

PRODUÇÃO DE BIOMETANO EM AnSBBR PELA CODIGESTÃO DE VINHAÇA E GLICERINA: EFEITO DA TEMPERATURA

Jéssica Natsumi Yamashiro¹; Lia Paula Poloni Batista¹; Marina Bernardes Preite¹;
José Alberto Domingues Rodrigues²; Suzana Maria Ratusznei²

¹ Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *A busca por alternativas para geração de energia mais limpa direcionou pesquisas voltadas a produção de bioenergia: hidrogênio e/ou metano, pela geração do biogás oriundo da biotransformação dos compostos poluentes. Assim, estudos buscam avaliar a aplicação do reator anaeróbico operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada (AnSBBR) ao tratamento de efluentes industriais visando à remoção de matéria orgânica, de compostos nitrogenados, compostos sulfurosos e produção de bioenergia. Foi analisado o desempenho de um reator AnSBBR com recirculação, visando a geração de metano e adequação ambiental, na codigestão de vinhaça (50%) e glicerina (50%). O AnSBBR (3,1 L) foi operado em batelada alimentada (BA), a 30 e 35°C, com carga orgânica volumétrica aplicada (COVA) de 10 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, com tempo de ciclo (t_c) de 6 h, com tempo de alimentação (t_F) de 180 min. Os melhores resultados ocorreram na operação em batelada alimentada (35°C, t_c = 6 h, t_F = 180 min e 10 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ – Ensaio 2), sendo obtida uma eficiência de remoção da matéria orgânica de 90%, produtividade de metano de 160,4 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ e rendimento entre metano gerado e matéria orgânica consumida de 15,5 mmolCH₄.gDQO⁻¹, indicando a viabilidade do AnSBBR.*

Introdução

O Brasil tem diversificado sua matriz energética com a introdução dos biocombustíveis, como o bioetanol e o biodiesel. Em média, 8-15 L de vinhaça são gerados para cada litro de etanol produzido, a qual consiste de diferentes compostos orgânicos (Hui e Shuri, 2013) e para cada 100 kg de biodiesel produzidos, aproximadamente 10 kg de glicerina bruta é gerada (Lovato et al., 2016). O tratamento da vinhaça em reator anaeróbico operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada (AnSBBR) poder ser realizado como uma alternativa para a operação contínua comumente usada (Albanez, et al. 2016).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi a aplicação de um AnSBBR na codigestão de vinhaça e glicerina visando a produção de metano e adequação ambiental. O processo foi avaliado em função da eficiência de remoção da matéria orgânica, da estabilidade, e dos índices de desempenho referentes à produtividade molar e rendimento de metano. Para isso foi avaliada a influência da temperatura.

Material e Métodos

AnSBBR com biomassa imobilizada e recirculação da fase líquida

A Figura 1 mostra o esquema do sistema utilizado para a produção de biometano a partir da codigestão de vinhaça e glicerina. O reator era constituído por um frasco de acrílico cilíndrico com as seguintes dimensões: 540 mm de altura, 100 mm de diâmetro externo e 3,5 mm de espessura de parede. A parte inferior do reator era composta por um compartimento de 40 mm de altura destinado a favorecer a distribuição da água residuária e, na parte superior, havia um compartimento com 60 mm de altura que foi utilizado como câmara coletora de biogás (CH₄ e CO₂). Dessa forma, o volume total do reator foi de 4,3 L (volume vazio).

O sistema de recirculação foi composto (i) por um reservatório lateral, com volume de 2,9 L (volume vazio), constituído por um frasco de acrílico cilíndrico com as seguintes dimensões: 430 mm de altura, 100 mm de diâmetro externo e 3,5 mm de espessura de parede; e (ii) de uma bomba peristáltica com vazão ajustável, marca *Ismatec* modelo MCP, com vazão máxima de 52,3 L.h⁻¹. Um tubo graduado de 100 mL foi interligado ao sistema de recirculação para medidas da vazão de recirculação. Dessa forma, o volume total resultante da soma do volume do reator (4,3 L) e do reservatório (2,9 L) foi de 7,2 L.

Uma unidade de controle foi utilizada para automatizar as operações de carga, descarga e recirculação. A alimentação e descarga foram realizadas por bombas tipo diafragma marca *Prominent*[®], modelos Beta/5 (com capacidade de até 30 L.h⁻¹) e Concept/0223 (com capacidade de até 23 L.h⁻¹), respectivamente, auxiliadas por um sistema de automação composto por temporizadores marca *Coel*[®], modelo RTST/20.

O suporte de imobilização da biomassa foi acondicionado entre telas de aço Inox – 316, revestidas na parte superior por telas de PVC, dividindo a altura de 540 mm do reator em 5 estágios para evitar a compactação do leito e a passagem das partículas de suporte entre os estágios. O reator foi colocado em uma câmara mantida a 30 ± 1 °C, na qual a manutenção da temperatura foi realizada por um sistema composto de sensor, controlador (*Novus*[®], modelo N480), ventilador e resistência elétrica.

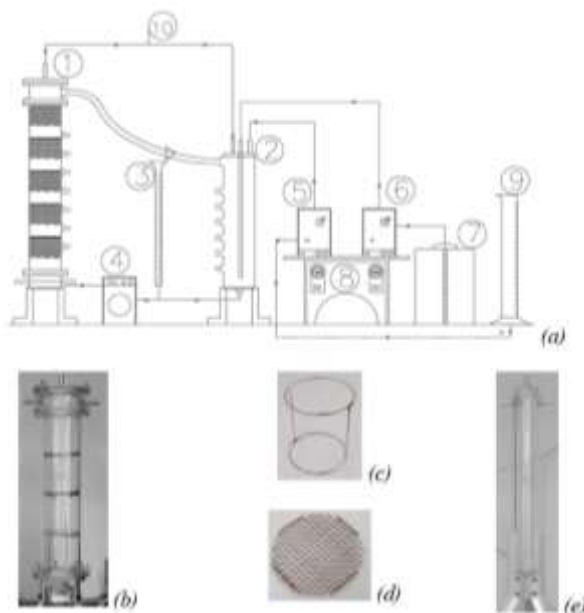


Figura 1:Esquema do (a) AnSBBR com recirculação utilizado nos ensaios e detalhes do (b) reator, (c) suporte da tela de aço, (d) tela de aço e (e) reservatório

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

Água residuária

A água residuária alimentada ao AnSBBR para produção de biometano foi formulada a base de vinhaça (50%) e glicerina (50%) e suplementada com uréia e bicarbonato de sódio. A vinhaça foi obtida como o efluente da produção de bioetanol. A glicerina utilizada como co-substrato foi proveniente de uma usina de biodiesel. A suplementação de alcalinidade pela adição de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), foi necessária em função das características da água residuária. O valor foi de uma razão 1:2 (DQO/NaHCO₃).

Inóculo

O inóculo utilizado nos experimentos foi proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves

(Dacar Industrial S.A.), sediada em Tietê, SP. Este inóculo apresenta uma concentração de sólidos totais (ST) e de sólidos voláteis totais (SVT) de 62 e 51 g.L⁻¹, respectivamente.

Imobilização da biomassa anaeróbia

O suporte de imobilização da biomassa foi espuma de poliuretano na forma de cubos de 0,5 cm de lado, com densidade aparente de 23 kg.m⁻³ e porosidade próxima a 95% (produzida pela empresa Edmil Indústria e comércio – Elói Mendes, MG) confeccionada sem adição de corantes ou aditivos.

O lodo anaeróbio foi imobilizado nas partículas de espuma de poliuretano, conforme metodologia proposta por Zaiat et al. (1994). A espuma de poliuretano foi colocada em contato com o lodo por um período de 2 horas. Decorrido este período, as matrizes com as células aderidas foram colocadas em meio (o mesmo utilizado no experimento) para lavagem dos sólidos fracamente aderidos. O meio foi drenado, finalizando o preparo do inóculo.

Análises físico-químicas e exames microbiológicos

O monitoramento do reator foi efetuado medindo-se, em amostras do afluente e do efluente, a matéria orgânica nas formas não filtrada (C_{ST}) e filtrada (C_{SF}) como demanda química de oxigênio (DQO), glicerina (Bondioli e Bella (2005) e de carboidratos totais (Dubois *et al.*, 1956), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), alcalinidade à bicarbonato (AB), ácidos voláteis totais (AVT), sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), além da medida do pH e do volume de meio alimentado/d Descarregado. Tais análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1995). Esses parâmetros foram monitorados com uma frequência de duas a quatro vezes por semana. Os compostos intermediários do metabolismo anaeróbio (acetona, metanol, etanol, n-butanol, ácidos acético, propiônico, butírico, iso-butírico, valérico, iso-valérico e capróico) foram analisados por cromatografia em fase gasosa, pelo método “*head-space*”, utilizando um cromatógrafo Agilent Technologies® modelo 7890 GC System, equipado com detector de ionização de chama. A composição do biogás formado pelo metabolismo anaeróbio foi analisada por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um cromatógrafo Agilent Technologies® modelo 7890 GC System equipado com detector de condutividade térmica. O volume produzido foi aferido por meio de medidor de gás Ritter modelo MilligasCounter.

Condições de operação do AnSBBR

Na Tabela 1 são apresentadas as duas condições de operação implementadas. O AnSBBR foi operado em batelada alimentada (BA) com concentração afluente (C_{SAFL}) de 7500 mgDQO.L⁻¹, carga orgânica volumétrica aplicada (COVA) de 10 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, tempo de ciclo de 6 h, tempo de alimentação (t_F) de 180 min, volume alimentado/d Descarregado de 1,0 L e temperatura de 30 e 35 °C, respectivamente para condição 1 e 2.

Tabela 1 – Condições experimentais implementadas ao AnSBBR

Condição	Afluente	Operação	C _{SAFL} (mgDQO.L ⁻¹)	t _c (h)	t _F (min)	COVA (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	T (°C)
1	G/V	BA	7500	6,0	180	10,0	30
2	G/V	BA	7500	6,0	180	10,0	35

A operação do reator foi realizada da seguinte forma: no primeiro ciclo foram alimentados 3,0 L de meio ao sistema (1,5 L no reator e 1,5 L no reservatório) em 20 min, sendo que o reator foi previamente preenchido com o suporte inerte e biomassa (inóculo). Após o término da alimentação, a vazão de recirculação (20 L.h⁻¹ – velocidade de recirculação de 0,2 cm.s⁻¹) foi ligada. No final do ciclo a recirculação foi desligada e foram descarregados

1,0 L de meio em 10 min, sendo que 2,0 L de volume residual foram mantidos no sistema (1,5 L no reator e 0,5 L no reservatório). Logo após essa descarga, um novo ciclo teve início, com a alimentação de 1,0 L de meio com vazão constante, com tempos de enchimento de 180 minutos, além da recirculação da fase líquida. Ao término do ciclo, a recirculação foi interrompida e, em seguida, ocorreu a descarga em 10 min e, assim, o ciclo foi repetido, caracterizando as bateladas alimentadas sequenciais. Uma vez atingida a estabilidade nas duas condições experimentais, foram obtidos os perfis de concentração de matéria orgânica, de concentração de ácidos voláteis totais, de metabólitos intermediários, de alcalinidade a bicarbonato, de pH e de biogás.

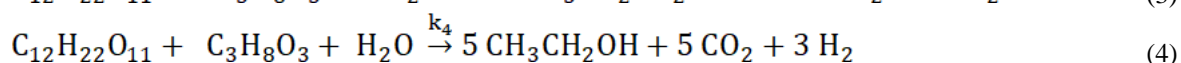
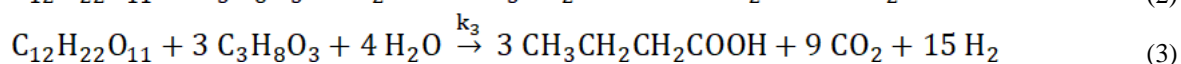
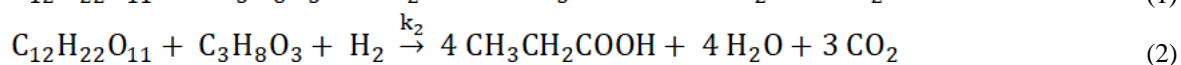
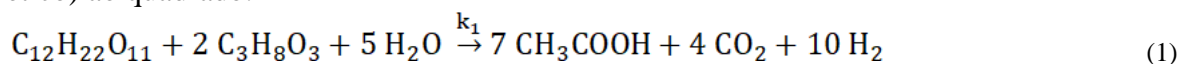
Modelo cinético

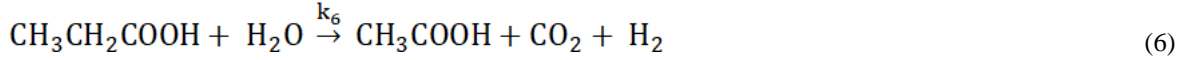
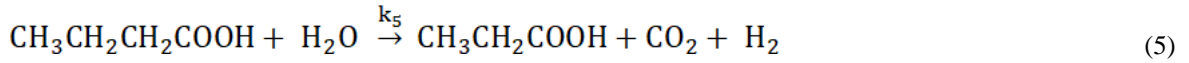
O cálculo das velocidades das reações para a metanogênese segue o modelo cinético de degradação de matéria orgânica desenvolvido por Rodrigues et al. (2004), com base no modelo de Bagley e Brodtkorb (1999). Este último é uma adaptação de outro modelo, proposto pela International Water Association (IWA) e aplicado a sistemas de tratamento com lodo ativado. No modelo cinético adotado, desenvolvido para reatores anaeróbios operados em batelada sequencial, o processo de degradação da matéria orgânica é simplificado em 9 etapas (Equações de 1 a 9). Nas primeiras 4 etapas paralelas (hidrólise e acidogênese) os substratos (S) sacarose e glicerina são convertidos em ácido acético (HAc), ácido propiônico (HPr), ácido butírico (HBu) e etanol (EtOH), essas reações ocorrem paralelamente. Nas 3 etapas seguintes (acetogênese), os ácidos secundários ácido propiônico (HPr) e ácido butírico (HBu) são consumidos formando ácido acético. Finalmente, nas 2 etapas independentes (metanogênese), tem-se as rotas acetoclásticas e hidrogenotróficas de produção de metano. Em todas as etapas são consideradas de primeira ordem.

As Equações (10) a (16) apresentam as equações de velocidade de reação para o consumo de substrato (r_s), formação e consumo de ácido acético (r_{HAc}), ácido propiônico (r_{HPr}), ácido butírico (r_{HBu}), etanol (r_{EtOH}), hidrogênio (r_H) e formação de metano (r_M), respectivamente, sendo que k_{1S} , k_{2S} , k_{3S} , k_{4S} , k'_{1S} , k_{1HAc} , k_{6HAc} , k_{8HAc} , k_{2HPr} , k_{5HPr} , k_{6HPr} , k_{3HBu} , k_{5HBu} , k_{4EtOH} , k_{7EtOH} , k_{1H} , k_{2H} , k_{3H} , k_{5H} , k_{6H} , k_{9H} , k_{7M} , k_{8M} , e k_{9M} são os mesmos parâmetros cinéticos aparentes, só que associados ao consumo de substrato, formação e consumo de ácidos voláteis, e formação de metano. O parâmetro cinético “k” é relacionado com a velocidade de reação, indicando uma relação com o tempo que é necessário para a concentração (S, HAc, HPr, HBu, EtOH, H e M) atingir um valor residual de acordo com a hipótese do modelo cinético. Os índices “1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9” estão relacionados com as reações. Os índices “S, HAc, HPr, HBu, EtOH, H e M” estão relacionados com os valores experimentais usados para calcular esses parâmetros.

Nas Equações (17) a (23) apresentam o balanço de massa do reator no modo batelada ($F = 0$) e batelada alimentada ($F \neq 0$) com o modelo cinético (substrato, ácidos voláteis e metano). Essas equações são utilizadas para determinar os parâmetros cinéticos do modelo. Os índices “A” estão relacionados com as concentrações dos compostos no afluente.

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





$$r_S = -(k_{1S} + k_{2S} + k_{3S} + k_{4S}) \cdot C_S = -k'_{1S} \cdot C_S \quad (10)$$

$$r_{\text{HAc}} = k_{1\text{HAc}} \cdot C_S + k_{6\text{HAc}} \cdot C_{\text{HPr}} - k_{8\text{HAc}} \cdot C_{\text{HAc}} \quad (11)$$

$$r_{\text{HPr}} = k_{2\text{HPr}} \cdot C_S + k_{5\text{HPr}} \cdot C_{\text{HPr}} - k_{6\text{HPr}} \cdot C_{\text{HBu}} \quad (12)$$

$$r_{\text{HBu}} = k_{3\text{HBu}} \cdot C_S - k_{5\text{HBu}} \cdot C_{\text{HBu}} \quad (13)$$

$$r_{\text{EtOH}} = k_{4\text{EtOH}} \cdot C_S - k_{7\text{EtOH}} \cdot C_{\text{EtOH}} \quad (14)$$

$$r_H = k_{1H} \cdot C_S - k_{2H} \cdot C_S + k_{3H} \cdot C_S + k_{5H} \cdot C_{\text{HBu}} + k_{6H} \cdot C_{\text{HPr}} - k_{9H} \cdot C_H \quad (15)$$

$$r_M = k_{8M} \cdot C_{\text{HAc}} + k_{7M} \cdot C_{\text{EtOH}} + k_{9M} \cdot C_H \quad (16)$$

$$\frac{dv}{dt} = F \quad (17)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{\text{SA}} - C_{\text{SF}}) + r_S \quad (18)$$

$$\frac{dC_{\text{HAc}}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{\text{HAcA}} - C_{\text{HAc}}) + r_{\text{HAc}} \quad (19)$$

$$\frac{dC_{\text{HPr}}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{\text{HPrA}} - C_{\text{HBu}}) + r_{\text{HPr}} \quad (20)$$

$$\frac{dC_{\text{HBu}}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{\text{HBuA}} - C_{\text{HBu}}) + r_{\text{HBu}} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{\text{EtOH}}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{\text{EtOHA}} - C_{\text{EtOH}}) + r_{\text{EtOH}} \quad (22)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = -\frac{F}{V} \cdot (C_M) + r_M \quad (23)$$

Resultados e Discussão

Monitoramento do reator

Nas Tabelas 2 a 7, COVA é a carga orgânica aplicada volumétrica; t_C é o tempo de ciclo; $C_{\text{SAFLÉ}}$ a concentração da água residuária; $C_{\text{CAFLÉ}}$ a concentração de carboidratos na água residuária; C_{GAFL} é a concentração da glicerina na água residuária; C_S é a concentração de matéria orgânica (C_{ST} para amostras não filtradas e C_{SF} para amostras filtradas); C_C é a concentração de carboidratos (C_{CT} para amostras não filtradas e C_{CF} para amostras filtradas); C_G é a concentração de glicerina; ε_S é a eficiência de remoção de matéria orgânica (ε_{ST} para amostras não filtradas e ε_{SF} para amostras filtradas); ε_C é a eficiência de remoção de carboidratos (ε_{CT} para amostras não filtradas e ε_{CF} para amostras filtradas); ε_G é a eficiência de remoção de glicerina; AB é a alcalinidade a bicarbonato; AVT é a concentração de ácidos voláteis totais; ST é a concentração de sólidos totais; SVT é a concentração de sólidos voláteis totais; SST é a concentração de sólidos em suspensão totais; SSV é a concentração de sólidos em suspensão voláteis; V é o volume tratado.

Tabela 2 – Valores médios de concentração e de eficiência de remoção de matéria orgânica nas duas condições.

Condição	COVA (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	t _c (h)	C _{SAFL} (mgDQO.L ⁻¹)	C _S (mgDQO.L ⁻¹)		ε _S (%)	
				C _{ST}	C _{SF}	ε _{ST}	ε _{SF}
1	9,98	6	7540 ± 385	764 ± 146	770 ± 183	90 ± 2	91 ± 2
2	9,88	6	7388 ± 347	757 ± 209	665 ± 169	90 ± 3	91 ± 2

Tabela 3 – Valores médios de concentração e de eficiência de remoção de carboidratos nas duas condições.

Condição	COVA (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	t _c (h)	C _{CAFL} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	C _C (mgCarboidrato.L ⁻¹)		ε _C (%)	
				C _{ST}	C _{SF}	ε _{ST}	ε _{SF}
1	9,98	6	622 ± 132	73 ± 23	60 ± 16	88 ± 4	90 ± 3
2	9,88	6	664 ± 165	74 ± 17	65 ± 13	89 ± 3	90 ± 2

Tabela 4 – Valores médios de concentração e de eficiência de remoção de glicerina nas duas condições.

Condição	COVA (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	t _c (h)	C _{GAFL} (mgGlicerina.L ⁻¹)	C _G (mgGlicerina.L ⁻¹)		ε _G (%)	
				C _{SF}	ε _{SF}		
1	9,98	6	3594 ± 488	9,5 ± 2	99,7 ± 0,1		
2	9,88	6	4281 ± 306	11,6 ± 4	99,7 ± 0,1		

Tabela 5 – Valores médios de alcalinidade a bicarbonato, de concentração de ácidos voláteis totais e volume de efluente nas duas condições.

Condição	COVA (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	t _c (h)	AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)		AVT (mgH _{AC} .L ⁻¹)		V (L)
			Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	
1	9,98	6	1649 ± 130	2679 ± 102	836 ± 81	141 ± 30	1,04 ± 0,04
2	9,88	6	1673 ± 94	2447 ± 100	796 ± 74	123 ± 98	1,06 ± 0,05

Tabela 6 – Valores médios de concentração de sólidos totais e sólidos voláteis totais nas duas condições no afluente e no efluente

Condição	COVA (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	t _c (h)	ST (mg.L ⁻¹)		SVT (mg.L ⁻¹)	
			Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
1	9,98	6	6060 ± 999	4702 ± 676	2418 ± 860	926 ± 205
2	9,88	6	8469 ± 1045	4163 ± 300	5077 ± 907	893 ± 97

Tabela 7 – Valores médios de concentração de sólidos em suspensão totais e sólidos em suspensão voláteis em todas as condições no afluente e no efluente

Condição	COVA (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	t _c (h)	SST (mg.L ⁻¹)		SSV (mg.L ⁻¹)	
			Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
6	9,98	6	167 ± 39	121 ± 23	116 ± 22	100 ± 10
7	9,88	6	112 ± 26	91 ± 15	83 ± 2	67 ± 19

Analisando os valores de eficiência de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO para amostras de efluente (filtrado e não filtrado) e afluente (Tabela 2), observa-se que as duas condições apresentam alta eficiência de remoção. A variação de temperatura não apresentou influência no valor de eficiência de remoção de matéria orgânica, uma vez que as condições 1 e 2 apresentaram desempenhos equivalentes com valores médios de eficiência de remoção iguais de 91 ± 2 %.

Analisando os valores de eficiência de remoção de carboidratos, para amostras de

efluente (filtrado e não filtrado) e afluente (Tabela 3), observou-se que as duas condições apresentam alta eficiência de remoção. A variação de temperatura não apresentou influência significativa no valor de eficiência de remoção de carboidratos, uma vez que as condições 1 e 2 apresentaram desempenhos equivalentes com valores médios de eficiência de remoção muito próximos ($90 \pm 3 \%$ e $90 \pm 2 \%$ respectivamente).

Analisando os valores de eficiência de remoção de glicerina, para amostras de efluente filtrado e afluente (Tabela 4), observa-se que todas as condições apresentam alta eficiência de remoção de, aproximadamente, 100 %, independente da variável alterada (temperatura). Assim, o sistema poderá ser operado em qualquer uma das condições sem prejuízos em termos de eficiência de remoção de glicerina, o que mostra a flexibilidade operacional desse sistema.

Observa-se (Tabela 5) que os valores de alcalinidade a bicarbonato do efluente foram sempre superiores aos valores do afluente, indicando que houve geração de alcalinidade no sistema em todas as condições impostas ao AnSBBR. Com relação à concentração de ácidos voláteis totais, observa-se que a concentração sempre foi inferior no efluente em relação aos valores no afluente, em função do consumo dos mesmos na etapa de metanogênese.

Indicadores de performance no AnSBBR

Na Tabela 8 V_G é produção volumétrica média acumulada de biogás; V_{CH_4} é a produção volumétrica média acumulada de metano, C_{CH_4} é a concentração de metano no biogás e Y_{CH_4} é a fração molar de metano no biogás.

Tabela 8 – Produção volumétrica média acumulada de biogás (V_G) e de metano (V_{CH_4}), concentração média (C_{CH_4}) e fração molar média de metano (Y_{CH_4}) nas duas condições.

Condições	V_G (mL-CNTP)	V_{CH_4} (mL-CNTP)	C_{CH_4} (mmol.L ⁻¹)	Y_{CH_4} (%)
1	2982	2479	23,88	83,1
2	2591	2156	23,75	83,2

Analisando-se a Tabela 8, verifica-se que a condição 1 (10 gDQO.L⁻¹.d⁻¹/ 6 h/ 30 °C/ BA) foi a que apresentou o maior valor médio de produção volumétrica acumulada de biogás e de metano, em comparação da condição 2 (10 gDQO.L⁻¹.d⁻¹/ 6 h/ 35 °C/ BA). Ou seja, o aumento de temperatura, de 30 para 35°C, implicou em queda da produção de biogás e de metano.

A Tabela 9 apresenta os valores de carga orgânica volumétrica aplicada (COVA), carga orgânica específica aplicada (COAE), carga orgânica removida volumétrica (CORV), carga orgânica removida específica (CORE), rendimento entre metano produzido e matéria orgânica aplicada (RMCA), rendimento entre metano produzido e matéria orgânica removida (RMCR), produtividade molar volumétrica (PrM), produtividade molar específica (PrME), produção molar diária de metano (n_{CH_4}) e a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator (M_{SVT}) para as condições 1 e 2.

Verifica-se que a condição 1 (10 gDQO.L⁻¹.d⁻¹/ 6 h/ 30 °C/ BA) foi a que apresentou o maior valor de produtividade molar volumétrica (PrM), maior mol de metano (n_{CH_4}) e maiores valores de rendimento entre metano produzido e matéria orgânica aplicada (RMCA) e matéria orgânica removida (RMCR), em comparação da condição 2 (10 gDQO.L⁻¹.d⁻¹/ 6 h/ 35 °C/ BA) Ou seja, o aumento de temperatura, de 30 para 35°C, implicou em queda da produtividade molar, no número de mol de metano e no rendimento entre metano produzido e matéria orgânica aplicada e matéria orgânica removida.

Tabela 9 – Valores de carga orgânica volumétrica: aplicada e específica, carga orgânica removida: volumétrica e específica, rendimento entre metano produzido e matéria orgânica: aplicada e removida, produtividade: molar volumétrica e específica e a massa de sólido, no interior do reator para as condições 1 e 2.

Parâmetro	Unidades	Condições	
		1	2
COVA	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	9,98	9,88
CORV	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	9,04	8,99
COEA	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,30	0,21
CORE	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,27	0,19
RMCA	(molCH ₄ .kgDQO ⁻¹)	14,13	12,34
RMCR	(molCH ₄ .kgDQO ⁻¹)	15,60	13,56
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	140,98	121,97
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	4,26	2,57
n _{CH4}	(molCH ₄ .d ⁻¹)	0,44	0,38
M _{SVT}	(g)	103,85	149,5

Modelo cinético da rota metabólica

A Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos relacionados ao consumo de substrato (k'_{1S}), à formação (k_{1HAC} , k_{6HAC}) e ao consumo (k_{8HAC}) de ácido acético; à formação (k_{2HPr} e k_{5HPr}) e ao consumo (k_{6HPr}) do ácido propiônico; à formação (k_{3HBU}) e ao consumo do ácido butírico (k_{5HBU}); à formação (k_{4EtOH}) e ao consumo (k_{7EtOH}) do etanol; à formação (k_{1H} , k_{5H} , k_{6H}) e ao consumo (k_{2H} , k_{9H}) de hidrogênio e à formação do metano (k_{8M} , k_{7M} e k_{9M}).

Tabela 10 – Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica.

Parâmetros	Condições	
	1	2
k'_{1S} (h ⁻¹)	13,01	23,01
k_{1HAC} (h ⁻¹)	5,68	7,76
k_{6HAC} (h ⁻¹)	0,00	0,00
k_{8HAC} (h ⁻¹)	0,48	0,54
k_{2HPr} (h ⁻¹)	4,74	5,62
k_{5HPr} (h ⁻¹)	0,00	0,00
k_{6HPr} (h ⁻¹)	0,83	0,77
k_{3HBU} (h ⁻¹)	0,80	1,70
k_{5HBU} (h ⁻¹)	0,47	1,31
k_{4EtOH} (h ⁻¹)	2,13	0,78
k_{7EtOH} (h ⁻¹)	1,38	0,77
k_{1H} (h ⁻¹)	0,03	0,00
k_{2H} (h ⁻¹)	0,46	10,08
k_{3H} (h ⁻¹)	0,02	0,00
k_{5H} (h ⁻¹)	0,00	0,10
k_{6H} (h ⁻¹)	0,05	0,03
k_{9H} (h ⁻¹)	0,10	0,53
k_{7M} (h ⁻¹)	0,00	0,00
k_{8M} (h ⁻¹)	5,60	12,00
k_{9M} (h ⁻¹)	89,97	9,38

Pelos parâmetros cinéticos ajustados (Tabela 10), tem-se que a produção de metano na condições 1 (k_{8M} 5,60 h⁻¹ e k_{9M} 89,97 h⁻¹) acontece, principalmente, pela via hidrogenotrófica, pois os parâmetros cinéticos k_{9M} , associados à produção de metano pelo consumo de

hidrogênio (Equação 21), são maiores do que os parâmetros k_{8M} , associados à produção de metano pelo consumo de ácido acético (Equação 20). Enquanto na condição 2 (k_{8M} 12,0 h^{-1} e k_{9M} 9,38 h^{-1}), a produção de metano acontece essencialmente pela via acetoclástica. A condição que apresentou os maiores valores dos parâmetros cinéticos relacionados à formação de metano (k_{8M} e k_{9M}) foi a condição 1 (10 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}/6 h/30\text{ }^{\circ}C/BA$), ou seja, com maior COVA, tempo de ciclo intermediário (6 h) a 30°C.

A Figura 2 apresentam os valores obtidos experimentalmente e os valores obtidos pelo ajuste do modelo cinético de primeira ordem (linhas), ambos ao longo do ciclo, para as variáveis monitoradas e que estão relacionadas com o entendimento do metabolismo metanogênico na codigestão (glicerina e vinhaça em proporção de 50%).

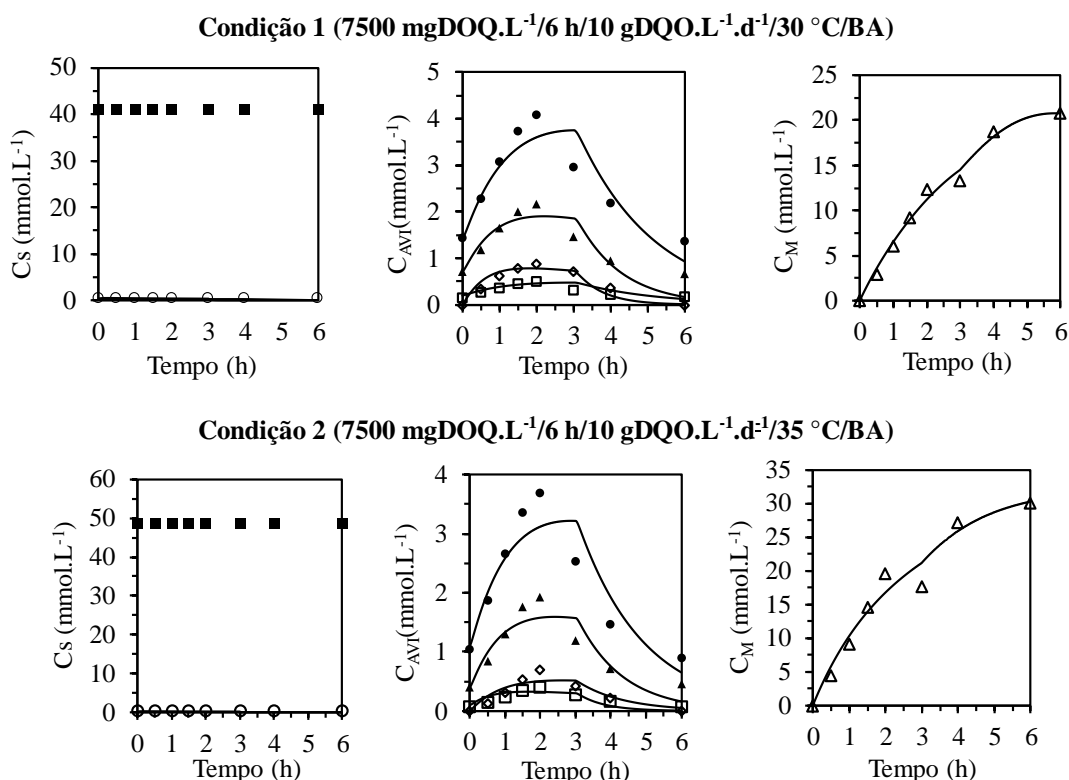


Figura 2 – Perfis de concentração de substrato no afluente (■), efluente filtrado (○), ácido acético (●), ácido propiônico (▲), ácido butírico (□), etanol (◇) e metano (Δ) (valores experimentais: marcadores e modelo cinético: linhas) para as Condições 1 e 2.

Conclusões

No estudo da produção de biometano em AnSBBR com recirculação da fase líquida, aplicado à codigestão de glicerina (50 %) e vinhaça (50%), avaliando-se a influência da temperatura (30 e 35 °C), foi possível observar:

(i) obtiveram-se altas eficiências de remoção de matéria orgânica (91 %), de carboidratos (90 %) e de glicerina (99,7 %) para amostras filtradas nas duas condições implementadas;

(ii) não houve acúmulo de ácidos voláteis totais em nenhuma das condições impostas ao AnSBBR. Além disso os valores de alcalinidade a bicarbonato do efluente foram sempre superiores aos valores do afluente, indicando que houve geração de alcalinidade no sistema em todas as condições. Os metabólitos intermediários predominantes foram o ácido acético e o ácido propiônico;

(iii) O aumento da temperatura para 35°C (condição 2) implicou em queda da produtividade molar e na diminuição no rendimento entre metano produzido e matéria orgânica aplicada (RMCA) e matéria orgânica removida (RMCR);

(iv) a condição em batelada alimentada com maior COVA ($10,0 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) a 30°C (condição 1) foi a que apresentou os maiores valores dos parâmetros cinéticos relacionados à formação de metano (k_{8M} e k_{9M}). Além disso os valores obtidos indicaram que a produção de metano ocorreu, principalmente, pela via hidrogenotrófica.

Referências Bibliográficas

- Albarez, R.; Lovato, G.; Zaiat, M.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D. (2016) Optimization, Metabolic Pathways Modeling and Scale-Up Estimative of an AnSBBR Applied to Biohydrogen Production by Co-Digestion of Vinasse and Molasses. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 20473-20484.
- Bondioli, P.; Bella, L.D. (2005) An Alternative Spectrophotometric Method for the Determination of Free Glycerol in Biodiesel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **107**, 153-157.
- Bagley, D. M. e Brodkorb, T.S. (1999) Modeling Microbial Kinetics in an Anaerobic Sequencing Batch Reactor – Model Development and Experimental Validation. *Water Environmental Research*, **71**, 1320-1332.
- Dubois, S. M.; Gilles, K.A.; Hamilton, J.L.; Rebers, P.A.; Smith, F. (1956) Colorimetric Methods for Determination of Sugar and Related Substance. *Analytical Chemistry*, **228**, 13-21.
- Hui, Y.; Shuri, L. (2013) Emergency Analysis of Cassava Vinasse Treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, **91**, 503-507.
- Lovato, G.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M. (2016) Co-digestion of Whey with Glycerin in an AnSBBR for Biomethane Production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **178**, 126-143.
- Rodrigues, J.A.D.; Pinto, A.G.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Gedraite, R. (2004) Enhancement of the performance of an anaerobic sequencing batch reactor treating low strength wastewater through implementation of a variable stirring rate program. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **21**, 423-434.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995) 19th ed. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- Zaiat, M.; Cabral, A.K.A.; Foresti, E. (1994) Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor for Wastewater Treatment: Conception and Performance Evaluation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **11**, 33-42.