi capaz de representar a tendência de remoção de DQO e produção cumulativa de metano ao longo do tempo.

5.4.2 Validação cruzada

A validação cruzada foi realizada para simular o comportamento da DQO efluente do reator APBR, utilizando para isso os conjuntos de parâmetros otimizados no ADM1 e os dados de monitoramento do reator.

Foram confeccionados dois modelos, sendo o primeiro realizado com os parâmetros otimizados por Couto et al. (2017) e o segundo empregou-se os parâmetros otimizados no ensaio de biodegradabilidade anaeróbia, ambos descritos na Tabela 5. A Figura 27 apresenta os dados experimentais e os valores simulados no ADM1 dos dois modelos.

Figura 27 - Dados experimentais de DQO total do reator APBR e modelagem no ADM1: (A) modelo de Couto et al. (2017) e (B) modelo do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia.



Legenda: ■ afluente; ● efluente; — DQO modelo.

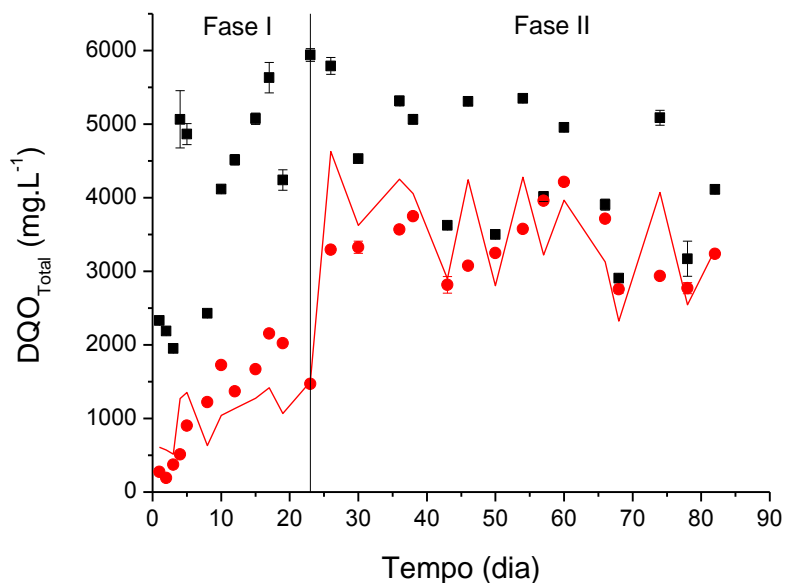
Fonte: Da autora.

Foi considerado para fins de modelagem apenas o tempo em que o efluente permanecia em contato com a biomassa imobilizada nos módulos 2 e 3, ou seja, TDH de 12 h. O TDH de 24 h correspondia à entrada do efluente no módulo 1 (biomassa suspensa) até a sua saída no módulo 4 (coleta), permanecendo, portanto, somente por 12 horas nos módulos com biomassa imobilizada. Dessa forma, desconsiderou-se a parcela de degradação da vinhaça pela biomassa suspensa.

Observa-se pela Figura 27A que o modelo subestimou os valores de DQO efluente, principalmente após o 23º de operação, momento em que ocorreu a redução simultânea de pH e de temperatura afluente do reator. Na Figura 27B verifica-se que o modelo não se ajustou aos dados experimentais do início da operação, mas foi capaz de representar os dados de DQO efluente após o 23º dia.

A partir desses resultados foi proposto segregar o período de operação com vinhaça em duas fases, sendo que na Fase I (início da operação até o 23º dia) empregou-se o modelo de Couto et al. (2017) e na Fase II (após o 23º dia até o final da operação) o modelo do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia. A Figura 28 ilustra as duas fases com seus respectivos modelos.

Figura 28 - Dados experimentais e valores simulados no ADM1 da DQO total ao longo do tempo.



Legenda: ■ afluente; ● efluente; — DQO modelo.

Fonte: Da autora.

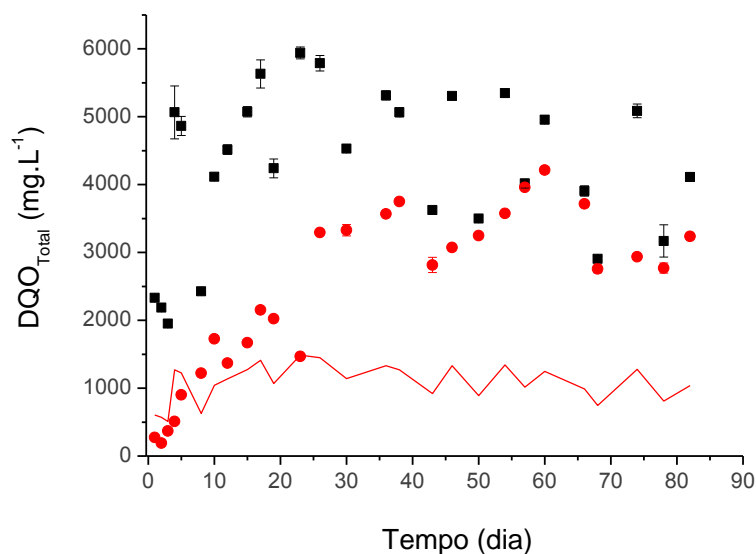
Dessa forma, foi possível representar os dados experimentais de DQO efluente utilizando o modelo ADM1, conforme mostrado na Figura 28.

Na Fase I, o modelo subestimou os valores de DQO ao aumentar a COV aplicada de 2,0 para 5,0 gDQO.L⁻¹. Entretanto, é importante mencionar que os dados otimizados no trabalho de Couto et al. (2017) foram para a DQO solúvel e, por isso, os valores apresentados no modelo são menores.

Na Fase II, os dados utilizados foram de DQO total e, por isso, o modelo se ajustou melhor. Nessa fase o modelo conseguiu prever o comportamento do reator, representando de maneira adequada os dados de DQO efluente ao longo do tempo para um TDH de 12 horas. Isso comprova que o tempo de residência do efluente no reator precisava ser maior para que a biomassa fosse capaz de processar a vinhaça.

A partir dos dados experimentais de remoção de DQO do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia (Figura 26C), observa-se que um pouco mais de 70% da matéria orgânica é removida nos primeiros 5 dias de operação. A partir dessa informação, realizou-se uma nova modelagem dos dados de DQO efluente do reator, utilizando os parâmetros otimizados no ensaio de biodegradabilidade e considerando um TDH de 5 dias. A Figura 29 ilustra o comportamento da DQO efluente.

Figura 29 - Dados experimentais da DQO do reator e simulação no ADM1 para um TDH de 5 dias.



Legenda: ■ afluente; ● efluente; — DQO modelo.

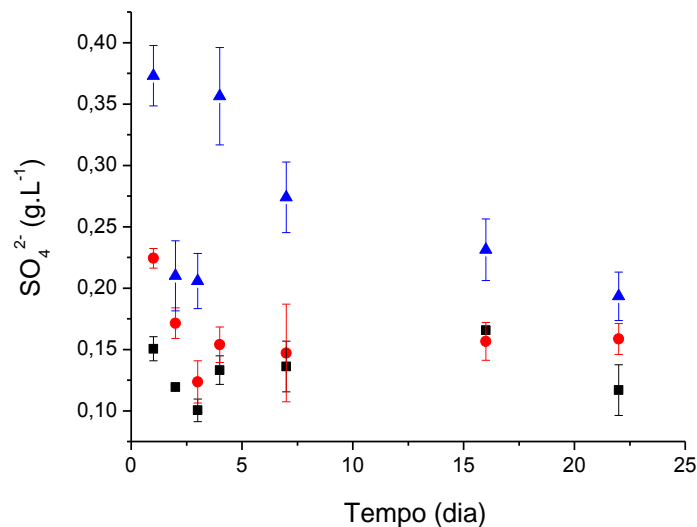
Fonte: Da autora.

Depreende-se dos resultados fornecidos pelo modelo da Figura 29 que, para um TDH de 5 dias, a remoção média de DQO do reator seria de aproximadamente 75%. Esse resultado corrobora que uma das estratégias é aumentar o TDH, para que o reator APBR, utilizado nesse estudo, consiga alcançar as eficiências desejadas no tratamento da vinhaça.

5.5 REDUÇÃO DE SULFATO

A Figura 30 apresenta os resultados experimentais da concentração de sulfato nas três condições estudadas no ensaio de biodegradabilidade anaeróbia. As análises de sulfato foram realizadas com amostras filtradas e, portanto, os valores de concentração são menores que os reportados na literatura.

Figura 30 - Concentração de sulfato ao longo do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia sob diferentes concentrações de vinhaça.



Legenda: ■ 1,0 gDQO.L⁻¹; ● 2,5 gDQO.L⁻¹; ▲ 5,0 gDQO.L⁻¹.

Fonte: Da autora.

Observa-se a redução de sulfato em todas as condições avaliadas. O comportamento fica mais evidente ao se excluir o segundo e terceiro pontos do gráfico. Nota-se ainda que a maior taxa de remoção ocorreu para a maior concentração, com aproximadamente 50% de redução de sulfato.

Kiyuna, Fuess e Zaiat (2017) avaliaram a influência da relação DQO/SO₄²⁻ na remoção de matéria orgânica e produção de metano a partir da digestão anaeróbia da vinhaça. Os autores realizaram ensaios em batelada conduzidos em condição termofílica para as relações DQO/SO₄²⁻ de 12, 10 e 7,5. Os resultados obtidos mostraram que a produção de metano foi 35% menor na relação DQO/SO₄²⁻ de 7,5 quando comparado à relação de 12, considerando um desvio de aproximadamente 13,6% do fluxo de elétrons para a sulfetogênese. A degradação de matéria orgânica não foi afetada pela sulfetogênese, apresentando remoção de DQO acima de 80%, independentemente da relação DQO/SO₄²⁻.

A vinhaça utilizada no ensaio apresentou uma relação DQO/SO₄²⁻ no afluente igual a 6,6, ou seja, alta concentração de sulfato. Segundo Chernicharo (2007) para uma relação DQO/SO₄²⁻ maior que 10, não haverá problemas de toxicidade no reator anaeróbio.

As Figuras 26 e 30 mostram que na condição de 5,0 gDQO.L⁻¹ ocorreram as maiores taxas de produção de metano e de redução de sulfato, respectivamente. Apesar da baixa relação DQO/SO₄²⁻ da vinhaça e da redução do sulfato à sulfeto, foi possível produzir metano nas concentrações avaliadas.

5.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O reator APBR em escala piloto operou com vinhaça durante 90 dias. Verificou-se a eficiência de remoção de DQO e uma maior taxa de produção de alcalinidade a bicarbonato até o 23º dia de operação, momento em que ocorreu a redução simultânea de pH e de temperatura afluente contribuindo para a redução no desempenho do processo anaeróbio.

Inicialmente, suspeitou-se que as elevadas concentrações de sulfato na vinhaça poderiam ter causado competição por substrato entre as BRS e as arqueias metanogênicas. Aliado à isso, havia a hipótese da toxicidade do sulfeto aos microrganismos, porque como o pH efluente do reator foi de 6,8±0,3, provavelmente a maior concentração de sulfeto estava na forma não dissociada (H₂S), mais tóxica.

Para verificar se a biomassa ainda estava ativa realizou-se o ensaio de biodegradabilidade anaeróbia. Os resultados demonstraram que a biomassa foi capaz de degradar a matéria orgânica e produzir metano e, portanto, não ocorreu

sobrecarga orgânica no reator, que poderia ocasionar a falência dos microrganismos.

A modelagem no ADM1 foi fundamental para testar a hipótese de inibição dos microrganismos anaeróbios devido à competição por substrato e toxicidade pelo sulfeto. A partir dos parâmetros otimizados do modelo, verificou-se a elevada concentração de arqueias metanogênicas acetoclásticas e bactérias consumidoras de ácido propiônico (acetogênicas). Esse resultado demonstrou que não houve inibição das arqueias metanogênicas decorrente da competição com as BRS por substrato.

A partir do modelo, utilizando os dados de concentração de microrganismos e os resultados do monitoramento da DQO do reator, pode-se concluir que o TDH empregado na operação deveria ser maior que 24 horas para que houvesse tempo suficiente de contato entre a biomassa imobilizada e a vinhaça a ser tratada. Portanto, a causa da desestabilização do reator foi o baixo TDH empregado no processo.

6 CONCLUSÕES

Baseando-se nos objetivos inicialmente propostos e nos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se verificar que o reator APBR, operado em escala piloto, propiciou um ambiente favorável ao desenvolvimento da microbiota anaeróbia metanogênica. Destaca-se a importância do controle do pH na faixa apropriada para o crescimento e desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios (valores próximos a 7), bem com a adaptação da biomassa ao efluente, para uma adequada operação do reator.

O processo de digestão anaeróbia mostrou-se, novamente, como uma alternativa viável para o tratamento da vinhaça. Durante a operação do reator, observou-se que não houve remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo), mantendo o poder fertilizante da vinhaça. Além disso, os resultados experimentais do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia demonstraram a capacidade da biomassa em remover matéria orgânica, reduzir sulfato e produzir metano nas condições avaliadas, sendo que na concentração de 5,0 gDQO.L⁻¹ foram constatadas as maiores velocidades.

Os parâmetros otimizados no ADM1 forneceram a concentração de biomassa, composta predominantemente por arqueias metanogênicas acetoclásticas e bactérias consumidoras de ácido propiônico (acetogênicas). O modelo foi capaz de representar, de forma geral, a tendência de remoção de matéria orgânica e de produção cumulativa de metano ao longo do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia.

A partir da modelagem realizada para simular o comportamento da DQO efluente do reator, pode-se concluir que o TDH empregado na operação deveria ser maior que 24 horas para alcançar as remoções desejadas.

7 SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, algumas sugestões são propostas a fim de melhorar o desempenho do reator APBR em escala piloto utilizado no tratamento da vinhaça:

- a) Aumentar a relação DQO/SO_4^{2-} da vinhaça, por meio da co-digestão com outros resíduos que possuam baixa concentração de sulfato e sejam fonte de carbono. Essa estratégia visa controlar o processo de sulfetogênese.
- b) Operar o reator com um TDH de 5 dias, conforme indicado no modelo, a fim de testar se esse tempo é suficiente para a biomassa tratar a vinhaça.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, M.C.S. et al. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterro sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 38-45, 2008.
- ANDRADE NETO, C. O. et al. Filtros Anaeróbios. In: CAMPOS, J. R. (Coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999. cap. 6, p. 139-154.
- ANGELIDAKI, I. et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science and Technology**, p. 927-934, 2009.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington, 2005.
- AQUINO, S.F. et al. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 192-201, 2007.
- AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV's) em reatores anaeróbios sob stress: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005.
- BAKER, R.S.J.; ISOTANI, S.; CARVALHO, A.M.J.B. Mineração de dados educacionais: oportunidades para o Brasil. **Revista Brasileira de Informática na Educação**, v. 19, n. 2, 2011.
- BARRERA, E.L. et al. Modeling the anaerobic digestion of cane-molasses vinasse: extension of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) with sulfate reduction for a very high strength and sulfate rich wastewater. **Water Research**, v. 71, p. 42-54, 2015.
- BARRERA, E.L. et al. The sulfur chain in biogas production from sulfate-rich liquid substrates: a review on dynamic modeling with vinasse as model substrate. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, p.1405-1420, 2013.
- BATSTONE, D.J. et al. **Anaerobic Digestion Model No 1**. [S.l.], 2002a.
- BATSTONE, D.J. et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 65-73, 2002.
- BERNARDEZ, L.A.; ANDRADE LIMA, L.R.P.; ALMEIDA, P.F. The hydrodynamics of an upflow packed-bed bioreactor at low Reynolds number. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 3, p. 114-121, 2008.

BERTOLINO, S.M.; CARVALHO, C.F.; AQUINO, S.F. Caracterização e biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia dos esgotos produzidos em campus universitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 271-277, 2008.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES); CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

CALLADO, N.H.; DAMIANOVIC, M.H.Z.; FORESTI, E. Influência da razão DQO/[SO₄²⁻] e da concentração de Na⁺ na remoção de matéria orgânica e sulfato em reator UASB. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 381-390, 2017.

CARVALHO, K.Q. et al. Avaliação hidrodinâmica de reator UASB submetido à variação cíclica de vazão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 2, p. 226-235, 2008.

CHEN, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4044-4064, 2008.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2. ed. ampl. e atual. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2007. v. 5.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Brasília, v. 4 - Safra 2017/18, n. 1 - Primeiro levantamento, p. 1-57, abr. 2017.

COUTO, P.T. et al. Modeling of anaerobic biodigestion of vinasse in sequencing batch reactors with immobilized biomass (AnSBBR) using ADM1 model. In: BRAZILIAN BIOENERGY SCIENCE AND TECHNOLOGY CONFERENCE, 2017, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão, 2017. p. 92-93.

COLTURATO, L.F.D.B. **Dessulfuração de biogás da metanização da vinhaça: uma nova abordagem para remoção de altas concentrações de H₂S**. 2015. 221f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

DILLALO R.; ALBERTSON O.E. Volatile acids by direct titration. **Journal WPCF**, v. 33, p. 356-365, 1961.

ELAIUY, M.L.C. **Biodigestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar: abordagem do modelo ADM1 e eficiência de biodegradação no solo**. 2016. 162f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

ELIA NETO, A. **Estado da arte da vinhaça**. Piracicaba: UNICA - União da Indústria de Cana-de-açúcar, 2016.

ESCUDIÉ, R. et al. Hydrodynamic and biokinetic models of an anaerobic fixed-bed reactor. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2311-2323, 2005.

FERRAZ JÚNIOR, A.D.N. **Digestão anaeróbia da vinhaça da cana de açúcar em reator acidogênico de leito fixo seguido de reator metanogênico de manta de lodo.** 2013. 164f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

FORESTI, E. et al. Fundamentos do tratamento anaeróbio In: CAMPOS, J.R. (Coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo.** Rio de Janeiro: ABES/ PROSAB, 1999. cap. 2, p. 29-52.

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. 346f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

GRANATO, E.F. **Geração de energia elétrica pela biodigestão anaeróbica da vinhaça.** 2003. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2003.

HOBBS, S.R. et al. Enhancing anaerobic digestion of food waste through biochemical methane potential assays at different substrate: inoculum ratios. **Waste Management**, v. 71, p. 612-617, 2018.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social.** Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004. (Série cadernos de altos estudos, n. 1).

HOLLIGER, C. et al. Towards a standardization of biomethane potential tests. **Water Science and Technology**, v. 74, n. 11, p. 2515–2522, 2016.

KIYUNA, L.S.M.; FUESS, L.T.; ZAIAT, M. Unraveling the influence of the COD/sulfate ratio on organic matter removal and methane production from the biodigestion of sugarcane vinasse. **Bioresource Technology**, v. 232, p.103-112, 2017.

LENS, P.N.L. et al. Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 41-88, 1998.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas.** 3.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2000.

MÉNDEZ-ROMERO, D.C. et al. Hydrodynamic and kinetic assessment of an anaerobic fixed-bed reactor for slaughterhouse wastewater treatment. **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, p. 273-280, 2011.

METCALF, L.; EDDY, H.P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos.** 5.ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

NOGUEIRA, M.A.F.S.; GARCIA, M.S. Gestão dos resíduos do setor industrial sucroenergético: estudo de caso de uma usina no município de Rio Brilhante, Mato Grosso do Sul. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 17, n. 17, p. 3275-3283, dez. 2013.

OKAMOTO, V.H.T.; POLONI, T.S.; RIBEIRO, R. Caracterização hidrodinâmica de reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de água residuária de laticínios. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA USP (SIICUSP), 22, 2014, Pirassununga. **Anais...** Pirassununga, 2014.

OKIYAMA, D.C.G. **Simulação numérica da hidrodinâmica de biorreator em leito fixo para tratamento de vinhaça**. 2014. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2014.

OWEN, W.F. et al. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, v. 13, p. 485-492, 1978.

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.

PECK, M.W. et al. Effects of temperature shock treatments on the stability of anaerobic digesters operated on separated cattle slurry. **Water Research**, v. 20, n. 4, p. 453-462, 1986.

PERUZZO, V.V. **Estudo da acidogênese e metanogênese aplicada no tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar**. 2017. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Ambientais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

PINTO, C.P. **Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável**. 1999. 162f. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

PRADA, S.M.; GUEKEZIAN, M.; SUÁREZ-IHA, M.E.V. Metodologia analítica para a determinação de sulfato em vinhoto. **Química Nova**, v. 21, p. 249-252, 1998.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal WPCF**, v. 58, p. 406-411, 1986.

ROSSETTO, R.; SANTIAGO, A. D. **Adubação - resíduos alternativos**. AGEITEC - Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_39_711200516717.html#>. Acesso em: 02 jun. 2017.

SANTOS, D.S.; DUDA, R.M.; OLIVEIRA, R.A. Procedimentos analíticos para determinação de sulfeto e sulfato na vinhaça para produção de biogás. In: SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA SUCROENERGÉTICA E DE BIOCOMBUSTÍVEIS, 4, 2016, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: Ciência & Tecnologia, 2016. v. 8. p. 76-80.

SCHIESSER, W.E.; GRIFFITHS, G.W. **A compendium of partial differential equation models: method of lines analysis with Matlab**. Cambridge: University Press, 2009.

SCHÖNHEIT, P.; KRISTJANSSON, J.K.; THAUER, R.K. Kinetic mechanism for the ability of sulfate reducers to out-compete methanogens for acetate. **Archives of Microbiology**, 132, p. 285-288, 1982.

SILVA, A.J. et al. Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 927-935, 2002.

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

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

VAN HAANDEL, A. Aproveitamento dos subprodutos de destilarias de álcool para proteger o meio ambiente e aumentar a rentabilidade. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 27, 2000, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2000. p. 3-8.

VILELA, R.S. **Remoção de matéria orgânica de águas residuárias com elevada concentração de sulfato pelas vias sulfetogênica e metanogênica combinadas**. 2012. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 3. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2005, v.1.

WARD, A.J. et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7928-7940, 2008.