# UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

# PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

# PRODUÇÃO DE METANO EM REATOR ANSBBR A PARTIR DE EFLUENTE DE FECULARIA PREVIAMENTE ACIDIFICADO: DESEMPENHO E VIABILIDADE ECONÔMICA

ANGELO GABRIEL MARI

Cascavel, janeiro de 2018

# ANGELO GABRIEL MARI

# PRODUÇÃO DE METANO EM REATOR AnSBBR A PARTIR DE EFLUENTE DE FECULARIA PREVIAMENTE ACIDIFICADO: DESEMPENHO E VIABILIDADE ECONÔMICA

Tese apresentada ao Programa de Pósgraduação *Stricto Sensu* em Engenharia como cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, na Área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

**Orientação**: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a.</sup> Simone Damasceno Gomes

Cascavel, janeiro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Sistema de Bibliotecas - UNIOESTE)

M285p	Mari, Angelo Gabriel. Produção de metano em reator anSBBR a partir de efluente de fecularia previamente acidificado: desempenho e viabilidade econômica / Angelo Gabriel Mari Cascavel (PR), 2018. 115 f.
	Orientadora: Prof <sup>a</sup> . Dr <sup>a</sup> . Simone Damasceno Gomes Revisora: Ana Maria Martins Alves Vasconcelos Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, 2018, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Agrícola. Inclui Bibliografia
	<ol> <li>Biogás. 2. Biohidrogênio. 3. Digestão anaeróbia. 4.</li> <li>Viabilidade econômica. I. Gomes, Simone Damasceno, orient. II.</li> <li>Vasconcelos, Ana Maria Martins Alves, rev. III. Universidade</li> <li>Estadual do Oeste do Paraná. IV. Título.</li> </ol>
	CDD 633.682

Rosângela A. A. Silva – CRB 9ª/1810





Campus de Cascavel CNPJ 78680337/0002-65 Rua Universitária, 2069 - Jardim Universitário - Cx. P. 000711 - CEP 85819-110 Fone:(45) 3220-3000 - Fax:(45) 3324-4566 - Cascavel - Paraná

# ANGELO GABRIEL MARI

Produção de Metano em reator AnSBBR a partir de efluente de reator acidogênico abastecido com água residuária de fecularia

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:

> Orientador(a) Sunone Damasceno Gomes Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Felipe Eng Sanenez

Universidad de Ciencias Médicas de La Habana-Cuba (UCMH)



Universidade de São Paulo (USP)

Luciane Sene

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Maria Hermínia Ferreira Tavares

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 31 de janeiro de 2018

## BIOGRAFIA

Ângelo Gabriel Mari, nascido em 28 de maio de 1986 no município de Foz do Iguaçu, estado do Paraná. Graduou-se em Engenharia Ambiental pela Faculdade Dinâmica Cataratas (UDC), 2008. Especializou-se em Agrimensura e Geoprocessamento pela Faculdade União das Américas (Uniamérica), em 2010. Especializou-se em Gestão Ambiental de Municípios pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), em 2011. Especializou-se em Energias Renováveis com Ênfase em Biogás pela Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), em 2012. Concluiu o Mestrado em Energia na Agricultura pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), em 2014. Atuou como Professor Substituto na Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina entre os anos de 2013 e 2015, nas áreas de Hidráulica Geral; Hidrologia e Manejo de Bacias Hidrográficas; Climatologia e Meteorologia Agrícola; Fontes Alternativas de Energia; Poluição Ambiental; Matemática e Física. Em 2014 ingressou no Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, na área de concentração de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná, orientado pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Simone Damasceno Gomes. Em 2017, realizou um estágio de doutorado sanduíche sob a supervisão do Dr. Elias Razo-Flores, no Instituto Potosino de Investigación Científica yTecnológica (IPICyT), em San Luís Potosí, México.

"As interações próximas e complexas de tantos organismos procarióticos de dois reinos da biologia tão diferentes neste processo prevalentemente natural são verdadeiramente surpreendentes"

Bruce E. Rittmann & Perry L. McCarty

A Álvaro e Edemari Mari, meus maravilhosos pais

dedico.

### AGRADECIMENTOS

A Deus, sempre.

À minha orientadora, Dr<sup>a</sup> Simone Damasceno Gomes, pelo aprendizado, confiança e amizade.

À Cris Andreani, pela amizade e pelas inestimáveis lições ao longo de todo o projeto.

À Tamiris "Tatão" Tonello, minha amiga, parceira, irmã. Seu apoio foi fundamental, do Brasil ao México.

Ao camarada Euro, por tantas coletas de água residuária, tantas histórias, tantos churrascos, tantos ensinamentos para a vida e por toda a ajuda.

Aos companheiros do laboratório, José Roberto "Zézão" Fernandes, Lucas Didoné, Giovani Biasotto, Ana Paula Trevisan, Kauanna, Luana, Raquel, pela força, pelo trabalho fora do horário, pelas tantas risadas e pelo apoio essencial, principalmente no tempo em que estive longe do reator.

Aos amigos Cris Paloschi e Edison, pela paciência e por toda a ajuda nos laboratórios.

Ao parceiro Ricardo "Rico" Muller, por mais esta vivência, e pelo apoio, pelos rangos, mates, vinhos, confusões, dicas, por tudo, amigo!

Ao meu mestre, Dr. Elisandro Pires Frigo - com quem aprendi muito - por todas as oportunidades e ensinamentos.

A todos os colegas da Universidade Federal do Paraná.

A Neiva e a toda equipe da Cassava, pelo apoio, atenção e por todas as informações.

Às fecularias Fino Amido e Subida, pelo acolhimento e apoio.

Ao amigo Rafael Hernando de Aguiar González e à equipe do CIBiogás, pelas referências e por todo apoio.

Ao companheiro Dr. Ronaldo Bulhões, pelas referências na área econômica, pelas palavras amigas, e por todo o apoio ao longo do doutorado.

A los Doctores Elías Razo-Flores, Felipe Alatriste-Mondragón y Maria de Lourdes Berenice Celis García, del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, por recibirnos amablemente, y por brindarnos con la excelente oportunidad de trabajar con ustedes. Muchas gracias, doctores!

A los compañeros, Jesus "Chuíyn" Montoya, Karime Olmos, Rodolfo Palomo, Miguel Carmona, Joel Gutierrez, Deny Munguía, Fernanda Rosillo, Karen Gallindo, Jack Rincón,

Guillermo Vidriales, y a los demás compañeros de IPICyT, por todas las ayudas que nos prestaron, por todos los chistes, por el español y por la jerga que nos enseñaron, y por recibirnos de brazos abiertos!

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

À Tânia, minha companheira, pelo carinho, paciência e dedicação.

Ao meu irmão Alvarinho, por estar sempre junto, e à sua esposa Ana Cláudia, pela amizade (e por dirigir a camioneta para que eu pudesse dormir, durante a época das disciplinas...).

E, principalmente, aos meus pais, Álvaro e Edemari, pelo apoio, pela fé e pelo incentivo durante toda minha caminhada educativa.

# PRODUÇÃO DE METANO EM REATOR ANSBBR A PARTIR DE EFLUENTE DE

# FECULARIA PREVIAMENTE ACIDIFICADO: DESEMPENHO E VIABILIDADE

# ECONÔMICA

#### RESUMO

As indústrias de produção de fécula de mandioca têm nas águas residuárias seu principal passivo ambiental, e o sistema de digestão anaeróbia em duas fases representa uma alternativa relevante de tratamento, devido à eficiência em remover a carga orgânica e a capacidade de produção de biogás. Assim, este estudo teve como objetivo avaliar a produção de metano a partir de água residuária de fecularia em um reator em batelada sequencial com biomassa imobilizada (AnSBBR) como parte de um sistema em duas fases. A avaliação desenvolvida foi composta por duas partes principais: i) análise do desempenho do reator metanogênico em função de cargas orgânicas crescentes; ii) análise de viabilidade econômica da ampliação do reator para a escala industrial. Na primeira parte do estudo, utilizou-se água residuária de fecularia previamente acidificada para abastecer um reator AnSBBR metanogênico em escala de laboratório. O reator foi submetido a cargas orgânicas volumétricas aplicadas (COVa) de 3,7 a 12,0 g DQO L-1d-1, estabelecidas pela variação entre a concentração do afluente e o tempo de ciclo do reator em batelada sequencial. As faixas de concentração testadas foram de 2,8; 4,1 e 6,0 g DQO.L<sup>1</sup>, em bateladas sequenciais com tempos de ciclo de 6, 8 e 12 horas. O reator foi operado na temperatura de 30±1 °C, e contou com agitação por recirculação da fase líquida e meio suporte composto por espuma de poliuretano. Os resultados da primeira etapa demonstraram que o aumento da carga orgânica volumétrica pelo incremento da concentração do afluente e, principalmente, pela redução do tempo de ciclo, influenciou no desempenho do reator. A produtividade de metano aumentou com o acréscimo da COVa e atingiu 2,7 LCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> na COVa de 12,0 g DQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. A remoção de DQO também foi afetada pelo aumento da COVa, tendo variado de 94 e 60%, logo, os menores valores de remoção de DQO são atribuídos aos menores tempos de ciclo. Todas as condições experimentais se mostraram estáveis. Na segunda parte do estudo, dimensionou-se um sistema de digestão anaeróbia em duas fases em escala industrial, a partir dos resultados obtidos anteriormente. Por fim, foi desenvolvida uma análise de viabilidade econômica da implantação do projeto, que considerou um período de vida útil de vinte anos. Os resultados da segunda etapa demonstraram que o payback simples foi de 8,4 anos e o payback descontado de 15,9 anos. Ao final do tempo de vida útil, o projeto gerou lucro igual ao valor presente líquido de R\$ 1,89 milhão e a taxa interna de retorno foi de 11,1%. Os resultados indicaram que o sistema em duas fases para a produção de metano a partir de água residuária de fecularia é economicamente viável.

Palavras-chave: biogás, biohidrogênio, digestão anaeróbia, viabilidade econômica.

# METHANE PRODUCTION IN ANSBBR REACTOR FROM PREVIOUSLY ACIDIFIED CASSAVA STARCH WASTEWATER: PERFORMANCE AND ECONOMIC VIABILITY

## ABSTRACT

Cassava starch industries have produced wastewater, which is their main environmental problem. Therefore, two-phase anaerobic digestion systems represent a newsworthy treatment alternative due to their efficiency in organic load removal and biogas production capacity. Thus, this study aimed at evaluating methane production from cassava starch wastewater in a sequential batch biofilm reactor (AnSBBR) as part of a two-phase system. The evaluation was composed of two main parts: i) analysis of a methanogenic reactor performance according to the increasing organic loads; and ii) the economic availability analysis regarding the reactor scaling-up for industrial scale. In the first part of this study, some previously acidified cassava starch wastewater was used to feed a methanogenic AnSBBR reactor on laboratory scale. The reactor has been submitted to increasing applied organic volumetric loads from 3.7 to 12.0 g COD.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, which were established by variation between affluent concentration and cycle time of a sequential batch reactor. The affluent concentration ranged from 2.8; 4.1 and 6.0 g COD-L<sup>-1</sup>, in sequential batches with cycle time of 6, 8 and 12 hours. The reactor was carried out at 30±1°C; it was stirred by a liquid phase recirculation and has been filled with support medium composed of polyurethane foam. The results of this first stage have shown that there was an increase in the organic loading rate (OLR) due to an increase on the affluent concentration and, mainly, a decrease on the cycle time duration showed an affect on the reactor performance. Methane productivity increased due to the increase in OLR and has reached 2.7 L CH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> at OLR 12.0 g COD-L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. COD removal has also been affected by OLR increase and ranged from 94 to 60%. And, the lowest values of COD removal were ascribed to the shortest cycle times. All the experimental conditions were constant. In the second part of this study, a two-phase anaerobic digestion system was designed on an industrial scale, based on the results previously obtained. Finally, an economic feasibility analysis was developed to settle down this project, which considered a twenty-year useful life term. The results of the second phase evinced that the simple payback was 8.4 years and the discounted payback was 15.9 years. Thus, it was recorded that this project can bring forth a profit similar to the net present value (R\$ 1.9 million) at the end of the project lifetime, while internal rate of return was calculated in 11.1%. These results indicated that the two-stage system is economically viable to produce methane from starch wastewater.

Keywords: biogas, biohydrogen, anaerobic digestion, economic viability analysis.

# SUMÁRIO

1		19 21
2	2.1 Objetivo geral	21
	2.2 Objetivos específicos	21
2		21
3	2.4 Facularias a mais ambiente na Fatada da Daraná	~~~
	3.1 Fecularias e meio ambiente no Estado do Parana	22
	3.2 Digestão Anaeróbia	26
	3.3 Reatores ASBR e AnSBBR	29
	3.4 Fatores que influenciam na produção de biogás e no tratamento de efluentes em	
	reatores em batelada sequencial	31
	3.4.1 Agitação	32
	3.4.2 Carga Orgânica	33
	3.4.3 Tempo de alimentação	34
	3.4.4 pH	35
	3.4.5 Temperatura	36
	3.4.6 Imobilização da biomassa	37
	3.5 Biogás: produção de metano e hidrogênio	37
	3.6 Avaliação econômica de projetos de biogás a partir de água residuária de fecularia	40
	3.6 Considerações sobre a pesquisa	41
4	. MATERIAIS E MÉTODOS	43
	4.1 Local de realização do experimento	43
	4.2 Reator anaeróbio de bateladas sequenciais com biomassa imobilizada	43
	4.3 Material suporte e inóculo	45
	4.4 Água residuária de fecularia de mandioca (ARF)	46
	4.5 Condições experimentais	48
	4.6 Monitoramento do reator	50
	4.7 Dimensionamento do volume do reator AnSBBR em escala industrial	54
	4.8 Estimativa de geração de energia elétrica a partir do biogás	56

4.9 Análise econômica	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1 Análise do desempenho do reator	60
5.2 Análise econômica	80
5.2.1 Seleção de parâmetros operacionais	80
5.2.2 Dimensionamento do sistema de digestão anaeróbia em duas fases utilizar	ndo
reatores AnSBBR em escala industrial	84
5.2.3 Estimativa de produção de energia	88
5.2.4 Análise econômica	91
6 CONCLUSÕES	104
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	105
REFERÊNCIAS	107

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Caracterização físico-química da água residuária resultante do processo industria	l
de extração da fécula de mandioca	22
Tabela 2 Desempenho de diferentes configurações de reatores tratando água residuária do processamento de mandioca.	) 25
Tabela 3 Composição média do biogás	38
Tabela 4 Caracterização físico-química da água residuária de fecularia de mandioca	46
Tabela 5 Resumo das condições experimentais	49
Tabela 6 Parâmetros de monitoramento e frequência da coleta de amostras	50
Tabela 7 Premissas econômicas consideradas na análise de viabilidade	59
Tabela 8 Resumo dos indicadores de desempenho operacional do reator AnSBBR	61
Tabela 9 Concentrações médias de ácidos orgânicos no afluente e efluente do reator AnSBBR	67
Tabela 10 Resumo dos indicadores de desempenho do reator AnSBBR quanto à remoção de matéria orgânica	69
Tabela 11 Resumo dos indicadores de desempenho de produção de metano	72
Tabela 12 Análise de variância – Produtividade Volumétrica de Metano	81
Tabela 13 Análise de variância – Remoção de DQO	82
Tabela 14 Capacidade instalada da indústria de fécula de mandioca utilizada como estudo de caso	84
Tabela 15 Dimensionamento do volume dos reatores em escala industrial a partir dos resultados obtidos na fase experimental	89
Tabela 16 Estimativa da produção de biogás e do potencial de produção de energia elétrica dos reatores anaeróbios operados em escala industrial	а 91
Tabela 17 Composição da tarifa horossazonal azul A2 no Estado do Paraná	93
Tabela 18 CAPEX	96
Tabela 19 OPEX	99
Tabela 20 Fluxo de caixa previsto para os primeiros seis anos do projeto	00
Tabela 21 Fluxo de caixa previsto a partir do sétimo ano até o décimo terceiro ano do proje	to 00
Tabela 22 Fluxo de caixa previsto a partir do décimo quarto até o vigésimo ano do projeto	01
10	υI

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Sequências metabólicas da digestão anaeróbia	
Figura 2 Representação esquemática do aparato experimental	44
Figura 3 Imagens do reator AnSBBR em escala de bancada	45
Figura 4: Localização do ponto de coleta de água residuária no processo produtivo	47
Figura 5 Monitoramento do pH no efluente do reator AnSBBR durante as nove co	ndições
experimentais avaliadas.	62
Figura 6 Monitoramento dos indicadores de estabilidade do reator AnSBBR	63
Figura 7 Monitoramento dos indicadores de estabilidade do reator AnSBBR	65
Figura 8 Monitoramento da DQO	71
Figura 9 Monitoramento da carga orgânica volumétrica aplicada e removida	74
Figura 10 Monitoramento das vazões de biogás e metano	76
Figura 11 Monitoramento da produtividade volumétrica de metano	78
Figura 12 Monitoramento do rendimento de metano em função da carga orgânica a	plicada.
	80
Figura 13 Comparação dos efeitos das diferentes condições experimentais s	sobre a
produtividade de metano	82
Figura 14 Comparação dos efeitos das diferentes condições experimentais sobre a re	emoção
de DQO	83
Figura 15 Esquema de trabalho dos reatores acidogênicos e metanogênicos opera	dos em
paralelo, para adaptar o processo de tratamento da água residuária de fecularia em b	oatelada
para o abastecimento contínuo	87
Figura 16 Esquema básico para a disposição dos elementos que comporão o sist	ema de
tratamento de água residuária de fecularia	95
Figura 17 Evolução do Valor Presente Líquido ao longo do tempo de vida útil do proje	eto. 103

# LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%CH₄	Concentração de metano no biogás(%)
ABR	Anaerobic Baffled Reactor
AI	Alcalinidade Intermediária (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )
AP	Alcalinidade Parcial (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )
AI/AP	Razão alcalinidade intermediária alcalinidade parcial (adimensional)
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de variância
	Reator Anaeróbio Operado em Batelada Sequencial com Biomassa
AnSBBR	Imobilizada em Suporte Inerte (Anaerobic Sequential Batch Biofilm
	Reactor)
AOV	Ácidos Orgânicos Voláteis
ARF	Água residuária de fecularia de mandioca
ACRD	Reator Anaeróbio Operado em Batelada Sequencial (Anaerobic
ASDN	Sequential Batch Reactor)
AT	Alcalinidade Total (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )
AV/AT	Razão acidez volátil alcalinidade total
AVT	Acidez Volátil Total (mg HAc.L <sup>-1</sup> )
CAPEX	Despesas de capital (Capital Expenditure)
CEPEA	Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada
$CH_4$	Metano
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLP	Controlador Lógico Programável
Cm	Centímetro
CMG	Conjunto moto-gerador
$CO_2$	Dióxido de Carbono
$COEA_{S}$	Carga orgânica específica aplicada (gDQO gSVT <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ).
$COER_{S}$	Carga orgânica específica removida (gDQO gSVT <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ).
COPEL	Companhia Paranaense de Energia
COVRs	Carga orgânica volumétrica removida (gDQO L-1d-1)
$COV_{S}$	Carga orgânica volumétrica aplicada (gDQO L-1d-1)
$C_{SAFL}$	Concentração afluente amostras não-filtradas (gDQO L <sup>-1</sup> ou kgDQO m <sup>-3</sup> )
$C_{SF}$	Concentração efluente - amostras filtradas (gDQO L <sup>-1</sup> ou kgDQO.m <sup>-3</sup> )
CSRT	Reator de mistura completa (Continuous Stirred-Tank Reactor)

Cer	Concentração do efluente para amostras não-filtradas (gDQO L-1 ou							
051	kgDQO m <sup>-3</sup> )							
C×	Relação entre a massa de sólidos voláteis totais por volume de meio							
Ux	líquido do reator (g L <sup>-1</sup> )							
DQO	Demanda Química de Oxigênio							
DQOs	Demanda química de oxigênio solúvel ou de amostras filtradas (g L-1)							
DQOt	Demanda química de oxigênio total, ou de amostras não filtradas (g L-1)							
G	Grama							
gDQO	Grama de DQO							
gSV	Grama de sólido volátil							
Н	Hora							
$H_2$	Hidrogênio							
$H_2O$	Água							
$H_2S$	Ácido Sulfídrico							
$H_2SO_4$	Ácido Sulfúrico							
HAc	Ácido acético (mg L <sup>-1</sup> )							
HBu	Ácido butírico (mg L <sup>-1</sup> )							
HFo	Ácido fórmico (mg L <sup>-1</sup> )							
HLa	Ácido lático (mg L <sup>-1</sup> )							
HPr	Ácido propiônico (mg L <sup>-1</sup> )							
$K_2HPO_4$	Fosfato dipotássico							
Kg	Quilograma							
kW	Quilowatt							
kWh	Quilowatt-hora							
L	Litro							
m <sup>3</sup>	Metro cúbico							
$M_{\text{A-SI+B}}$	Massa de suporte inerte e biomassa na amostra coletada (g)							
$M_{\text{A-SVT}}$	Massa de sólidos voláteis totais (SVT) da amostra coletada (g)							
MJ	Megajoule							
Mm	Milímetro							
MSVT	Massa de sólidos voláteis totais (SVT) no interior do reator (g)							
$M_{T-SI+B}$	Massa de suporte inerte e biomassa no reator (g)							
MW	Megawatt							
n.d.	Não detectado							
$N_2$	Nitrogênio							
NaHCO₃	Bicarbonato de sódio							

xvii

NaOH	Hidróxido de sódio
NH₃	Amônia
Ø	Diâmetro do rotor
O <sub>2</sub>	Oxigênio
OPEX	Despesas de operação e manutenção (Operation and Maintenance Expenditure)
PCI	Poder calorífico inferior (MJ m <sup>-3</sup> )
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEE	Potência de produção de energia elétrica (MWh)
рН	Potencial hidrogeniônico
PrME	Produtividade molar específica (molCH <sub>4</sub> gSVT <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )
PrV	Produtividade volumétrica de metano (mLCH <sub>4</sub> L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )
PU	Espuma de poliuretano
PVC	Policloreto de vinila
$\mathbf{Q}_{bg}$	Vazão de biogás (mL d <sup>-1</sup> )
$Q_{CH4}$	Vazão volumétrica de metano (mL d <sup>-1</sup> )
Q <sub>mm</sub>	Vazão molar de metano (mmol CH4 d <sup>-1</sup> )
	Rendimento volumétrico entre metano produzido e matéria orgânica
RVCA <sub>S,m</sub>	aplicada (mL CH <sub>4</sub> gDQO <sup>-1</sup> )
	Rendimento volumétrico entre metano produzido e matéria orgânica
RVCR <sub>S,m</sub>	removida (mL CH <sub>4</sub> gDQO <sup>-1</sup> )
ST	Sólidos totais (mg L <sup>-1</sup> )
SVT	Sólidos voláteis totais (mg L <sup>-1</sup> )
TCD	Detector de Condutividade Térmica
TIR	Taxa Interna de Retorno
TMA	Taxa mínima de atratividade
UASB	Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)
VA	Volume de Alimentação
VPL	Valor Presente Líquido
VR	Volume reacional (L)
Vres	Volume residual (L)
VT	Volume de Trabalho (L)
<b>E</b> SF	Remoção de DQO em amostras filtradas (%)
ε <sub>st</sub>	Remoção de DQO em amostras não-filtradas (%)
μL	Microlitro

# 1 INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, no século XVIII, os padrões de consumo e de desenvolvimento da civilização tornaram-se cada vez mais intensos. Como resultado, uma crescente demanda por energia e recursos naturais tem sido observada no Planeta, no intuito de que supram as necessidades produtivas.

As demandas por energia, matérias-primas, insumos e *commodities* somam-se à poluição gerada em diferentes setores, a exemplo da indústria, da agropecuária e do transporte, para gerar um quadro crítico de sustentabilidade. A manutenção da capacidade de suporte e de resiliência do planeta frente às pressões do desenvolvimento e da qualidade de vida humana depende, portanto, de alternativas mais viáveis e sustentáveis.

Diante desse contexto, explora-se a digestão anaeróbia como forma de tratamento de efluentes orgânicos. O processo produtivo de obtenção de fécula de mandioca, assim como muitos outros processos produtivos agroindustriais, gera grande volume de efluente que, devido a sua elevada carga orgânica, necessita de tratamento adequado.

O tratamento de efluentes pela via anaeróbia é conhecido pela capacidade de remoção da carga orgânica, na medida em que a matéria orgânica é convertida em biogás – uma mistura de gases com potencial combustível devido à presença de metano. As tecnologias de tratamento de efluentes industriais e agropecuários por digestão anaeróbia representam, portanto, uma alternativa mais sustentável.

Nesse sentido, a potencialização da produção de hidrogênio e de metano tem sido um importante avanço nas pesquisas referentes ao uso de reatores de dois estágios, nos quais as reações de acidogênese e metanogênese são desenvolvidas em reatores separados. O maior benefício da separação de fases consiste na potencialização da conversão dos compostos orgânicos em ácidos graxos voláteis no reator acidogênico bem como na conversão destes ácidos em metano no reator metanogênico. Como resultado, a capacidade de recuperação de hidrogênio e de metano do sistema torna-se maior.

O uso de sistemas combinados de produção de hidrogênio e metano representa uma vertente mais recente da pesquisa sobre o tratamento de efluentes, da mesma forma que os estudos sobre o tratamento e a produção de metano a partir de efluentes acidificados em reatores de produção de hidrogênio são pouco frequentes, principalmente a partir de efluentes industriais reais.

Este estudo faz parte de um esforço conjunto para investigar formas de tratamento e de aproveitamento energético da água residuária de fecularia de mandioca, efluente que apresenta elevado potencial de poluição e que é produzido em grandes quantidades no estado do Paraná. Nesse sentido, foram desenvolvidos estudos para a avaliação de reatores tubulares de estágio único com meio suporte (KUNZLER et al., 2013; KUCZMAN et al., 2014), reator anaeróbio horizontal em escala piloto sob condições de agitação (KUCZMAN et al., 2017) e reator anaeróbio de leito empacotado (ARAÚJO et al., 2018). Além disso, visando à produção de hidrogênio a partir da água residuária de fecularia, investigou-se a separação de fases em reator de leito fixo e fluxo ascendente (TORRES, 2014; ANDREANI et al., 2015); reator em batelada (LUCAS et al., 2015) e reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (ANDREANI, 2017).

Todavia, não existem informações sobre o uso do reator anaeróbio de batelada sequencial e biomassa imobilizada (AnSBBR) na produção de metano a partir da água residuária de fecularia em sistema de duas fases, ou seja, a partir do efluente de um reator utilizado na produção de biohidrogênio. Tal fato fomentou a elaboração do presente estudo, que se pautou na seguinte hipótese: o uso do reator AnSBBR em sistemas de dois estágios para a produção de metano pode ser técnica e economicamente factível, por apresentar desempenho operacional aceitável, capaz de garantir a viabilidade econômica de projetos em escala plena.

Dessa forma, o presente estudo aborda a fase metanogênica de um sistema de tratamento de água residuária de fecularia em duas fases. O trabalho é composto por duas partes principais:

- avaliação do desempenho de remoção de carga orgânica e produção de metano de um reator AnSBBR alimentado com água residuária de fecularia fermentada em um estágio prévio de produção de hidrogênio;
- análise da viabilidade econômica do reator AnSBBR em escala industrial, desenvolvida a partir dos resultados obtidos em laboratório para dimensionar o reator e estimar a produção de energia, considerando-se como estudo de caso uma fecularia localizada no oeste paranaense.

# **2 OBJETIVOS**

# 2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho de reator AnSBBR na produção de metano a partir da água residuária de fecularia previamente acidificada, proveniente de reator acidogênico.

## 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da concentração afluente, do tempo de ciclo e da carga orgânica volumétrica aplicada sobre a estabilidade bem como a remoção de carga orgânica e a produção de metano de um reator AnSBBR alimentado com água residuária de fecularia previamente fermentada em um reator acidogênico.
- Quantificar o potencial de produção de energia elétrica e
- Avaliar a viabilidade econômica da ampliação do sistema para a escala industrial.

# **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Esta seção contextualiza a pesquisa desenvolvida a partir de um panorama que aborda as fecularias e seus impactos ambientais no Estado do Paraná; os fundamentos da digestão anaeróbia; os conceitos e experiências com o uso de reatores ASBR e AnSBBR, incluindo os fatores intervenientes em seu desempenho; o quadro geral sobre a produção de hidrogênio e metano em reatores com separação de fases; aspectos relacionados à avaliação econômica de projetos de biogás. Ao final, são efetuadas algumas considerações sobre a pesquisa proposta com base na revisão bibliográfica realizada.

## 3.1 Fecularias e meio ambiente no estado do Paraná

O estado do Paraná representa a unidade federativa com maior número de fecularias. Há 54% das indústrias brasileiras de processamento de mandioca em território paranaense. Por conseguinte, o processamento de mandioca foi de 11,8 mil toneladas por dia em 2014, com o objetivo principal de produzir fécula nativa e, em menor escala, amidos modificados e polvilho, utilizados na indústria alimentícia e na produção de papel e papelão, entre outras (CEPEA, 2014).

Para cada tonelada de mandioca beneficiada, o processamento industrial gera, em média, de 5 a 7 m<sup>3</sup> de água residuária (O-THONG et al., 2011; LEAÑO e BABEL, 2012). Isso mostra que, no Paraná, são gerados 59 e 82,6 mil m<sup>3</sup> de água residuária de fecularia por dia, cuja composição inclui carboidratos, açúcares solúveis, linamarina e derivados cianogênicos (SÁNCHEZ et al., 2017). Esses constituintes conferem à água residuária de fecularia de fecularia elevada concentração de matéria orgânica e, consequentemente, transformam-se em um grande potencial poluidor (KUCZMAN et al., 2014), conforme apresentado na Tabela 1.

Parâmetros	Fleck et al.	Andreani et al.	Paixão et al.
	(2017)	(2015)*	(2000)
рН	4,02	4,69	5,40
DQOtotal (g L <sup>-1</sup> )	6,01	11,22	10,36
Sólidos Totais (g L <sup>-1</sup> )	6,58	7,84	5,29
Sólidos Voláteis (g L <sup>-1</sup> )	5,15	6,53	4,30
Nitrogênio (mg L <sup>-1</sup> )	247	283	92
-1 / 1 / 11			

Tabela 1 Caracterização físico-química da água residuária resultante do processo industrial de extração da fécula de mandioca

<sup>a</sup>Valores médios.

Segundo Sánchez et al. (2017), a elevada concentração de compostos orgânicos presentes na água residuária de fecularia faz com que, ao ser disposta em corpos hídricos, cause queda nos níveis de oxigênio dissolvido, o qual é capaz de gerar impactos ao ecossistema aquático. Além disso, os referidos autores explicam que a linamarina representa um composto muito solúvel em água e que pode ser decomposto em cianureto de hidrogênio - um composto extremamente tóxico - por enzimas e flora intestinal de peixes e outros animais.

Dessa forma, o tratamento da água residuária de fecularia se faz muito importante e, de acordo com Bohn et al. (2013), o uso de reatores anaeróbios para tratar os efluentes da fecularia permanece a estratégia mais sustentável, por diminuir a carga orgânica e, ao mesmo tempo, produzir biogás com potencial para o aproveitamento energético. Além disso, Kuczman et al. (2014) e Sánchez et al. (2017) salientam que os compostos orgânicos e a linamarina presentes nesses efluentes são altamente suscetíveis à degradação pela via anaeróbia, mas a alternativa para se estabilizar a água residuária de fecularia em lagoas (prática comum nas indústrias paranaenses) representa um desperdício da energia do biogás e uma fonte de poluição atmosférica, além de ocupar grandes áreas.

Campos et al. (2006) avaliaram um sistema de tratamento composto por lagoas sequenciais, haja vista que as lagoas de sedimentação até então implantadas pelas fecularias removiam apenas 70% da DQO. Os autores dispuseram, em seu estudo, três lagoas anaeróbias e quatro facultativas em série, e alcançaram 96,3% de remoção da DQO. Todavia, para alcançar tal eficiência, foram ocupados 19.139 m<sup>2</sup> de área no entorno da indústria, ou seja, quase dois hectares, uma vez que este sistema de tratamento apresenta tempo de detenção hidráulica de 30 dias. Corrobora-se, desta forma, com o que foi pontuado por Sánchez et al. (2017), ou seja, que o uso de lagoas em fecularias, sejam elas cobertas ou não, depende da disponibilidade e do preço da terra na região das indústrias.

Hansupalak et al. (2016) relatam que, na Tailândia, a implantação de reatores anaeróbios tem permitido a reversão do quadro de degradação ambiental resultante da disposição inadequada de água residuária de fecularia. No estudo de caso apresentado por esses autores, o tratamento pela via anaeróbia visou ao aproveitamento energético do biogás, o que permitiu às indústrias produzirem 43% da energia elétrica consumida em seu processo produtivo. Além disso, houve redução de 40% nas emissões de gases do efeito estufa ao se trocar o sistema de lagoas de tratamento por reatores anaeróbios.

O tratamento dos efluentes de fecularia e a produção de biogás a partir desses substratos foram descritos em estudos que utilizaram reatores anaeróbios tubulares (KUCZMAN et al., 2014); reatores anaeróbios com biofiltro em diferentes relações de diâmetro-comprimento (KUNZLER et al. 2013); reatores anaeróbios com fluxo horizontal e suporte de bambu (COLIN et al. 2007); reatores anaeróbios com fluxo ascendente e suporte de PVC (BARANA e CEREDA, 2000); reatores anaeróbios de fluxo ascendente em multiestágio (SUN et al., 2012) e reator anaeróbio compartimentado (FERRAZ et al., 2009).

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos em estudos sobre a produção de metano a partir de água residuária do processamento de mandioca, nos quais foram utilizadas diferentes configurações de reatores e condições experimentais. Observa-se que, a partir de efluentes do processamento de mandioca, a pesquisa sobre a produção de metano está bastante focada em reatores contínuos, pois não se encontraram trabalhos que abordem o uso de reatores em batelada trabalhando com esse efluente.

Observa-se também que na produção de metano em reatores contínuos empregam-se tempos de detenção hidráulica (TDH) elevados, principalmente em reatores anaeróbios operando na faixa de temperatura mesofílica (20 a 45 °C). O menor TDH (18,5 h) foi apresentado por Araújo et al. (2018), portanto, um avanço relevante, considerando-se os TDH dos reatores apresentados nos demais trabalhos.

Contudo, Lullio et al. (2014) alcançaram seis horas de tempo de ciclo quando operaram um reator em batelada sequencial com biomassa imobilizada para produzir metano a partir de água residuária sintética pré-acidificada. Isso indica que existe potencial para uso dos reatores em batelada no tratamento de água residuária de fecularia. Ressaltase que, quanto menor for o tempo de detenção hidráulica (ou o tempo de ciclo, em reatores AnSBBR), menor será o reator e, por esse motivo, o investimento para construção do reator em escala industrial será menor.

Na Tabela 2 verifica-se ainda que, nesta faixa de temperatura, a carga orgânica volumétrica aplicada alcançou 10 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> em reator que tratou efluente da produção de farinha de tapioca na Tailândia (INTANOO et al., 2016). Este reator alcançou o maior teor de metano no biogás (83%) entre os trabalhos pesquisados.

Araújo et al. (2018) alcançaram o maior rendimento médio de produção de metano em função de carga orgânica removida (0,220 L gDQO<sup>-1</sup>) ao tratarem água residuária de fecularia em reator de leito empacotado sob a carga orgânica aplicada de 10 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. A remoção de DQO para este e os demais reatores que operaram sob a faixa mesofílica de temperatura foi superior a 90%.

Segundo Cremonez et al. (2013), ainda são necessárias pesquisas para a otimização dos parâmetros e estabelecimento de condições de operação para os diferentes reatores no tratamento da água residuária de fecularia. Recentemente, aumentou-se o número de pesquisas sobre o uso de reatores anaeróbios para obtenção de hidrogênio a partir de diferentes efluentes, inclusive a água residuária de fecularia, conforme abordado nos estudos de Sreethawong et al. (2010); Wang et al. (2013); e Luo et al. (2010b). Surge, assim, a necessidade de também se conhecer o potencial de produção de metano a partir da água residuária de fecularia acidificada resultante da produção de hidrogênio.

Reator	Estágio	Regime	Origem da água residuária	COVs (gDQO L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	TDH (h)	Temp. (°C)	PrV (L L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	RVCR <sub>Biogás</sub> (L gDQO <sup>-1</sup> )	RVCR <sub>S,m</sub> (L gDQO <sup>-1</sup> )	Teor de metano (%)	Remoção de DQO (%)	Referência
Leito empacotado	Único	Contínuo	Fecularia	2,5 a 10	18,5 a 82,8	25	-	0,31	0,22	54	98	Araújo et al. (2018)
Tubular	Único	Contínuo	Fecularia	0,5 a 0,7	168 a 312	23,6	-	0,91	-	54	88	Kuczman et al. (2014)
Horizontal com biofiltro	Único	Contínuo	Fecularia	0,5 a 5,6	51,6 a 216	27	-	0,56	-	-	99	Kunzler et al. (2013)
UASB	Dois estágios	Contínuo	Indústria de Tapioca	2 a 10	-	37	-	-	0,10	83%	93	Intanoo et al. (2016)
UASB	Dois estágios	Contínuo	Indústria de Álcool de Mandioca	5 a 25	9,6 a 48	55	0,65	nd	0,18	68%	72	Intanoo et al. (2014)

Tabela 2 Desempenho de diferentes configurações de reatores tratando água residuária do processamento de mandioca.

Reator - Configuração de reator utilizada na pesquisa; Estágio – Define se a configuração do reator consistia em um único reator ou se havia separação das fases acidogênica e metanogênica em um sistema de dois estágios; Regime – Define o regime de alimentação do reator (batelada ou contínuo); COVs – Cargas orgânicas volumétricas aplicadas testadas no estudo; TDH – Tempo de detenção hidráulica; Temp. – Temperatura; PRv – Produtividade volumétrica de metano; RVCR<sub>Biogás</sub> – Rendimento volumétrico de biogás em função da carga orgânica removida; RVCR<sub>S,m</sub> - Rendimento volumétrico de biogás em função da carga orgânica removida.

## 3.2 Digestão Anaeróbia

A decomposição da matéria orgânica por micro-organismos na ausência de oxigênio é conhecida por digestão anaeróbia. Trata-se de um processo natural, biológico, que vem sendo utilizado no tratamento de efluentes líquidos para remover cargas orgânicas e, ao mesmo tempo, produzir biogás - uma mistura de gases cujos principais constituintes são metano e dióxido de carbono (DEUBLIN e STEINHAUSER, 2008). A Figura 1 ilustra o processo de digestão anaeróbia, conforme apresentado por Chernicharo (2016).



Figura 1 Sequências metabólicas da digestão anaeróbia

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2016).

Explicado por autores como McCarty e Smith (1986), Tchobanoglous *et al.* (1993), Chernicharo (2016), o processo de digestão anaeróbia compreende quatro fases sequenciais: i) hidrólise enzimática; ii) acidogênese; iii) acetogênese; iv) metanogênese.

- Hidrólise enzimática as moléculas orgânicas complexas são hidrolisadas, via fermentação, e convertidas em moléculas menores. Atuam nessa fase bactérias hidrolíticas fermentativas, pela excreção de enzimas extracelulares;
- Acidogênese bactérias dos gêneros Clostridium, Staphylococcus, Streptococcus, Desulphovibrio, Lactobacillus e Actinomyces agem sobre as moléculas menores resultantes da hidrólise, metabolizando-as e convertendo-as em diversos compostos mais simples, como o propionato, butirato, etanol e hidrogênio;
- iii. Acetogênese os produtos gerados na fase anterior são metabolizados por micro-organismos acetogênicos Syntrophobacter e Syntrophomonas, convertendo-os em hidrogênio, dióxido de carbono e ácido acético;
- iv. Metanogênese as arqueas metanogênicas convertem os produtos das fases anteriores em biogás. As arqueas subdividem-se em dois grupos: as arqueas metanogênicas acetoclásticas, que utilizam acetatos como substrato (a exemplo do gênero *Methanosarcinales*) e as arqueas metanogênicas hidrogenotróficas, cuja produção de metano se origina de sua ação sobre o hidrogênio e dióxido de carbono – exemplos incluem os gêneros *Methanobacteriales, Methanococcales, Methanomicrobiales e Methanopyrales* (MADIGAN, 2010).

Albanez et al. (2016a) ilustraram as etapas da digestão anaeróbia com base nas reações que os micro-organismos desenvolvem sobre a sacarose, em uma representação da decomposição da matéria orgânica por essa via. Resumidamente, os autores expõem que, durante a hidrólise e a acidogênese, a matéria orgânica pode ser convertida, principalmente, em ácido acético (Equação 1), ácido propiônico (Equação 2), ácido butírico (Equação 3) e etanol (Equação 4).

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 5 H_2O \rightarrow 4 CH_3COOH + 4 CO_2 + 8 H_2$$
 Eq.(1)

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 4H_2 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 3H_2O$$
 Eq.(2)

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 1 H_2O \rightarrow 2 CH_3CH_2CH_2COOH + 4 CO_2 + 4 H_2$$
 Eq.(3)

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 1H_2O \rightarrow 4CH_3CH_2OH + 4CO_2$$

Além do ácido acético, propiônico e butírico, mais prevalentes na fase acidogênica, Rittmann e McCarty (2010) comentam que também podem ser produzidos os ácidos isobutírico, fórmico, valérico, isovalérico, capróico, lático e pirúvico, entre outros, dependendo de características relacionadas ao substrato empregado.

Em seguida, os ácidos orgânicos com cadeias mais longas são consumidos por micro-organismos acetogênicos, o que diminui o tamanho de suas cadeias e resulta na produção de ácido acético e hidrogênio. Assim, o ácido butírico é convertido em ácido propiônico (Equação 5) e, por sua vez, em ácido acético (Equação 6). Intanoo et al. (2014) apresentaram ainda uma reação de conversão de ácido butírico para ácido acético de forma direta, sem passar pelo ácido propiônico (Equação 7). Essas reações dependem das comunidades de micro-organismos e das rotas metabólicas empregadas.

$$CH_3CH_2CH_2COOH + 2 H_2O \rightarrow CH_3CH_2COOH + CO_2 + 3H_2$$
 Eq.(5)

$$CH_3CH_2COOH + 2 H_2O \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3 H_2$$
 Eq.(6)

$$CH_3CH_2CH_2COOH + 2 H_2O \rightarrow 2 CH_3COOH + 2H_2 \qquad Eq.(7)$$

Observa-se nas reações apresentadas que as vias de conversão da matéria orgânica em ácidos voláteis podem envolver a produção ou o consumo de hidrogênio, enquanto a conversão de matéria orgânica em etanol não envolve este elemento. Tais aspectos são especialmente importantes na dinâmica de reatores anaeróbios para a produção de hidrogênio por fermentação escura (GUO et al. 2010).

A partir do ácido acético e do hidrogênio produzidos nas etapas anteriores, as arqueas produzem o metano pelas vias acetoclástica (Equação 8) e hidrogenotrófica (Equação 9), conforme apresentado por Albanez et al. (2016a).

$$CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4$$
 Eq.(8)

$$4 \operatorname{H}_2 + \operatorname{CO}_2 \to \operatorname{CH}_4 + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \qquad \qquad \text{Eq.(9)}$$

Trata-se, portanto, de um processo muito especializado, no qual cada grupo de micro-organismos é responsável por reações específicas. Segundo Cassini *et al.* (2003), a

fase metanogênica depende da atividade dos micro-organismos mais sensíveis, uma vez que são anaeróbios estritos, com uma bioquímica complexa para síntese de metano, diferentemente dos hidrolíticos ou acidogênicos, que possuem espécies facultativas. Dessa forma, as arqueas metanogênicas apresentam crescimento lento e grande sensibilidade às condições ambientais e ao acúmulo de ácidos graxos voláteis.

Temperatura, carga orgânica aplicada e a presença de materiais de natureza tóxica representam alguns dos fatores que influenciam na digestão anaeróbia. A digestão anaeróbia é possível em diferentes faixas de temperatura, devido à ação de microorganismos psicrófilos (0 a 20 °C), mesófilos (20 a 45 °C) e termófilos (45 a 70 °C), e as reações biológicas se mostram mais eficientes e rápidas em função do aumento da temperatura (LEITE et al., 2003).

A estabilidade de fatores que influenciam a digestão anaeróbia, o pH, a alcalinidade e a constituição do substrato, portanto, é fundamental para uma produção estável e eficiente de metano. O pH ótimo encontra-se entre 7,0 e 7,2 e qualquer alteração pode comprometer a ação dos micro-organismos. Oliveira et al. (2012) descrevem que as arqueas metanogênicas acetoclásticas mostram-se extremamente sensíveis a quaisquer variações nos fatores que influenciam o processo.

A acidez do substrato também é capaz de inibir a produção de metano. Silva et al. (2009) descrevem o potencial de inibição da metanogênese pelo acúmulo de ácidos graxos voláteis. Segundo os autores, resíduos com maior concentração de alcalinidade são viáveis durante processo de digestão anaeróbia, caso contrário, torna-se necessária a adição de substâncias alcalinas para viabilizar a produção de metano.

Dors (2006) descreve a verificação de parâmetros de controle, a exemplo dos ácidos orgânicos voláteis (AOV), da alcalinidade, da relação AOV/alcalinidade, do volume total e da composição de biogás e da atividade metanogênica específica para o monitoramento da operação de reatores anaeróbios quanto aos diferentes estímulos capazes de influenciar a produção de metano.

## 3.3 Reatores ASBR e AnSBBR

O reator anaeróbio operado em batelada sequencial (*Anaerobic Sequential Batch Reactor* – ASBR) consiste em uma tecnologia alternativa aos reatores contínuos no tratamento de efluentes. Trata-se de uma configuração adequada para processos industriais que produzem efluentes em regime intermitente e/ou em pequena escala (ZAIAT et al., 2001; LULLIO et al., 2014). Idealizado por Dague et al. (1992), o processo se caracteriza

pela operação em bateladas sequenciais ao longo dos dias, em que é possível controlar o tempo de enchimento e a duração do ciclo.

Cada batelada é composta por quatro fases e a forma de operação de cada fase traz implicações para o processo de tratamento e a produção de biogás. As quatro fases consistem em: i) alimentação; ii) reação; iii) sedimentação e iv) descarga, conforme explicado por Zaiat et al. (2001):

- A fase de alimentação pode ocorrer de acordo com diferentes estratégias: em um curto espaço de tempo (batelada convencional), que ocorre antes de se iniciar o processo de agitação ou com tempo de alimentação com maior duração, que ocorre ao longo do tempo de reação, simultaneamente com a agitação (batelada alimentada);
- Na fase de reação, os micro-organismos agem sobre o substrato e para aumentar o contato entre a biomassa e o substrato, os processos são utilizados de agitação mecânica ou de recirculação das fases gasosa ou líquida;
- iii. Na fase de sedimentação, a biomassa sedimenta-se e forma grânulos. Essa etapa pode levar de alguns minutos até várias horas, mas se faz importante, pois permite o clareamento do efluente e também a autoimobilização da biomassa, necessária para aumentar o tempo de retenção celular do reator;
- iv. A fase de descarga deve ser rápida e permitir a retirada da fase líquida (tratada e clarificada), ao mesmo tempo em que se retém a biomassa imobilizada.

A partir do reator ASBR, Ratusznei et al. (2000) conceberam o reator anaeróbio em batelada sequencial com biomassa imobilizada (*Anaerobic Sequential Batch Biofilm Reactor* – AnSBBR), cuja principal diferença é a existência de um meio suporte inerte, capaz de propiciar a imobilização da biomassa pela formação de biofilme. De acordo com os autores, a configuração melhorou a retenção de sólidos e dispensou a etapa de sedimentação, principalmente em efluentes com baixa concentração de matéria orgânica, cujo resultado foi a redução do tempo de operação do reator.

Desde então, reatores ASBR e AnSBBR têm sido testados no tratamento de efluentes, com o objetivo de remover a carga orgânica e/ou de produzir metano (OLIVEIRA, 2009; DAMASCENO et al. 2007; BEZERRA et al. 2007; LUO, et al. 2009; CUBAS et al., 2011; GARCIA et al., 2008; COSTABILE et al., 2011).

Posteriormente, os reatores passaram a ser empregados na produção de hidrogênio, a partir de águas residuárias sintéticas (AROOJ et al., 2008; CHEN et al., 2009; CHEONG et al. 2007; INOUE et al, 2014); soro de leite (LIMA et al., 2015); efluentes de destilaria (SEARMSIRIMONGKOL et al., 2011); água residuária de fecularia (SREETHAWONG, 2010) e sorgo sacarino (SARAPHIROM e REUNGSANG, 2011). De

forma geral, o objetivo desses estudos consiste em verificar tanto a produtividade de hidrogênio como a estabilidade do biorreator (LOVATO et al., 2015).

Todavia, a produção de hidrogênio em um reator acidogênico pressupõe a divisão da digestão anaeróbia em duas fases - acidogênica e metanogênica - o que incorre na necessidade de tratamento adicional para o efluente fermentado no primeiro estágio, pois a produção de hidrogênio resulta em baixas taxas de remoção da DQO, estimadas entre 20 e 30% (FERRAZ JÚNIOR, 2013). Porém, a produção sequencial de hidrogênio e metano em reatores de duas fases otimiza o processo metanogênico e resulta em reatores de menores dimensões e com melhor desempenho (SÁ et al., 2014; FERRAZ JÚNIOR, 2013; LULLIO et al., 2014; MASSANET-NICOLAU, 2015).

Nesse sentido, o uso de efluentes fermentados para a produção de metano foi analisado em reatores UASB a partir de vinhaça (FERRAZ JÚNIOR, 2015); reator de mistura completa CSRT a partir da polpa de oliva (GAVALA et al., 2005); reator de mistura completa CSRT (WANG et al. 2013) e reator UASB (INTANOO et al., 2014) a partir da água residuária de fecularia; reator AnSBBR a partir de efluentes sintéticos preparados a partir de glicose e sacarose (LULLIO et al., 2014); reator AnSBBR a partir de vinhaça fermentada (VOLPINI et al., 2018), mas não foram encontrados estudos sobre o uso de reatores AnSBBR para a produção de metano a partir de água residuária de fecularia de mandioca em sistemas de duas fases.

Resultados apresentados por Lullio et al. (2014) demonstraram que esse reator pode ser operado sob tempos de detenção hidráulica de até seis horas. Ademais, foi possível a concentração de 85% de metano em reator de dois estágios e produção de 2,86 L CH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, enquanto Volpini et al. (2018) registraram 2,98 L CH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> a uma carga orgânica volumétrica de 6,6 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. Ambos os estudos demonstraram que o aumento da carga resultou em aumento do desempenho de produção de metano. Tais aspectos suscitam a necessidade de pesquisa sobre o uso do reator AnSBBR no tratamento de água residuária de fecularia, com o objetivo principal de alcançar melhor desempenho de produção de metano em um menor tempo de ciclo.

# 3.4 Fatores que influenciam na produção de biogás e no tratamento de efluentes em reatores em batelada sequencial

Estudos sobre reatores ASBR e AnSBBR demonstraram que, dentre os fatores que influenciam no desempenho desses reatores, estão as cargas orgânicas (CHEBEL et al., 2006; BEZERRA et al., 2011; LULLIO et al., 2014), tempo de enchimento do reator (CANTO et al., 2008; ZIMMER et al., 2008; SELMA et al., 2010; LOVATO et al., 2012), origem e

características dos substratos (MOHAN et al., 2007; SANTOS et al., 2014; LIMA et al., 2015); imobilização da biomassa (OLIVEIRA, 2009) e forma de agitação (MICHELAN et al., 2009). Zaiat et al. (2001) reforçaram ainda que, além da agitação, a razão entre as concentrações de substrato e biomassa (S/X) bem como a configuração geométrica do reator e a estratégia de alimentação também podem afetar a performance do reator.

3.4.1 Agitação

A agitação favorece melhor desempenho do reator, pois aumenta o contato entre o substrato e a biomassa e melhora a solubilização das partículas sólidas e, consequentemente aumenta as velocidades de consumo de matéria orgânica (ZAIAT et al., 2001; RAMOS et al., 2003). Em reatores AnSBBR, a agitação é ainda mais importante, haja vista a presença das partículas sólidas para imobilizar a biomassa e aumentar a resistência da transferência de massa – aspecto que diminui a eficiência geral do processo de degradação (RATUSZNEI et al., 2000; CUBAS et al., 2004; BEZERRA et al., 2011). A forma e a intensidade da agitação são muito importantes, principalmente durante a etapa de reação, que pode ser realizada por agitação mecânica ou por recirculação da fase líquida ou gasosa (CUBAS, 2004).

Ramos et al. (2003) utilizaram agitação por recirculação do substrato líquido, cujo experimento demonstrou que a recirculação do líquido no reator à velocidade de 0,19 cm s<sup>-1</sup> foi suficiente para vencer a resistência de transferência de massa resultante da biomassa imobilizada presente em um reator AnSBBR. Desde então, diversos autores têm empregado com sucesso a recirculação do efluente como alternativa à agitação mecânica para promover a mistura no reator, seja em reatores AnSBBR (BEZERRA et al, 2007; CANTO et al., 2008; LOVATO et al., 2012; SANTOS et al., 2014), seja em reatores ASBR (SILVA et al., 2013).

Mohan et al. (2007) recomendam o uso de recirculação da fase líquida em reatores AnSBBR que tratam águas residuárias compostas por complexos químicos hipersalinos. Segundo os autores, o aumento das velocidades de transferência de massa, o contato eficiente entre o substrato, a microflora no biofilme e a redução no gradiente de concentração do substrato resultaram em aumento na eficiência do tratamento desses compostos (de cerca de 30% para 50% em termos de remoção da DQO).

Bezerra et al. (2011) relatam que o reator AnSBBR com recirculação da fase líquida apresentou rendimentos de metano 50 a 65% menores que os obtidos por Selma et al. (2010) em reatores ASBR com agitação mecânica, uma vez que o meio suporte (espuma de

poliuretano) impede a liberação do metano. Porém, os mesmos autores afirmam que o uso de meio suporte para formação de biofilme compensa pela maior estabilidade do reator, que pode suportar uma carga de 6 gDQO L<sup>-1</sup>dia<sup>-1</sup>, enquanto o reator ASBR suportou apenas 3,82 gDQO L<sup>-1</sup>dia<sup>-1</sup>.

## 3.4.2 Carga Orgânica

A carga orgânica volumétrica diz respeito à quantidade de matéria orgânica aplicada em determinado período no reator e é diretamente proporcional à concentração de matéria orgânica do substrato (em base de DQO, sólidos totais ou voláteis, ou ainda carboidratos), e também do número de bateladas ao longo de um dia. Em reatores de bateladas sequenciais, quando cresce a concentração ou o número de bateladas, cresce também a carga orgânica à qual está submetido o reator (INOUE, 2013).

Lullio et al. (2014) avaliaram o efeito da carga orgânica, do tempo de ciclo e da concentração afluente sobre a produção de metano em reatores AnSBBR, a partir de águas residuárias sintéticas acidificadas. Os resultados demonstraram que o aumento da carga orgânica volumétrica aplicada (de 2,15 para 4,74 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) pelo aumento da concentração (de 1 para 2 gDQO.L<sup>-1</sup>) sem mudança no tempo de ciclo (6 horas) resultou em diminuição da eficiência de tratamento (de 96 para 86%). Entretanto, o aumento da COV aplicada (4,74 para 5,44 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) de forma equilibrada, ou seja, pelo aumento da concentração (de 2 para 3 gDQO.L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) e também do tempo de ciclo (de 6 para 8 horas), permitiram a recuperação do desempenho do reator (aumentou sua eficiência de remoção para 95%). Em todos os casos, quanto maior a COV aplicada, maior a produção de biogás.

Bezerra et al. (2011) também verificaram que o aumento da concentração do afluente e a manutenção do tempo de ciclo resultou em diminuição da eficiência de remoção da carga orgânica. Segundo os autores, os percentuais referentes à eficiência foram 92%, 81%, 67% e 50% para amostras de efluentes filtrados e para os valores de COV aplicada, os resultados foram 1,5; 3,0; 4,5 e 6,0 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, respectivamente. Os resultados acompanharam aumento tanto no teor de ácidos voláteis totais no efluente como na produção total de metano por ciclo (40; 99; 171, e 108 mL, respectivamente, para as mesmas cargas orgânicas).

Chebel et al. (2006) verificaram que o tratamento de água residuária sintética em reator ASBR, com concentrações que variaram entre 550 e 2.000 mgDQO L<sup>-1</sup> em condições mesofílicas, apresentou estabilidade quando operado com cargas orgânicas volumétricas entre 0,66 e 2,36 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> e ciclos com duração de 8 e 12 horas. Nessas condições,

obtiveram-se eficiências de remoção entre 79 e 81% para amostras não filtradas, e 84 e 88% para amostras filtradas. Entretanto, quando o reator foi submetido a concentrações afluentes de 2600 e 3600 mg L<sup>-1</sup> em ciclos de 12 horas (COV aplicada de 2,08 e 2,88 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>), a eficiência decresceu abaixo de 74%, devido ao acúmulo de ácidos graxos voláteis. Para os autores, esses resultados indicam a importância individual da concentração afluente e do tempo de ciclo na determinação da COV aplicada.

A produção de metano cresce com o aumento da concentração do substrato, dentro dos limites operacionais do reator quanto ao tempo de ciclo – o reator suporta aumento da concentração do afluente dentro de um tempo de ciclo estático e gera aumento da produção de biogás. Todavia, se o limite de concentração for atingido, o reator passa a acumular ácidos orgânicos voláteis (CHEBEL et al., 2006), consequentemente acarreta redução do pH, além de causar desequilíbrio entre os micro-organismos acidogênicos e metanogênicos e resultar na acidificação e colapso do reator (DÍAZ-BAEZ e VALDERRAMA-RINCON, 2017). Diante disso, deve-se ajustar o tempo de ciclo para que suporte a concentração do substrato.

Estudos sobre o desempenho do reator AnSBBR na produção de metano em sistemas de estágio único costumam utilizar tempos de ciclo de oito horas ou mais (BEZERRA et al., 2011; ALBANEZ et al., 2016b). Com relação à fase metanogênica de sistemas de duas fases, é importante destacar que os tempos de ciclo de seis horas foram testados somente com água residuária sintética previamente acidificada (LULLIO et al., 2014).

#### 3.4.3 Tempo de alimentação

A duração da fase de alimentação está diretamente relacionada à razão substrato, à biomassa empregada e à retenção dos sólidos (ZAIAT et al., 2001). E o tempo de alimentação define se o reator operará sob batelada ou batelada alimentada. A batelada ocorre quando a duração da fase de alimentação é curta em comparação ao tempo da reação, e todo o substrato é alimentado antes que as reações possam ocorrer. Estudos sobre o desempenho de reatores de batelada sequencial costumam operar com tempo de alimentação inferior a uma hora. A batelada alimentada, por outro lado, se caracteriza por um tempo de alimentação longo, geralmente equivalente à metade do tempo total de ciclo, e resulta na operação simultânea das fases de alimentação e reação (ZIMMER et al., 2008).

O uso de batelada alimentada como estratégia de alimentação decorre de sua capacidade em evitar a inibição da biomassa pelo substrato, minimizar o efeito de produtos

tóxicos nos micro-organismos e reduzir problemas de estabilidade (BORGES et al., 2004). De acordo com Zaiat et al. (2001), o uso de longos tempos de alimentação pode ser benéfico quando se utilizam substratos prontamente acidificáveis, visto que o aumento da duração da fase de alimentação resulta em decréscimo da concentração de ácidos voláteis totais.

Borges et al. (2004) verificaram que, na estratégia de batelada alimentada, quando o tempo de enchimento é igual ou inferior à metade do tempo de duração do ciclo, pode-se obter remoção de matéria orgânica maior que 75% para amostras filtradas e maior que 70% para amostras não filtradas. Quando o tempo de enchimento superou esse limite, houve perda de eficiência, mesmo com o reator estável. Comportamento semelhante foi verificado por Ratusznei et al. (2003).

Em estudo sobre as estratégias de alimentação de um reator ASBR, Zimmer et al. (2008) concluíram que, ao serem considerados uma COV aplicada e um tempo de operação fixos (2,4 g.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> e 8 horas de duração do ciclo), a alimentação em batelada simples apresentou melhores resultados quanto à remoção de matéria orgânica (97,8 e 93,9% para amostras filtradas e não filtradas, respectivamente, para concentrações de 4 gDQO.L<sup>-1</sup>), do que àquela obtida na batelada alimentada, com tempo de enchimento de 180 e 360 minutos. Os autores relatam que o aumento do tempo de alimentação inerente à estratégia de batelada alimentada, resulta em acúmulo de ácidos orgânicos voláteis no sistema, o que pode afetar o desempenho de reatores metanogênicos.

#### 3.4.4 pH

O pH ótimo para os micro-organismos formadores de metano encontra-se próximo da neutralidade, entre 6,7 e 7,5, e com exceção da *Methanosarcina sp.*, as demais arqueas são suprimidas em pH inferior a 6,7 (DEUBLIN e STEINHAUSER, 2008).

Segundo Chebel et al. (2006), o abastecimento de reatores de batelada sequencial com águas residuárias prontamente acidificáveis pode causar problemas operacionais na produção de metano em configurações de estágio único, relacionados ao acúmulo de ácidos voláteis, produzidos em grande quantidade pelos organismos acidogênicos, mas consumidos lentamente pelos organismos metanogênicos. Em estudo com uso de águas residuárias sintéticas acidificadas para produção de metano, Lullio et al. (2014) corrigiram o pH para 7,0, com o uso de NaOH, pois as águas residuárias originadas de processos de produção de hidrogênio tendem a apresentar acidez elevada.

Escamilla-Alvarado et al. (2014) desenvolveram experimento em um sistema de tratamento em duas fases no qual os frascos de vidro representaram mini reatores, em condições termofílicas (55 °C) e com agitação em mesa de agitação. Nesse experimento, não houve necessidade de se corrigir o pH do substrato do reator metanogênico após uma fase anterior de extração de hidrogênio. O substrato composto pela fração orgânica dos resíduos sólidos municipais apresentou pH de 6,87 na entrada do reator acidogênico e 6,2 na saída, quando foi submetido à metanogênese – resultando em um efluente final com pH 10,48. Para tanto, os autores aumentaram a alcalinidade do substrato bruto para 55.7 g CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, pela adição de NaHCO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Esses aspectos ressaltam a importância do monitoramento do pH, da alcalinidade e dos ácidos orgânicos voláteis nos três momentos da operação do sistema de tratamento: substrato bruto, efluente do reator acidogênico e o efluente final, após o reator metanogênico.

3.4.5 Temperatura

A maior parte dos micro-organismos metanogênicos são mesofílicos, ou seja, são bastante sensíveis às variações da temperatura, podem ser afetados por variações de 2 °C, e perdem sua atividade, irreversivelmente, quando atingida a temperatura crítica de 45 °C (DEUBLIN e STEINHAUSER, 2008).

Zaiat et al. (2001) relatam que, em reatores ASBR, é possível compensar temperaturas mais baixas com o aumento da concentração de biomassa. Contudo, Costabile et al. (2011), em experimento com variação de temperatura dentro da faixa mesofílica, verificaram que os melhores índices de remoção de carga orgânica do efluente estiveram relacionados à temperatura de 30 °C. Mesmo com o aumento da concentração afluente de 500 para 1.500 mg.L<sup>-1</sup>, a capacidade de remoção de matéria orgânica do reator foi diminuída em 15%, quando a temperatura foi reduzida de 30 para 15 °C.

De forma geral, experimentos sobre o desempenho de reatores de batelada sequencial na produção de biogás em condições mesofílicas mantêm o reator aquecido a 30°C, como pode ser verificado nos trabalhos de Bezerra et al. (2007); Damasceno et al. (2007); Michelan et al. (2009); Cubas et al. (2011); Bezerra et al. (2011); Lovato et al. (2012); Lullio et al. (2014), Albanez et al. (2016b), Andreani (2017), Volpini et al. (2018), entre outros.
A utilização de suportes inertes aumenta a retenção de biomassa e reduz a duração do tempo total de ciclo, ao eliminar a fase de sedimentação durante a batelada. Entretanto, a disposição do meio suporte também pode ocasionar problemas de colmatação, zonas mortas, e resistência à transferência de massa devido às sobrecargas orgânicas (BEZERRA et al. 2011).

Bezerra et al. (2011) verificaram que, ao compararem seu trabalho com os resultados de Selma et al. (2010), submetido a condições de alimentação bastante próximas, o reator AnSBBR apresentou maior eficiência em termos de remoção da carga orgânica que o reator sem suporte inerte ASBR. Além disso, o reator ASBR apresentou estabilidade apenas até a COV aplicada de 3,82 gDQOL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, enquanto o reator AnSBBR manteve sua estabilidade mesmo quando estava acima de 6 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>.

Estudos que envolvem o tratamento de efluentes e a produção de metano costumam empregar cubos (1 cm de aresta) de espuma de poliuretano (PU) como suporte inerte. Segundo Mohan et al. (2007), a espuma de poliuretano apresenta excelentes condições como suporte inerte: a biomassa adere-se fortemente na matriz deste suporte, o que resulta em elevada retenção de sólidos e diminuição do risco de lavagem do inóculo.

Peças de bambu também têm sido utilizadas em reatores metanogênicos contínuos para o tratamento de água residuária de fecularia, como meio suporte (TORRES, 2009; KUCZMAN et al., 2014; LUCAS, 2015), por servirem como meio suporte de baixo custo, posto que são capazes de aumentar a área de contato dos micro-organismos.

Uma considerável quantia de biomassa pode ser firmemente imobilizada devido à elevada porosidade da espuma de poliuretano e isso diminui o risco de arraste de biomassa durante a operação do reator (MOHAN et al., 2007; BEZERRA et al, 2011; LULLIO et al., 2014).

### 3.5 Biogás: produção de metano e hidrogênio

O biogás constitui um dos principais produtos da digestão anaeróbia. Deublin e Steinhauser (2008) descreveram as principais características do biogás: uma mistura de gases nos quais o metano e o dióxido de carbono surgem em maiores proporções. A composição do biogás depende de algumas variáveis, como as características do substrato, a configuração do reator e a operação do processo. A composição química do biogás é apresentada na Tabela 3.

Compostos	Percentuais
CH <sub>4</sub>	55 – 70 (vol %)
CO <sub>2</sub>	30 – 45 (vol %)
H <sub>2</sub> S	500 – 4.000 (ppm)
NH <sub>3</sub>	100 – 800 (ppm)
H <sub>2</sub>	<1 (vol %)
N <sub>2</sub>	<1 (vol %)
O <sub>2</sub>	<1 (vol %)
H <sub>2</sub> O	<1 (vol %)

Tabela 3 Composição média do biogás

Fonte: Alves et al. (2013)

Dentre os gases que compõem o biogás, o metano e o hidrogênio despertam interesse, pois determinam o poder calorífico e o potencial energético do biogás. O metano é produzido pelas arqueas, em maior escala, durante a fase metanogênica da digestão anaeróbia, como resultado da ação das arqueas acetoclásticas sobre o acetato, e da ação das arqueas hidrogenotróficas sobre o gás hidrogênio, ambos produzidos durante a acidogênese (SÁ et al., 2014).

De todos os combustíveis, o hidrogênio possui o maior conteúdo energético por unidade de massa: seu poder calorífico inferior é de 120 MJ kg<sup>-1</sup> (FUESS et al., 2017), enquanto o metano contém 50 MJ kg<sup>-1</sup> (FERRAZ JÚNIOR, 2013). Contudo, o hidrogênio representa um produto intermediário no processo de digestão anaeróbia, o qual é consumido em meio líquido. Porém, a extração do hidrogênio para uso combustível depende da prevenção de seu consumo. Por esse motivo, faz-se necessário o uso de uma configuração de reatores e controle operacional que garanta a extração do hidrogênio (LIMA et al. 2015).

Segundo Cheong et al. (2007), a fase acidogênica da digestão anaeróbia, a partir da fermentação escura, tem potencial para produzir hidrogênio bem como para a coprodução de ácidos graxos voláteis, desde que se utilize uma adequada configuração de reator.

Além disso, reatores em estágio único para produção de hidrogênio e metano não trazem resultados satisfatórios, pois a configuração e o tempo de detenção hidráulica não conseguem favorecer simultaneamente a acidogênese nem a metanogênese (SÁ et al. 2014).

Para Fernandes et al. (2010), o uso de baixos tempos de retenção hidráulica favorece à produção de hidrogênio a partir de diferentes efluentes. Segundo os autores, foram produzidos 200 mL  $H_2$  gDQO<sup>-1</sup> a partir de esgotos domésticos, 579 mL  $H_2$  g DQO<sup>-1</sup> a partir da vinhaça e 200 mL  $H_2$  gDQO<sup>-1</sup> a partir da glicerina.

Sreethawong et al. (2010) produziram hidrogênio em reatores ASBR a partir da água residuária de fecularia e obtiveram 186 mL H<sub>2</sub> gDQO<sup>-1</sup> removida. Quando o substrato

foi enriquecido com nitrogênio a uma razão de DQO:N de 100:2,2, a produção de hidrogênio aumentou para 438 mL H<sub>2</sub> gDQO<sup>-1</sup> removida.

Thanwised et al. (2012) utilizaram reatores anaeróbios compartimentados para a produção de hidrogênio a partir de água residuária de fecularia, em condições mesofílicas. Os autores verificaram que a diminuição do tempo de detenção hidráulica trouxe benefícios tanto quanto a produção de hidrogênio, quanto à remoção da DQO. Segundo os autores, em reatores ABR (*Anaerobic Baffled Reactor*), o tempo ótimo de retenção hidráulica, recomendado para esse substrato, foi de 6 horas, pois resultou na produção média de 883,19 mL H<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> e na redução média de 29,30% da DQO adicionada.

Ferraz Júnior (2013) expôs que o reator acidogênico representa uma separação dos micro-organismos, mas o tratamento adequado depende do uso posterior de um reator metanogênico, cujo resultado é um sistema anaeróbio de duas fases. O efluente da produção de hidrogênio em reatores acidogênicos é composto principalmente por ácidos orgânicos e representa um potencial para uma posterior metanização, que deve ser conduzida em reator metanogênico apropriado (FERNANDES et al., 2010).

Estudos têm demonstrado que o uso de sistemas combinados, ou seja, com um estágio para a acidificação e outro para a metanização, traz melhores resultados quanto à produção de hidrogênio e metano, e quanto ao tratamento dos efluentes, pois o processo é otimizado (SÁ et al., 2014; ESCAMILLA-ALVARADO et al., 2014). Em estudo sobre o tratamento de resíduos sólidos biodegradáveis, Kvesitadze et al. (2012) demonstraram que o processo de tratamento em duas fases, com produção de hidrogênio e de metano, apresentou aumento de 23% na capacidade de produzir calor em relação ao biogás produzido em reator de estágio único, onde se produziu apenas metano.

Intanoo et al. (2014) descreveram a produção de hidrogênio e metano a partir da água residuária de fecularia em reatores UASB de duas fases, em condições termofílicas, sob a carga de 90 Kg DQO m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>. Foram verificados rendimentos de 54,22 mL H<sub>2</sub> gDQO<sup>-1</sup> aplicada no reator acidogênico, e de 164,87 mL CH<sub>4</sub> gDQO<sup>-1</sup> aplicada no reator metanogênico.

Em estudo realizado por Wang et al. (2013) com reatores de mistura completa com separação de fases à temperatura de 60 °C, abastecidos com água residuária de fecularia, foi produzido hidrogênio e, a partir dos efluentes acidificados, metano. Os autores obtiveram 45 mL H<sub>2</sub> gSV<sup>-1</sup> e 351,6 mL CH<sub>4</sub> gSV<sup>-1</sup> e verificaram também que, na co-digestão com dejetos suínos, dejetos bovinos e lodos ativados, a produção de hidrogênio foi 60% maior.

Massanet-Nicolau et al. (2015) compararam a produção de hidrogênio e de metano em configurações de estágio único e de duas fases na digestão anaeróbia de capim peletizado hidrolisado em reatores UASB. Os autores verificaram que a produtividade de metano, em estágio único, com um tempo de detenção hidráulica de 20 dias, foi de 310 LCH<sub>4</sub> kgSV<sup>-1</sup>, valor 12,7% menor que os 349,4 L CH<sub>4</sub>kgSV<sup>-1</sup> obtidos no sistema de duas fases. Além disso, o reator acidogênico permitiu produzir 6,7 L H<sub>2</sub> kgSV<sup>-1</sup> e do ponto de vista energético, a configuração em duas fases permitiu uma produção 13% maior.

Lullio et al. (2014) compararam a produção de metano a partir de efluentes sintéticos brutos e efluentes acidificados pelo processo de extração do hidrogênio e os resultados mostraram que, a partir de efluentes acidificados, foi possível a obtenção de mais metano em um tempo menor de ciclo, de oito horas (25,6 mmol CH<sub>4</sub>L<sup>-1</sup> com 85 % de metano). Todavia, no reator alimentado com efluentes brutos, o melhor desempenho foi verificado com tempo de ciclo de doze horas (18,6 mmol CH<sub>4</sub>L<sup>-1</sup> com 61% de metano). Os autores explicam que o efluente da produção de hidrogênio passou por um processo de acidogênese com tempo de ciclo de três horas. Logo, o tempo total do tratamento combinado foi inferior ao do tratamento em estágio único, e resultou na obtenção do hidrogênio, e em maior teor, de metano.

#### 3.6 Avaliação econômica de projetos de biogás a partir de água residuária de fecularia

A indústria de processamento de mandioca tem enfrentado vários desafios mundialmente, incluindo o elevado consumo de recursos, as perdas de raiz e de amido inerentes ao processo produtivo, o aumento da pressão sob o meio ambiente, além da perspectiva de adaptação em longo prazo aos efeitos das variações climáticas provenientes do aquecimento global (PINGMUANGLEK, 2017). Neste contexto, prevê-se a necessidade de aumento da produtividade, recuperação de recursos e diminuição das perdas de processo como forma de tornar a indústria de processamento de mandioca mais rentável e, ao mesmo tempo, mais sustentável.

Diante desse panorama, algumas fecularias passaram a cobrir suas lagoas de tratamento anaeróbio com o objetivo de recuperar o biogás proveniente do tratamento da água residuária e utilizá-lo como fonte de energia na indústria. A produção e o consumo do biogás foram impulsionados, principalmente, pelo aumento do preço dos combustíveis, que reduziu o tempo de retorno para investimento (HANSUPALAK, 2016).

Essa é uma tendência global, observada nos principais países produtores de fécula de mandioca, como a Tailândia (HANSUPALAK et al, 2016; PINGMUANGLEK et al., 2017) e o Brasil (SANCHÉZ et al., 2017), mas que se estende a outras cadeias produtivas ou fontes de resíduos, como a vinhaça de cana-de-açúcar (FUESS, 2017) e a fração orgânica dos resíduos sólidos municipais (CUCCHIELLA, D'ADAMO; 2016). Do ponto de vista econômico, tal tendência se explica pelo constante aumento do preço do petróleo bruto e da energia no

mercado global, que torna cada vez mais viável o investimento em plantas de biogás mais sofisticadas (DEUBLIN e STEINHOUSER, 2008).

Os reatores anaeróbios em dois estágios têm sido apresentados como um destes casos: o uso de dois reatores incute em maior capital investido e em maior complexidade operacional, mas, ao mesmo tempo, também possui maior capacidade de recuperação de metano, e traz em si a possibilidade de aproveitamento do biohidrogênio (HANSUPALAK, 2016; SÁNCHEZ et al. 2017; FUESS et al., 2017).

Deublin e Steinhouser (2008) explicam que, em situações como essa, o estudo de viabilidade representa o primeiro passo para a construção de uma planta de produção de biogás, pois a decisão de construí-la deve partir de uma análise técnico-econômica que aborde o custo-benefício do projeto. Portanto, a análise de viabilidade econômica se mostra crítica para atrair investimentos na produção de energias renováveis.

Segundo Lee (2016), a decisão de investir em plantas de biogás costuma se respaldar em análises que identifiquem e estimem benefícios e custos, e que calculem índices financeiros, como o valor presente líquido (VPL), a taxa interna de retorno (TIR) e o *payback.* 

Esses índices foram empregados em vários estudos sobre a viabilidade econômica de projetos de biogás. O'Shea et al. (2016) utilizaram o VPL como ferramenta para avaliar os aspectos econômicos da localização de plantas de produção de biogás a partir de biomassa residual de forma estratégica, considerando sua posição em relação às redes de gás natural já existentes na Irlanda. Cucchiella e D'Adamo (2016) e Lee (2017) verificaram a viabilidade econômica de plantas de purificação de biogás para diferentes finalidades, incluindo seu uso como combustível veicular e produção de energia elétrica e térmica. Segundo Lee (2016), esses índices financeiros representam métodos simples e confiáveis de avaliar a viabilidade econômica de um projeto de biogás.

#### 3.6 Considerações sobre a pesquisa

Os sistemas de tratamento anaeróbio de efluentes em duas fases, com produção de hidrogênio e de metano em reatores separados, têm se mostrado um avanço na produção de biogás como fonte de energia renovável e também na diminuição do passivo ambiental de diversos processos produtivos. Sendo assim, os sistemas combinados para produção de hidrogênio e metano a partir de água residuária de fecularia demonstram potencial para o escalonamento, ainda que seja necessário verificar a viabilidade econômica.

Além disso, os parâmetros que conduzem à remoção de carga orgânica e à produção de metano são superiores pelo uso de sistemas em duas fases e precisam ser testados nos diferentes reatores com diferentes substratos, com o objetivo de encontrar melhores condições operacionais. Em reatores de batelada sequencial, o tempo de ciclo, a concentração do afluente e a carga orgânica aplicada representam fatores importantes, que influenciam na eficiência do reator durante o tratamento de diferentes substratos.

Perante a necessidade de se avançar no uso de reatores em duas fases, justificase a elaboração deste estudo, que emprega a água residuária de fecularia fermentada – que representa um passivo ambiental na produção agroindustrial, e que pode ter tratamento e produção de biogás otimizados pelo uso de configuração e de condições operacionais mais adequadas.

# 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e os métodos empregados para atingir os objetivos propostos pelo estudo são apresentados nesta seção bem como a identificação da infraestrutura e do espaço físico - necessários à realização da etapa experimental; a montagem e inoculação do reator; a caracterização e os métodos de coleta e armazenagem do substrato; a definição das condições experimentais testadas e as metodologias e rotinas de monitoramento.

A partir desses resultados experimentais, foi desenvolvida a análise técnicoeconômica de implantação do sistema em escala plena. Assim, esta seção também aborda as premissas e metodologias empregadas para dimensionar o volume do reator AnSBBR em escala industrial bem como os cálculos de estimativa de geração de energia elétrica a partir do biogás e, por fim, apresenta os índices e fundamentos utilizados na análise econômica.

# 4.1 Local de realização do experimento

O experimento foi conduzido na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus de Cascavel. O reator foi instalado e operado no Laboratório de Reatores Anaeróbios e as análises físico-químicas foram conduzidas no Laboratório de Saneamento Ambiental e no Laboratório de Análises Agroambientais.

### 4.2 Reator anaeróbio de bateladas sequenciais com biomassa imobilizada

Durante a condução do experimento, utilizou-se um reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (AnSBBR), com agitação por recirculação da fase líquida (Figura 2), esquematizado a partir do modelo apresentado por Lovato et al. (2015). O reator foi construído em acrílico transparente com espessura de 5 mm, diâmetro interno de 8 cm e altura de 75 cm, com volume total de 3,6 L, sendo 3,2 L ocupados por meio líquido, material suporte e biomassa e 0,4 L de *headspace*.



Figura 2 Representação esquemática do aparato experimental: 1 – AnSBBR contendo a biomassa imobilizada; 2 – reservatório lateral; 3 – mangueiras conectando os *headspaces* do reator e do reservatório lateral, 3.1 – ponto para coleta de biogás; 4 – selo hídrico; 5 – medidor de gás; 6 – bomba de recirculação; 7 – bomba de alimentação; 8 – bomba de descarga; 9 – reservatório de substrato; 10 – saída do efluente final; 11 – Unidade de controle; (----) mangueiras; (- -) corrente elétrica.

No interior do reator, duas telas de aço inox foram afixadas, dividindo-o em três compartimentos, com a finalidade de confinar o meio suporte. Desta forma, o meio suporte foi mantido no compartimento central e ocupou um volume de 1,6 L. O compartimento inferior do reator foi mantido livre para que essa porção, destinada exclusivamente à fase líquida, permitisse melhor distribuição do substrato para a saída do efluente e o *headspace* e estivesse localizada no compartimento superior.

A agitação foi realizada por recirculação da fase líquida. Para isso, um reservatório lateral (com as mesmas dimensões do reator AnSBBR) e uma bomba peristáltica dosadora (Milan®) foram empregados, com capacidade de 25 L.h<sup>-1</sup>. Durante a etapa de reação de cada ciclo, o substrato foi bombeado do reservatório para o reator em fluxo ascendente, a fim de promover o contato entre o meio líquido e o material suporte. O retorno para o reservatório lateral ocorreu por gravidade.

Bombas peristálticas dosadoras (Milan®) com vazão de 10 L.h<sup>-1</sup> foram utilizadas nas etapas de alimentação e descarga. Na implementação das fases de operação da batelada sequencial (alimentação, reação, descarga), foram empregados temporizadores digitais (TH-857 Kinzle) para garantir o acionamento/parada das bombas e o controle do sistema de recirculação.

O reator foi colocado em câmara climatizada a 30±1 °C, na qual a temperatura foi mantida por um aquecedor de resistência elétrica acoplado a um termostato (TIC-17RGTi Fullgauge®). A Figura 3 ilustra o aparato experimental.



Figura 3 Imagens do reator AnSBBR em escala de bancada. (a) Aparato experimental. (b) Espuma de poliuretano, envolvida por anéis de polipropileno.

## 4.3 Material suporte e inóculo

O meio suporte consistiu de cubos de espuma de poliuretano (densidade de 23 kg m<sup>-3</sup> e 95% de porosidade) com aproximadamente 1,5 cm de aresta, envolvidos por anéis de polipropileno (Figura 3b). Os anéis de polipropileno foram empregados com o objetivo de fornecer estrutura à espuma de poliuretano e, como resultado, o leito apresentou porosidade de 70%.

O lodo utilizado como inóculo foi coletado em um reator anaeróbio de leito empacotado operado em escala de bancada, ao fim do experimento sobre remoção de carga orgânica e produção de biogás a partir de água residuária de fecularia descrito por Araújo et al. (2018). O lodo apresentou concentração de sólidos totais de 78,2 g L<sup>-1</sup> e de sólidos voláteis de 67,3 g L<sup>-1</sup>.

A imobilização da biomassa foi realizada conforme metodologia proposta por Zaiat et al. (1994), na qual os grânulos de lodo foram pressionados contra uma peneira de 0,5 mm e em um balde, foi recuperada a biomassa. O material suporte foi imerso na biomassa recuperada do processo de peneiramento, homogeneizado e mantido em repouso por duas horas.

# 4.4 Água residuária de fecularia de mandioca (ARF)

A água residuária de fecularia de mandioca foi coletada em três indústrias localizadas nos municípios de Maripá, Toledo e Nova Santa Rosa, no estado do Paraná. A coleta em diferentes indústrias ocorrer em função da disponibilidade de efluente, que somente era gerado quando a fecularia possuía matéria-prima para processar. A água residuária corresponde ao efluente resultante do processo de extração de amido, e foi coletada na tubulação da calha de lavagem de raízes. A Figura 4 apresenta a localização, ou seja, o ponto de coleta da água residuária de fecularia no processo produtivo.

Após cada coleta, em laboratório, a água residuária foi homogeneizada, caracterizada, envasada e congelada para posteriormente ser utilizada na alimentação do reator acidogênico. A caracterização inicial da água residuária, tal qual era coletada na fecularia, é apresentada na Tabela 4.

Parâmetros	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo
рН	4,9	1,0	4,1	6,1
DQO (g L <sup>-1</sup> )	11,8	3,9	7,2	15,9
Carboidratos totais (g L <sup>-1</sup> )	6,4	3,5	0,3	11,8
Sólidos totais (g L-1)	8,8	2,4	6,8	11,6
Sólidos totais voláteis (g L-1)	7,6	2,0	5,9	10,3

Tabela 4 Caracterização físico-química da água residuária de fecularia de mandioca

Fonte: Adaptado de Andreani (2017).

A primeira fase da digestão anaeróbia ocorreu em um reator AnSBBR utilizado na produção de hidrogênio, operado à temperatura de 30±1 °C, com agitação mecânica (300 rpm) e meio suporte composto por grânulos de polietileno de baixa densidade (PEBD), conforme descrito por Andreani (2017) e Tonello (2017). No efluente do reator AnSBBR acidogênico, utilizado na produção de hidrogênio, foram verificadas as conversões de 87,7% dos carboidratos totais e de 23,6% da DQO e pH médio de 4,3.

O efluente do reator acidogênico teve a concentração de DQO ajustada antes de ser empregado no reator metanogênico, para as condições experimentais (Tabela 5) por diluição em água. Enquanto o pH do afluente foi ajustado para 7,0 com bicarbonato de sódio

(NaHCO<sub>3</sub>). Para esse ajuste, não foi realizado o controle da relação HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/DQO, apenas o aumento do pH até o valor proposto.



Figura 4: Localização do ponto de coleta de água residuária no processo produtivo. Fonte: Adaptado de Andreani (2017).

#### 4.5 Condições experimentais

O reator foi operado conforme os ciclos típicos da batelada sequencial (RATUSZNEI et al., 2000): (i) alimentação, na qual ocorre o enchimento do reator com o substrato a ser tratado, processo que durou 20 minutos; (ii) reação, fase mais longa, na qual ocorrem os processos de consumo do substrato e produção de biogás, impulsionados pela recirculação da fase líquida; (iii) descarga, processo que ocorre ao final do ciclo, no qual o líquido tratado é descarregado, restando apenas o volume residual, com duração de 20 minutos. Após a descarga, iniciou-se novo ciclo. A duração da fase de reação variou em função do tempo de ciclo de cada condição.

No reator AnSBBR, o volume de substrato no seu interior é conhecido por volume reacional (V<sub>R</sub>), que se refere a toda a fase líquida presente no sistema e que se encontra em reação. O volume reacional compreende a soma do volume de alimentação (V<sub>A</sub>) e do volume residual (V<sub>Res</sub>). O volume de alimentação representa o volume de água residuária com o qual o reator é alimentado a cada ciclo. Semelhantemente, esse mesmo volume (V<sub>A</sub>) é descarregado no final do ciclo. O volume residual (V<sub>Res</sub>) representa uma parcela do reator que constantemente se encontra ocupada por substrato, como forma de manter a biomassa em contato com a fase líquida e diminuir o choque de carga durante a fase de alimentação. Além da fase líquida (V<sub>R</sub>), o reator também tem parte de sua capacidade ocupada pelo volume de biomassa mais suporte (V<sub>B+S</sub>), ou seja, a fase representada pelo material suporte e pela biomassa acumulada no interior do sistema. A soma da fase líquida (V<sub>R</sub>) com a biomassa e o suporte (V<sub>B+S</sub>) representa o volume de trabalho (V<sub>T</sub>) do reator.

Assim, quando o reator de bancada foi instalado, no primeiro ciclo experimental, todo o Volume Reacional (V<sub>R</sub>) de substrato foi abastecido no reator. Em seguida, os controladores automáticos acionaram a bomba de recirculação, que promoveu a agitação durante a fase de reação. No fim do ciclo, os controladores cessaram a agitação, e apenas um volume igual ao Volume de Alimentação (V<sub>A</sub>) foi descarregado, ou seja, manteve-se no interior do reator somente o Volume Residual (V<sub>Res</sub>). Logo após a descarga do primeiro ciclo, um novo ciclo se iniciou, então, com a alimentação apenas do Volume de Alimentação (V<sub>A</sub>). Após a alimentação, novamente se iniciou a fase de reação, e ao fim do ciclo, descarregouse o volume alimentado. Esse ciclo repetiu-se até o final da condição experimental – de acordo com a premissa de reatores em batelada sequencial.

Dessa maneira, foram conduzidos nove ensaios, durante os quais foram testadas diferentes cargas orgânicas volumétricas aplicadas, que foram implementadas por arranjo entre três níveis de concentração afluente e três tempos de ciclo. A carga orgânica volumétrica aplicada (COV<sub>s</sub>) foi calculada de acordo com Equação 10, e corresponde à quantidade de matéria orgânica aplicada na forma de DQO em função do tempo e do

volume de meio do reator (gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>). De acordo com o cálculo, V<sub>A</sub> corresponde ao volume de água residuária alimentado no reator por ciclo (L); N é o número de ciclos por dia;  $C_{SAFL}$  é a concentração de DQO em amostras não filtradas do afluente (gDQO L<sup>-1</sup>) e V<sub>R</sub>, o volume de meio reacional contido no reator por ciclo (L).

$$COV_{S} = \frac{(V_{A}. N). C_{SAFL}}{V_{R}}$$
Eq.(10)

Foram avaliados os tempos de ciclo de 6, 8 e 12 horas, o que resultou em 4, 3 e 2 ciclos diários e três faixas de concentração de DQO afluente (2,8; 4,1 e 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>). Nas condições I a VI, o ajuste da concentração foi realizado por diluição em água. Nas condições VII a IX, o substrato proveniente do reator acidogênico não foi diluído e apresentou a concentração média de 6,0±1,4 g DQO L<sup>-1</sup>. O resumo das condições experimentais aplicadas a cada ensaio é apresentado na Tabela 5.

	Concentração	Tempo	Número	V.	Va	COV aplicada	Tempo de
Cond.	afluente	de ciclo	de ciclos	(I)	(I)	(gDQO L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	operação
	(g DQO L <sup>-1</sup> )	(h)	(ciclos d <sup>-1</sup> )	(L)	(Ľ)		(d)
I	2,8	12	2	1,9	2,9	3,7	30
П	2,8	8	3	1,9	2,9	5,5	21
Ш	2,8	6	4	1,9	2,9	7,3	24
IV	4,1	12	2	1,9	2,9	5,4	22
V	4,1	8	3	1,9	2,9	8,1	41
VI	4,1	6	4	1,9	2,9	10,7	35
VII	6,0	12	2	1,6	3,2	6,0	24
VIII	6,0	8	3	1,6	3,2	9,0	23
IX	6,0	6	4	1,6	3,2	12,0	38

Tabela 5 Resumo das condições experimentais

A partir da sétima condição experimental, houve ajuste nos volumes de alimentação  $(V_A)$  e residual  $(V_{Res})$ , devido à quantificação biomassa, seguida do descarte do excesso de biomassa, ações que foram realizadas ao término da sexta condição experimental. Assim, a partir da sétima condição experimental, o  $V_A$  e o  $V_{Res}$  passaram a ser de 1,6 L. Em razão disso, a fase líquida que compõe o Volume Reacional (VR) passou a ser de 3,2 L. Cada condição experimental foi conduzida por um período mínimo de três semanas.

## 4.6 Monitoramento do reator

O monitoramento do reator foi realizado por coleta de amostras líquidas e gasosas. As amostras foram submetidas às análises físico-químicas e cromatográficas, cujos métodos serão apresentados na seção 4.6.1 Métodos analíticos. A partir da análise das amostras coletadas, foram calculadas as variáveis respostas comumente utilizadas como indicadores de desempenho em reatores AnSBBR (LULLIO et al., 2014; ALBANEZ et al., 2016b; ANDREANI, 2017; VOLPINI et al, 2018), cujas equações serão apresentadas na seção 4.6.2 Fundamentos teóricos. A Tabela 6 resume os parâmetros analisados, a frequência de amostragem e os métodos empregados no monitoramento do sistema.

Parâmetros	Amostra	Frequência
рН	Efluente	4 vezes por semana
DQO	Afluente e efluente	4 vezes por semana <sup>2</sup>
Alcalinidade	Afluente* e efluente	2 vezes por semana <sup>1</sup>
Acidez volátil total	Afluente* e efluente	2 vezes por semana <sup>1</sup>
Ácidos orgânicos voláteis	Afluente e efluente	1 vez por semana <sup>3</sup>
Volume de biogás	Saída de gás	4 vezes por semana
Composição do biogás	Saída de gás	4 vezes por semana <sup>4</sup>

Tabela 6 Parâmetros de monitoramento e frequência da coleta de amostras

<sup>1</sup>Ripley et al. (1986); <sup>2</sup>(APHA, 2005); <sup>3</sup>Cromatografia líquida de alta eficiência; <sup>4</sup>Cromatografia gasosa. \*A determinação de alcalinidade e acidez volátil total do afluente do reator foi realizada para as Condições 7, 8 e 9.

#### 4.6.1 Métodos analíticos.

O pH foi medido em amostras do afluente e do efluente utilizando-se um pHmetro de bancada Tec 3MP (Tecnal ®). A demanda química de oxigênio total (DQOt) e a demanda química de oxigênio em amostras filtradas (DQOs) foram quantificadas de acordo com *Standards Methods for the Examination the Water and Wastewater* (APHA, 2005). A alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT) e acidez volátil total (AVT) foram determinadas de acordo com a metodologia de Ripley et al. (1986)

Os metabólitos intermediários (ácidos acético, butírico, propiônico e lático) foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em sistema Shimadzu® equipado com Coluna Aminex® HPX-87H (300 mm x 7,8 mm Bio-Rad), Forno CTO-20A à temperatura de 64 °C, controlador CBM-20A, detector UV com arranjo de diodos SPD-20A em comprimento de onda de 208 nm e Bomba LC-20AT. A fase móvel foi composta por

água ultrapura Milli-Q (Millipore®) acidificada com 0,005M de  $H_2SO_4$  em fluxo de 0,5mLmin<sup>-1</sup> e volume de injeção de 20µL (LAZARO et al.,2012; PENTEADO et al.,2013). As amostras foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose (0,2 µm) e acidificadas com solução  $H_2SO_4$  (2 M).

A produção de biogás foi medida por gasômetro acoplado ao *headspace* do reator. E, nas condições I a VI, a produção diária de biogás foi medida em frasco Mariotte de 3 L, acoplado à saída de biogás (BUITRÓN e CARVAJAL, 2010). Nas condições VII a IX, o biogás produzido foi quantificado por medidor de gás (Ritter® MilligasCounter). Os volumes de biogás foram corrigidos para as condições normais de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm).

A composição do biogás foi determinada por cromatografia gasosa em sistema Shimadzu® 2010 equipado com coluna capilar Carboxen® 1010 plot (30 m x 0,53 mm x 30 µm) e detector de condutividade térmica (TCD). O Argônio foi utilizado como gás de arraste (8 mL.min<sup>-1</sup>). As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas a 200 e 230 °C, respectivamente. O forno foi programado para aquecer entre 130 e 135 °C com taxa de 46 °C.min<sup>-1</sup>, durante seis minutos (PENTEADO et al., 2013).

### 4.6.2 Fundamentos teóricos

As equações das variáveis respostas comumente utilizadas como indicadores de desempenho em reatores AnSBBR são apresentadas a seguir, conforme observadas em Lullio et al. (2014), Albanez et al. (2016), Andreani (2017) e Volpini et al. (2018).

A carga orgânica específica aplicada (COEA<sub>S</sub>) corresponde à quantidade de matéria orgânica na forma de DQO aplicada no reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis (M<sub>SVT</sub>, em gSVT) no reator (gDQO.gSVT<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>). A carga orgânica específica aplicada foi calculada de acordo com a Equação 11.

$$COEA_{S} = \frac{(V_{A}.N).C_{SAFL}}{M_{SVT}}$$
 Eq. (11)

A carga orgânica volumétrica removida para amostras filtradas (COVR<sub>s</sub>) corresponde à quantidade de matéria orgânica na forma de DQO removida pelo reator por unidade de tempo e por volume de meio líquido do reator (gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>). Nessa equação, C<sub>SF</sub> representa concentração de DQO em amostras filtradas do efluente (gDQO.L<sup>-1</sup>). A carga orgânica volumétrica removida foi calculada de acordo com a Equação 12.

(Eq. 12)

$$COVR_{S} = \frac{(V_{A}.N).(C_{SAFL} - C_{SF})}{V_{R}}$$

A carga orgânica específica removida (COER<sub>s</sub>) para amostras filtradas corresponde à quantidade de matéria orgânica na forma de DQO removida pelo reator por unidade de tempo e por massa de sólidos voláteis no reator (gDQO.gSVT<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>). A carga orgânica específica removida foi calculada de acordo com a Equação 13.

$$COER_{S} = \frac{(V_{A}. N). (C_{SAFL} - C_{SF})}{M_{SVT}}$$
Eq. (13)

A Equação 14 foi empregada no cálculo da eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO em amostras não-filtradas ( $\epsilon_{ST}$ ). Nessa equação,  $C_{SAFL}$  e  $C_{ST}$  representam a concentração de DQO (gDQO L<sup>-1</sup>) em amostras não filtradas do afluente e do efluente, respectivamente.

$$\epsilon_{ST}(\%) = \frac{C_{SAFL} - C_{ST}}{C_{SAFL}} 100$$
 Eq. (14)

A eficiência de remoção de DQO nas amostras filtradas ( $\epsilon_{SF}$ ) foi calculada de acordo com a Equação 15, na qual C<sub>SF</sub> é a concentração de DQO em amostras filtradas do efluente (gDQO L<sup>-1</sup>).

$$\varepsilon_{\rm SF}(\%) = \frac{C_{\rm SAFL} - C_{\rm SF}}{C_{\rm SAFL}} \ 100$$
 Eq.(15)

A vazão de biogás ( $Q_{bg}$ ) representa a razão entre o volume de biogás produzido por unidade de tempo, dada em mL.d<sup>-1</sup>. A vazão de biogás foi calculada de acordo com a Equação 16, na qual V<sub>gas</sub> representa o volume de biogás medido no gasômetro (mL); t<sub>s</sub> representa o tempo de medição (h); t<sub>c</sub> representa o tempo de ciclo (h) e N representa o número de ciclos por dia.

$$Q_{bg} = \frac{V_{gas.}}{t_s} \cdot tc. N \qquad \qquad \text{Eq.(16)}$$

O teor de metano (%CH<sub>4</sub>) representa a concentração de metano presente no biogás (%), e foi calculado de acordo com a Equação 17, na qual  $n_{CH4}$  representa o número de mols de metano e  $n_{total}$  representa a soma dos mols detectados na análise cromatográfica da amostra (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>).

$$\% CH4 = \frac{n_{CH4}}{n_{Total}} .100$$

A vazão volumétrica de metano ( $Q_{CH4}$ ) representa o volume de metano produzido por dia (mLCH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>), e foi calculada de acordo com a Equação 18, na qual  $Q_{bg}$  representa a vazão de biogás e %CH<sub>4</sub> representa a concentração de metano.

$$Q_{CH4} = Q_{bg} \cdot \% CH4 \qquad \qquad \mathsf{Eq.(18)}$$

A vazão molar de metano ( $Q_{mm}$ ) representa o número de mols de metano produzido por dia (mmolCH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>), e foi calculado de acordo com a Equação 19, na qual Vi representa o volume injetado no cromatógrafo (mL).

$$Q_{mm} = \frac{Q_{bg}.n_{CH4}}{Vi}$$
 Eq.(19)

A produtividade volumétrica de metano (PrV) é definida como o volume de metano gerado por unidade de tempo e volume útil do reator (mLCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>). A produtividade volumétrica de metano foi calculada de acordo com a Equação 20.

$$PrV = \frac{Q_{bg}.\%CH4}{Vr}$$
 Eq.(20)

A produtividade molar específica (PrME, em molCH<sub>4</sub> gSVT<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) é definida como a vazão de metano gerada por unidade de tempo (molCH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>) por massa de sólidos voláteis totais (gSVT) no reator. A produtividade molar específica foi calculada de acordo com a Equação 21.

$$PrME = \frac{Qmm}{M_{SVT}}$$
Eq. (21)

O rendimento volumétrico entre metano produzido e matéria orgânica aplicada (RVCA<sub>S,m</sub>) é definido como volume de metano produzido pela massa de matéria orgânica aplicada na forma de DQO, expresso em LCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup> e calculado de acordo com a Equação 22.

$$RVCA_{S,m} = \frac{Q_{CH4}}{N. V_A. C_{SAFL}}$$
 Eq. (22)

O rendimento volumétrico entre metano produzido e matéria orgânica removida na forma de DQO (RVCR<sub>S,m</sub>) é definido como o volume de metano produzido pela massa de matéria orgânica removida (LCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>), calculado de acordo com a Equação 23.

$$RVCR_{S,m} = \frac{Q_{CH4}}{N. V_{A}. (C_{SAFL} - C_{SF})}$$

A quantificação da biomassa presente no reator foi realizada ao término da condição VI e, a partir daí, ao final de cada condição experimental, com o objetivo de verificar a relação entre a carga aplicada, a quantidade de biomassa existente no reator e a produção de metano. Assim, a quantidade total de sólidos voláteis do reator (M<sub>SVT</sub>) foi utilizada para calcular a carga orgânica específica aplicada e removida bem como a produtividade molar específica.

Assim, para quantificar a biomassa, descarregou-se todo o meio líquido (V<sub>R</sub>) e o reator foi desmontado. Quantificou-se o volume de meio reacional (VR) e também o suporte inerte e a biomassa (M<sub>T-SI+B</sub>). Após a homogeneização, coletou-se uma amostra de suporte inerte com biomassa (M<sub>A-SI+B</sub>), que foi lavada com água destilada. Logo após, foram determinados os sólidos totais (ST) da fase sólida, composta pelo meio suporte (M<sub>A-ST</sub>), e os sólidos totais (ST) e os sólidos voláteis totais (SVT) da fase líquida, em que está contida a biomassa (M<sub>A-SVT</sub>). E então, estimou-se a quantidade de biomassa no reator, das seguintes formas:

 Quantidade total de biomassa no reator (M<sub>SVT</sub>), pela qual se pode medir a capacidade de retenção de biomassa no reator, calculada de acordo com a Equação 24.

$$M_{SVT} = \frac{M_{A-SVT} \cdot M_{T-SI+B}}{M_{A-SI+B}}$$
Eq. (24)

 Relação entre a quantidade de biomassa e volume de meio líquido do reator (C<sub>x</sub>), por meio da qual se pode medir a razão entre a biomassa do reator e o volume de meio líquido tratado no reator. Esta razão foi calculada de acordo com a Equação 25.

$$C_{\rm X} = \frac{M_{\rm SVT}}{V_{\rm R}}$$
 Eq.(25)

# 4.7 Dimensionamento do volume do reator AnSBBR em escala industrial

O dimensionamento do volume de um sistema em dois estágios, em escala industrial, foi realizado a partir de dados de operação e produção fornecidos por uma das fecularias localizada no Oeste do Paraná, além dos dados obtidos na etapa anterior de experimentação em laboratório, de forma que o sistema proposto pudesse refletir os resultados encontrados no reator em escala de bancada. A seleção da condição

experimental para ampliação de escala foi realizada a partir da análise dos resultados obtidos em laboratório, por análise estatística realizada com auxílio do software Rstudio® com o pacote Agricolae.

Haja vista tratar-se de um sistema em duas fases, dimensionou-se não apenas o reator metanogênico, mas também o volume do reator acidogênico, de forma a reproduzir em escala plena os resultados apresentados por Andreani (2017), que utilizou a água residuária de fecularia bruta na alimentação de um reator AnSBBR para a produção de hidrogênio.

Dentre as condições experimentais apresentadas por Andreani (2017), reproduziuse em escala industrial a condição E6, na qual o reator AnSBBR acidogênico foi operado em batelada alimentada, com tempo de ciclo de 4 horas, e tempo de enchimento de 2 horas. Nessa condição experimental, o reator foi alimentado com água residuária de fecularia bruta, com concentrações médias de 5.000 mg<sub>Carboidratos</sub> L<sup>-1</sup> e de 9.675 mg L<sup>-1</sup> de DQO. Segundo Andreani (2017), a condição E6 demonstrou o melhor desempenho em termos de produção de hidrogênio (2,4 LH<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>).

Utilizou-se o protocolo proposto por Albanez et al. (2016b) para estimar o volume dos reatores em escala industrial, no qual o volume do reator é calculado em função da carga orgânica volumétrica removida (COVR), conforme descrito na sequência. Primeiramente, foi estimado o volume diário de alimentação (V<sub>F</sub>.N)<sub>Ind1</sub> do reator industrial (m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>), que equivale ao volume produzido diariamente pela indústria, por meio da Equação 26.

Os dados de produção de água residuária fornecidos por uma fecularia localizada no Oeste do Estado do Paraná foram utilizados como estudo de caso, representados pelos valores de produção volumétrica anual de água residuária de fecularia (ARF<sub>anual</sub>, m<sup>3</sup> ano<sup>-1</sup>) e período de operação anual (t<sub>operação</sub>, d ano<sup>-1</sup>). Para o cálculo, foi utilizada a capacidade produtiva máxima da indústria.

$$(V_{F.}N)_{Ind1} = \frac{ARF_{anual}}{t_{operação}}$$

Eq. (26)

Em seguida, calculou-se o volume total de meio líquido  $(V_R)_{Ind1}$  do reator industrial, a partir do volume diário de alimentação  $(V_F.N)_{Ind1}$  e dos resultados obtidos em laboratório para concentração afluente (C<sub>SAFL</sub>) e efluente (C<sub>SF</sub>), carga orgânica volumétrica removida (COVR<sub>s</sub>), número de ciclos diários (N) e tempo de ciclo (t<sub>c</sub>), conforme Equação 27.

$$(V_R)_{Ind1} = \frac{(V_{F.}N)_{Ind1} \cdot (C_{SAFL} - C_{SF})}{COVR_S}$$
Eq. (27)

Por último, foram calculados os volumes alimentados por ciclo  $(V_F)_{Ind1}$  (Equação 28), volume residual  $(V_{Res})_{Ind1}$  (Equação 29), volume de trabalho  $(V_T)_{Ind1}$  (Equação 30) e volume da biomassa e do suporte  $(V_{B+S})_{Ind1}$  (Equação 31). Dessa forma, consideraram-se no reator industrial as mesmas proporções entre os volumes utilizados no reator em escala de bancada.

$$\frac{(V_F)_{Ind1}}{(V_R)_{Ind1}} = \frac{V_F}{V_R}$$
 Eq. (28)

$$V_{\rm R} = V_{\rm F} + V_{\rm Res}$$
 Eq. (29)

$$\frac{(V_{R})_{Ind1}}{(V_{T})_{Ind1}} = \frac{V_{R}}{V_{T}}$$
 Eq. (30)

## 4.8 Estimativa de geração de energia elétrica a partir do biogás

Realizou-se uma estimativa da capacidade de produção de energia elétrica a partir do biogás produzido pela planta em escala industrial projetada. Assim como o dimensionamento do reator, essa estimativa utilizou os dados de produção de água residuária da indústria de fécula de mandioca e os resultados obtidos na avaliação do desempenho do reator em escala de bancada. A estimativa de produção de energia elétrica foi realizada de acordo com a metodologia adaptada de Fuess et al. (2017).

A vazão de biogás do reator industrial  $(Q_{bg})_{Ind1}$ , em m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup> foi calculada de acordo com a Equação 32, na qual os termos  $(V_{F.N})_{Ind1}$ ,  $C_{SAFL}$ ,  $\epsilon_{SF}$ , RVCR<sub>S,m</sub> e %CH<sub>4</sub> representam, respectivamente, o volume diário alimentado no reator (m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>), a concentração de DQO afluente (kgDQO m<sup>-3</sup>), a remoção de DQO (%), o rendimento volumétrico de metano sobre a carga removida (m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> kgDQO<sup>-1</sup>) e a concentração de metano no biogás.

$$(Q_{bg})_{Ind1} = \frac{(V_{F.}N)_{Ind1} \cdot C_{SAFL} \cdot \varepsilon_{SF} \cdot RVCR_{S,m}}{\% CH_4}$$
Eq. (32)

A partir da vazão de biogás do reator industrial  $(Q_{bg})_{Ind1}$ , foi calculada a potência de produção de energia elétrica (PEE; em MW) por um conjunto moto-gerador, a partir da Equação 33, na qual os termos PCI e  $\eta$  representam o poder calorífico inferior (MJ.m<sup>-3</sup>) do

biogás e o fator de eficiência de conversão do conjunto moto-gerador utilizado na produção da energia elétrica, respectivamente.

PEE = 
$$\frac{(Q_{bg})_{Ind1} \cdot PCI. \eta}{86.400}$$
 Eq. (33)

# 4.9 Análise econômica

A análise econômica do reator em escala industrial projetado abordou questões sobre investimentos, custos e rentabilidade do projeto, para gerar um panorama sobre a viabilidade econômica, caso a indústria de fécula considerasse a possibilidade de implantálo.

A avaliação econômica se valeu de ferramentas relacionadas à análise de prazos e a recuperação do capital investido: *payback* simples e descontado (ou Período de Retorno), Valor Presente Líquido (VPL) e Taxa Interna de Retorno (TIR). Esses indicadores foram calculados a partir da elaboração de um fluxo de caixa anual, ou seja, a partir da projeção de receitas e despesas anuais do projeto (WOILER e MATHIAS, 2010). Na projeção foi considerado um período de vida útil de 20 anos.

A estrutura de despesas do projeto foi apurada a partir da definição dos valores do CAPEX (*capital expenditure*, ou despesas de capital, relacionadas à construção e instalação bem como aos componentes não consumíveis do projeto) e do OPEX (*operation and maintenance expenditure*, ou despesas anuais de operação e manutenção, relacionadas aos insumos, mão de obra e aos componentes consumíveis do projeto), para uma análise econômica com maior probabilidade de acerto, capaz de refletir os riscos reais enfrentados pelo investidor (LEE, 2016). Para tanto, contou-se com o apoio do Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás, no fornecimento de dados de referência a partir dos quais foram calculados os valores que compõem o CAPEX e o OPEX. Os cálculos dos indicadores de viabilidade econômica foram desenvolvidos com o apoio de planilhas eletrônicas.

O payback representa uma ferramenta que avalia o tempo de retorno do investimento, ou seja, quanto tempo os investidores precisam esperar para recuperar seu dinheiro e começar a lucrar com o biogás produzido pelo reator (LEE, 2016). Dessa forma, quanto menor o *payback*, menos tempo a indústria levará para recuperar o capital investido. O *payback* descontado considera ainda o custo de capital, que corrige o valor das receitas no tempo, conforme apresentado na Equação 34. Os termos VP, VF, i e n representam o valor presente (R\$), o valor futuro (R\$), a Taxa Mínima de Atratividade (%) e o ano de ocorrência do fluxo (WOILER e MATHIAS, 2010).

$$VP = \frac{VF}{(1+i)^n}$$

O Valor Presente Líquido (VPL) representa uma ferramenta de análise que considera a mudança do valor do dinheiro no tempo, pois, cada fluxo é corrigido para o valor presente por uma determinada taxa de desconto. O VPL foi obtido por meio da subtração do capital inicial investido no projeto (FC<sub>0</sub>) do valor presente das entradas de caixa no período (FC<sub>t</sub>) a partir da Equação 35, na qual t representa o tempo transcorrido a partir da implantação do projeto, com uma vida útil de n anos, ao passo que i representa a taxa de desconto (TMA) (WOILER e MATHIAS, 2010).

$$VPL = \sum_{t=1}^{n} \frac{FC_t}{(1+i)^t} - FC_0$$
 Eq. (35)

O valor presente líquido pode apresentar resultados negativos, que representam retorno inferior ao exigido, com entradas inferiores às saídas. Já os resultados neutros, ou seja, VPL = 0, ocorrem quando o projeto possui retorno equivalente ao investimento feito, representando um investimento cuja atratividade não pode depender do retorno econômico, pois não haverá lucro final. Por fim, o resultado positivo pode decorrer quando o retorno é maior que o retorno mínimo exigido, ou seja, quando são geradas receitas para o investidor.

A Taxa Interna de Retorno (TIR) representa a taxa de desconto necessária para que o valor presente líquido das receitas se iguale ao valor presente líquido do investimento, ou seja, a TIR iguala o VPL do investimento a R\$ 0,00 (WOILER e MATHIAS, 2010). Nessa análise, o investimento se mostra atrativo apenas quando a Taxa Interna de Retorno supera a Taxa Mínima de Atratividade. A TIR pode ser representada pela Equação 36, na qual FCt representa o fluxo de caixa líquido no momento t; t é o período em questão.

$$\sum_{t=1}^{n} \frac{FC_{t}}{(1+TIR)^{t}} - FC_{0} = 0$$
 Eq. (36)

O desenvolvimento da análise econômica foi realizado a partir da estimativa do fluxo de caixa relacionado à implantação do projeto. Portanto, a análise parte tanto dos custos representados pelo CAPEX e OPEX, quanto das receitas provenientes do projeto.

Nesse sentido, este projeto considera a construção do reator em escala industrial e da infraestrutura necessária à recuperação da energia presente no biogás na forma de eletricidade, com o objetivo, principalmente, de suprir a demanda de energia elétrica da indústria. Desse modo, os investimentos decorrem da implantação do reator (calculado em função do dimensionamento do reator em escala plena) e do sistema de geração de energia elétrica (calculado a partir da estimativa de produção de energia). As receitas provêm do custo evitado, uma vez que as operações industriais demandam elevado aporte de energia, que deixará de ser obtida, total ou parcialmente, da concessionária.

As principais premissas utilizadas na elaboração da análise de viabilidade econômica são resumidas na Tabela 7, e seu uso no desenvolvimento da análise é detalhado na seção Resultados.

Premissas e referências	Valor
Taxa Mínima de Atratividade (TMA)	8,4%
Taxa básica SELIC	7,0%
Inflação projetada no período	5,0%
Reajuste no preço da energia	6,0%
Tempo de vida do projeto	20 anos
Valor do kWh	R\$ 0,44814

Tabela 7 Premissas econômicas consideradas na análise de viabilidade

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste estudo, o desempenho do reator AnSBBR alimentado com água residuária de fecularia previamente acidificada foi avaliado e assim como a viabilidade econômica da implantação de um sistema em duas fases, composto por reatores AnSBBR em escala industrial. A apresentação dos resultados foi dividida em tópicos. No primeiro - Análise do desempenho do reator - são abordados os ensaios realizados em laboratório quanto à estabilidade de operação, à capacidade de remoção de carga orgânica e ao potencial de produção de metano do reator AnSBBR abastecido com água residuária de fecularia previamente acidificada. No segundo tópico - Análise Econômica - é abordada a avaliação da viabilidade econômica da implantação do reator AnSBBR em escala industrial, que incluiu a seleção de uma condição experimental, assim como o cálculo de produção de energia e a estimativa de custos e receitas para desenvolver uma previsão do fluxo de caixa.

#### 5.1 Análise do desempenho do reator

O reator AnSBBR foi operado por aproximadamente 260 dias, durante os quais foi submetido a nove condições experimentais em que foram implementadas diferentes concentrações afluentes e tempos de ciclo distintos. Ao longo desse período, foi possível produzir biogás com concentração de metano superior a 65% a partir da água residuária de fecularia fermentada em uma fase prévia de produção de hidrogênio, conforme discutido nesta seção. Os indicadores relacionados à estabilidade do reator mediante as condições testadas são sintetizados na Tabela 8.

O efluente do reator acidogênico, utilizado como substrato para o reator metanogênico, apresentou pH médio de 4,3, sendo esse valor ajustado para 7,0 por adição de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>). Na Tabela 8, observa-se que os valores médios de pH efluente variaram entre 8,0 e 8,9. O monitoramento do pH efluente (Figura 5) demonstra que, quando aplicadas as maiores concentrações afluentes (Condições VII, VIII e IX), foram observados os menores valores de pH, quando comparados às demais condições experimentais. Ainda assim, em nenhuma condição se observou pH inferior a 6,7 - limite relacionado ao início da inibição das arqueas metanogênicas (DEUBLIN e STEINHAUSER, 2008).

Condição	COV aplicada	Concentração afluente	Tempo de ciclo	pH*	Acidez vo (mg HA	Acidez volátil total (mg HAc.L <sup>-1</sup> )		de Parcial CO3 L <sup>-1</sup> )	AV/AT*	AI/AP*
	(gDQO L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	(g DQO L-1)	(h)		Afluente*	Efluente*	Afluente*	Efluente*		
I	3,7	2,8	12	8,7±0,3 <b>9,21</b>	-	86±112 <b>500</b>	-	2.061±553 <b>2.919</b>	0,04±0,05 <b>0,24</b>	0,23±0,06 <b>0,34</b>
II	5,5	2,8	8	8,4±0,3 <b>8,9</b>	-	20±11 <b>35</b>	-	1.374±590 <b>2.046</b>	0,01±0,01 <b>0,02</b>	0,27±0,04 <b>0,34</b>
III	7,3	2,8	6	8,5±0,3 <b>9,2</b>	-	17±5 <b>23</b>	-	1.201±426 <b>1.576</b>	0,02±0,01 <b>0,02</b>	0,38±0,03 <b>0,44</b>
IV	5,4	4,1	12	8,9±0,5 <b>9,7</b>	-	94±59 <b>242</b>	-	1.638±353 <b>2.237</b>	0,06±0,03 <b>0,11</b>	0,22±0,06 <b>0,37</b>
V	8,1	4 1	8	8,6±0,3	-	137±152	-	2.303±403	0,05±0,06	0,26±0,05
		, -	Ū	9,3		497		3.063	0,2	0,38
VI	10,7	4,1	6	8,7±0,2 <b>9,09</b>	-	62±52 <b>211</b>	-	2.453±649 <b>3.973</b>	0,02±0,01 <b>0.05</b>	0,35±0,08 <b>0,45</b>
VII	6,0	6.0	12	8,3±0,4	759±255	127±105	211±248	1.211±221	0,10±0,04	0,25±0,06
		-,-		9,7	976	256	950	1.735	0,14	0,41
VIII	9,0	6,0	8	8,0±0,4	960±110	337±99	256±303	1.229±396	0,24±0,06	0,37±0,07
				8,3	1.123	563	875	2.027	0,36	0,48
IX	12,0	6,0	6	8,1±0,3	1.751±715	1.215±42 4	1.493±762	2.037±610	0,43±0,15	0,64±0,24
				8,8	3.515	1.996	2.461	3.502	0,68	1,21

Tabela 8 Resumo dos indicadores de desempenho operacional do reator AnSBBR

\* Os valores máximos obtidos estão representados em negrito.



Figura 5 Monitoramento do pH no efluente do reator AnSBBR durante as nove condições experimentais avaliadas.

A diminuição do pH efluente ao final do experimento está relacionada com o aumento da concentração e da carga afluente. Segundo Chernicharo (2016), a aplicação de cargas elevadas em reatores anaeróbios pode acarretar em decréscimo do pH em função do acúmulo de dióxido de carbono e de ácidos orgânicos voláteis, como resultado das limitações cinéticas das reações metanogênicas, posto que as arqueas apresentam baixas velocidades de crescimento.

Os resultados observados quanto ao pH se mostram de acordo com o monitoramento da acidez volátil e da alcalinidade parcial (Figura 6), no qual se observa o início do acúmulo de ácidos voláteis na condição IX (Figura 6b), na mesma medida em que diminuiu a capacidade de produção de alcalinidade (Figura 6a).

O aumento da concentração do afluente, de 2,8 para 4,1 gDQO L<sup>-1</sup>, gerou um leve aumento no valor da acidez volátil no efluente, que se manteve abaixo de 150 mg HAc.L<sup>-1</sup> independentemente do tempo de ciclo, que variou de 12 a 6 horas. O aumento da concentração de 4,1 para 6 gDQO L<sup>-1</sup> resultou no gradual acúmulo de ácidos orgânicos – situação que se potencializou com a diminuição do tempo de ciclo.

A redução do tempo de ciclo de 12 para 8 horas, com a concentração afluente de 6 gDQO L<sup>-1</sup>, levou ao aumento de 127 para 337 mg HAc.L<sup>-1</sup> na acidez volátil, portanto, aumento considerado expressivo, mas ainda em baixos valores de acidez, se comparado à concentração média de alcalinidade parcial de 1.229 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> observada nessa condição. Além disso, na Figura 5b, ao comparar a acidez volátil afluente e efluente das condições VII e VIII, nota-se que houve redução, fato que se atribui ao consumo dos ácidos orgânicos voláteis na digestão anaeróbia.



Figura 6 Monitoramento dos indicadores de estabilidade do reator AnSBBR: (a) alcalinidade parcial. (b) acidez volátil.

Na condição IX, a diminuição do tempo de ciclo para 6 horas resultou no aumento da concentração média dos ácidos orgânicos voláteis no efluente para 1.215 mg HAc L<sup>-1</sup>, ou seja, o efluente ainda manteve 70% da concentração média de ácidos voláteis aportada pelo afluente. Mesmo assim, sob essa que foi a maior carga orgânica aplicada ao reator, o valor de concentração de ácidos orgânicos no sistema esteve abaixo do limite de 1.500mg HAcL<sup>-1</sup> para a operação estável do reator (ANGELIDAKI et al., 2005).

Nessa condição experimental, o reator foi capaz de produzir elevada vazão de biogás (12,4 L d<sup>-1</sup>) com concentração de metano de 70%. Tais resultados estão associados à manutenção da alcalinidade no sistema, como mostra a Figura 6b, na qual o efluente da Condição IX, à semelhança de condições estáveis anteriores, apresentou alcalinidade parcial na faixa de 2.000 mg CaCO3.L<sup>-1</sup>.

Em reatores metanogênicos, a alcalinidade desempenha papel importante, uma vez que fornece capacidade de tamponamento ao sistema diante do acúmulo de ácidos orgânicos resultantes da decomposição da matéria orgânica, o que poderia resultar em queda do pH (CHERNICHARO, 2016). A reação representada na Equação 37 (RITTMANN e MCCARTY, 2001) demonstra a neutralização dos ácidos orgânicos (HA) pelo agente alcalinizante.

$$HA + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3^* + A^-$$
 Eq. (37)

Na Figura 6b também se observa que, na condição IX, os valores de alcalinidade do efluente são semelhantes aos do afluente. Esse resultado indica que, diferentemente das condições VII e VIII, a maior parte da alcalinidade contida no efluente da condição IX é oriunda do seu afluente, ou seja, provém do bicarbonato de sódio utilizado para ajustar o pH, e não da alcalinidade gerada pelo próprio sistema.

Nas demais condições, alcalinidade média variou entre 1.200 e 2.400 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> e foi suficiente para manter o tamponamento do sistema, considerando-se que, nas condições citadas, foram verificadas baixas concentrações de ácidos voláteis, o que contribuiu com a operação estável do reator.

Ressalta-se que o consumo do acetato pelas arqueas (Equação 38) é capaz de gerar alcalinidade (RITTMANN e MCCARTY, 2001), razão pelo qual o pH efluente do reator estável é maior que o pH afluente. Quando essa reação é suficiente para prover a alcalinidade necessária ao sistema, o reator pode dispensar o aporte externo de agentes alcalinizantes, logo, há a redução dos custos de operação (FUESS et al., 2017).

$$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow HCO_3^- + CH_4 \qquad \qquad Eq. (38)$$

A estabilidade do sistema também foi verificada por meio das razões entre acidez volátil e alcalinidade total (AV/AT) e entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP), apresentadas na Figura 7. Sánchez et al. (2005) recomendam razão AV/AT inferior a 0,5 para a manutenção da estabilidade do reator. O monitoramento da razão AV/AT (Figura 7b) demonstrou que apenas o efluente da condição IX superou esse limite, quando alcançou um pico de 0,68, mas que, em média, a razão AV/AT nessa condição foi de 0,43±0,15, ou seja, esteve dentro do limite que considera a operação do reator como estável.

A razão Al/AP sofreu influência da diminuição do tempo de ciclo, independentemente da concentração do substrato afluente. Na Figura 7a, é possível verificar que a diminuição do tempo de ciclo resultou em aumento da razão Al/AP, e pode estar relacionada à diminuição do tempo de reação necessário para o consumo de ácidos orgânicos e produção da alcalinidade pelo sistema. Esse efeito foi menos pronunciado nas condições operadas com concentração de até 4,1 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, e mais intenso na concentração de 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, de forma coerente com os resultados observados para a concentração de ácidos voláteis no sistema.

Ripley et al. (1986) propuseram que um sistema de digestão anaeróbia estável deve operar com razão AI/AP inferior a 0,3. Chernicharo (2016), por sua vez, sugere que esse limite seja verificado em cada caso particular. Nesse contexto, o estudo de Martín-Gonzalez et al. (2015) demonstrou que esse valor pode variar em função da alcalinidade total do efluente e do substrato utilizado, e pode chegar a 0,4 para casos em que a alcalinidade total esteja ao redor de 4.000 mg CaCO3.L<sup>-1</sup>. De fato, Fleck et al. (2017) relataram a operação estável em um reator em regime de batelada abastecido com água residuária de fecularia de mandioca à razão AI/AP de até 0,4. Portanto, considerou-se o limite de 0,4 para a razão AI/AP como indicador de estabilidade do reator.

A razão AI/AP das condições III, VI e VIII esteve acima do valor de 0,3, mas, abaixo do limite de 0,4, com valores de 0,38, 0,35 e 0,37, respectivamente. As condições III e VI resultaram nesses valores em função do tempo de ciclo de seis horas; para a condição VIII, que teve duração do ciclo de oito horas, o aumento da razão AI/AP ocorreu em função do aumento da concentração do substrato para 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>. A condição IX acumulou o efeito da redução do tempo de ciclo com a maior concentração afluente, de tal forma que a razão AI/AP média foi de 0,64, ou seja, superior também ao limite de 0,4. Verifica-se, entretanto, que o valor médio foi decorrente de um pico de acidez que afetou o reator ao longo do período de uma semana (Figura 7a), enquanto os demais pontos se encontram na faixa de AI/AP entre 0,4 e 0,6. Além disso, após esse pico, constatou-se que, nos últimos três dias de monitoramento, em um período aproximado de uma semana, o reator apresentou AI/AP entre 0,4 e 0,48, o que sugere uma possível estabilização do reator após este período.



Figura 7 Monitoramento dos indicadores de estabilidade do reator AnSBBR: (a) AI/AP. (b) AV/AT

De forma geral, verificou-se que o reator apresentou estabilidade em todas as condições operacionais avaliadas, independente da carga orgânica aplicada, da concentração afluente e do tempo de ciclo testado. Ressalta-se, entretanto, que o aporte de agente alcalinizante pode ter desempenhado um papel importante na manutenção da estabilidade operacional, o que suscita maiores investigações com relação às dosagens de bicarbonato de sódio no tratamento de água residuária de fecularia em reatores metanogênicos.

A dependência de bicarbonato de sódio na manutenção da estabilidade do reator AnSBBR foi observada no estudo de Bezerra et al. (2011). No estudo desses autores, foram utilizadas doses entre 0,5 e 1,3 g NaHCO<sub>3</sub> gDQO<sup>1-</sup> para que um reator AnSBBR alimentado com efluente da produção de biodiesel a uma carga de 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> pudesse operar de forma estável na produção de metano em sistema de estágio único.

A concentração média de ácidos orgânicos voláteis no afluente e efluente do reator durante as condições experimentais avaliadas é apresentada na Tabela 9. Observa-se que o ácido lático representou o metabólito prevalente no afluente do reator em todas as condições experimentais. Esse resultado está de acordo com o verificado por Andreani (2017) que, ao conduzir os ensaios prévios de produção de hidrogênio em reator AnSBBR, verificou que o ácido lático foi o principal metabólito presente, tanto no afluente quanto no efluente do reator acidogênico.

No estudo conduzido por Andreani (2017), foram observadas elevadas concentrações de ácido lático na água residuária de fecularia de mandioca. Esse metabólito frequentemente está associado às bactérias láticas - micro-organismos autóctones presentes nas raízes da mandioca. O ácido lático e a bacteriocina nisina podem estar relacionados à inibição dos micro-organismos acidogênicos, o que pode ter causado a inibição da produção de hidrogênio nas condições experimentais em que o inóculo foi obtido por autofermentação da água residuária de fecularia de mandioca, levando à seleção de bactérias láticas.

A Tabela 9 mostra ainda que, em todas as condições experimentais, houve redução na concentração dos metabólitos detectados. Os dados estão associados ao processo de conversão dos ácidos orgânicos em metano, principalmente pela via acetoclástica, na qual os ácidos orgânicos são convertidos em acetato durante a fase acetogênica da digestão aneróbia, o qual, por sua vez, é convertido em metano e dióxido de carbono na fase metanogênica. De fato, nota-se que a decomposição dos ácidos lático, fórmico, propiônico e butírico foi mais intensa que a do ácido acético, quando se comparam os resultados do afluente com o efluente, já que, durante a acetogênese, aqueles ácidos foram convertidos em ácido acético.

	Metabólitos - Afluente (mg L <sup>-1</sup> )* Metabólit								letabólitos - E	blitos - Efluente (mg L <sup>-1</sup> )*		
Condição	HLa	HFo	HAc	HPr	HBu	Metabólitos detectados	HLa	HFo	HAc	HPr	HBu	Metabólitos detectados
I	1.196±1.062	n.d.	525±135	372±439	262±344	2.355±939	n.d.	n.d.	80±149	33±95	88±52	201±216
Ш	2.313±306	n.d.	161±61	24±64	n.d.	2.499±340	308±815	n.d.	66±42	40±55	n.d.	415±811
111	2.027±349	n.d.	205±72	n.d.	n.d.	2.232±377	31±99	n.d.	118±57	218±360	n.d.	367±403
IV	1.556±1.748	n.d.	546±94	1.006±418	1.033±907	4.141±1.150	n.d.	n.d.	63±67	74±116	126±96	263±193
V	3.450±1.421	n.d.	523±304	128±249	130±300	4.229±1.539	32±92	n.d.	294±242	284±331	17±40	626±625
VI	3.204±1.272	n.d.	444±243	222±276	n.d.	3.870±1.368	n.d.	n.d.	301±125	284±153	n.d.	586±267
VII	1.990±1.106	n.d.	52±82	n.d.	n.d.	2.042±1.174	n.d.	n.d.	57±27	66±71	n.d.	123±85
VIII	1.879±113	n.d.	73±103	n.d.	n.d.	1.951±216	332±576	n.d.	193±113	223±110	n.d.	749±776
IX	2.305±2.261	25±42	1.052±834	541±599	n.d.	3.923±1.876	3±13	n.d.	575±282	477±234	17±44	1.072±522
a – ácido áximos	lático; HFo – obtidos	ácido fó estã	rmico; HAc o repi	<ul> <li>– ácido ace</li> <li>resentados</li> </ul>	ético; HPr - em	- ácido propiô negrito.	nico; HBu *	– ácid Co	o butírico; r ncentração	n.d. – não dada	detectac a (	o. * Os valore em DQC

Tabela 9 Concentrações médias de ácidos orgânicos no afluente e efluente do reator AnSBBR

Observou-se uma redução na concentração dos metabólitos quantificados no efluente em relação ao afluente (Tabela 9), diminuição que está associada ao processo de conversão do ácido acético em metano. A via acetoclástica é caracterizada pela conversão do acetato em metano e dióxido de carbono na fase metanogênica.

Observa-se que, no reator, também houve a ação de bactérias sintróficas acetogênicas, responsáveis pela conversão dos ácidos lático, fórmico, propiônico e butírico em ácido acético ao serem comparadas as concentrações de metabólitos do afluente com o efluente (CHERNICHARO, 2016). Dessa forma, o ácido acético também foi produzido no reator, além de ter sido consumido, o que explica a redução mais intensa na concentração daqueles metabólitos, se comparados ao ácido acético.

As Condições I, IV e VII, conduzidas com tempo de ciclo de 12 horas, tiveram as menores concentrações de ácidos orgânicos no efluente. As respostas estão de acordo com o monitoramento da acidez explicado anteriormente, e indicam que o tempo de ciclo desempenha um papel fundamental na estabilidade do reator. Mesmo quando há o aumento da concentração afluente, ciclos maiores proporcionam maior consumo do substrato, por isso foram observadas baixas concentrações de ácidos no efluente.

Concentrações de metabólitos semelhantes foram observadas para as condições na mesma faixa de concentração de DQO nos tempos de ciclo de 8 e 6 horas, em que foram identificados principalmente os ácidos acético e propiônico. Esse resultado sugere que o tempo de ciclo de oito horas talvez não seja suficiente para alcançar os níveis de consumo de ácidos orgânicos observados em ciclos de doze horas, especialmente na faixa de concentração de 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>, na qual foi observado que o efluente apresentou maior concentração de ácidos orgânicos voláteis na medida em que se diminuiu o tempo de ciclo.

Os resultados relacionados ao desempenho do reator com relação à eficiência de remoção de matéria orgânica são sintetizados na Tabela 10. Durante a condução do experimento, foram aplicadas cargas orgânicas que variaram de 3,7 a 12 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. Nas condições experimentais VII (6 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>), VIII (9 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) e IX (12 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>), não houve diluição da concentração afluente, ou seja, o reator foi alimentado com o efluente bruto do reator acidogênico.

Observou-se que o aumento da carga orgânica volumétrica aplicada acarretou diminuição da eficiência de remoção de DQO. Todavia, na condição I, o reator foi capaz de remover 94% da matéria orgânica, o que resultou em concentração de DQO no efluente de 160 mg. L<sup>-1</sup>. Mas, na condição IX, a eficiência de remoção foi de apenas 60%, por conseguinte, o valor de DQO no efluente foi 2.915,00 mg.L<sup>-1</sup>. A eficiência de remoção de matéria orgânica foi levemente maior nas amostras filtradas em relação às não filtradas. Isso se deve ao fato de que a matéria orgânica solúvel é mais prontamente consumida pelos micro-organismos (CHERNICHARO, 2016).

Condição	COVs (g L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )	Tc (h)	C <sub>SAFL</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Cs⊤ (mg L⁻¹)	C <sub>SF</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	ε <sub>st</sub> (%)	ε <sub>sf</sub> (%)
	1 27		2 766 269	160,195	105,100	94±7	96±7
	3,7	12	2.700±300	100±100	125±165	99	99
	E	0	2 002 . 202	250.452	202.146	92±4	94±4
11	5,5	0	2.993±202	209±103	200±140	96	98
	III 7,3 6		0.007.000	400.000	000.470	84±6	87±6
111			2.667±332	422±202	338±178	90	93
	N/ 5.4		4.047.050	200.010	250.200	93±4	94±4
IV	5,4	12	4.217±052	298±219	250±208	97	98
V	0.1	0	2 974+096	511+222	450+250	87±4	89±5
v	0,1	0	3.074±900	511±233	430±230	95	96
1/1	10.7	6	4 470+1 228	1 033+440	017±453	78±6	80±6
VI	10,7	0	4.470±1.220	1.033±449	917±455	86	88
\/11	60	12	1 105+727	324+186	224+108	93±3	95±3
VII	0,0	12	4.495±121	324±100	224±100	97	98
VIII	0.0	Q	5 505+5/6	775+128	654+138	86±3	88±3
VIII	VIII 9,0 8 5		5.595±540	0.090±040 //0±128		90	92
	12.0	6	7 170+1 077	2 015+1 207	2.228,84±1.	60±16	70±13
IA	12,0	6	1.11911.077	2.31011.397	116	88	89

Tabela 10 Resumo dos indicadores de desempenho do reator AnSBBR quanto à remoção de matéria orgânica.

 $COV_S$  – Carga orgânica volumétrica aplicada; tc – tempo de ciclo;  $C_{SAFL}$  – Concentração de DQO do afluente;  $C_{ST}$  – Concentração de DQO do efluente (amostras não filtradas);  $C_{SF}$  – Concentração de DQO do efluente (amostras filtradas);  $\epsilon_{ST}$  – Remoção de DQO em amostras não-filtradas;  $\epsilon_{SF}$  – Remoção de DQO em amostras filtradas. \* Os valores máximos obtidos estão representados em negrito.

Outro aspecto notável foi a influência da concentração afluente e do tempo de ciclo sobre a remoção de DQO. Verificou-se que o aumento da concentração afluente de 2,8 até 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>, com o tc de 12 horas (condições I, IV e VII), não resultou em variação significativa da capacidade de remoção de DQO (94, 93 e 93%, respectivamente), conforme será apresentado a seguir. Nas condições em que o tc foi de oito horas (II, V e VIII), percebe-se que, com o aumento da concentração afluente de 2,8 para 4,1 gDQO L<sup>-1</sup>, houve diminuição da eficiência de remoção de 92 para 87%, mas, a capacidade de remoção de DQO manteve-se em 86% com o aumento da concentração afluente de 4,1 para 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>. Por fim, nas condições experimentais em que o tc foi de seis horas, o aumento na concentração afluente de 2,8 para 4,1 gDQO L<sup>-1</sup> resultou na diminuição da eficiência de remoção de remoção de DQO L<sup>-1</sup> resultou na diminuição da eficiência de remoção de concentração afluente para a concentração de 6 gDQO.L<sup>-1</sup> resultou em eficiência de 60%, a menor faixa de remoção de DQO.

Volpini et al. (2018), ao operarem um reator AnSBBR com tempo de ciclo de oito horas para a produção de metano a partir da vinhaça fermentada, também relataram que o aumento da concentração afluente de 1,0 para 3,0 gDQO L<sup>-1</sup> não causou efeito sobre a capacidade de remoção de DQO do reator (86%), mas o aumento de 3,0 para 4,5 gDQO L<sup>-1</sup> acarretou na queda da capacidade de remoção (70%), o que indica a existência de um limite para o aumento da concentração afluente em dado tempo de ciclo.

A diminuição do tempo de ciclo também afetou a capacidade de remoção de DQO, como se observa na Figura 8. Ao se compararem as condições com a mesma concentração, mas tempos de ciclo distintos (as condições I, II e III foram operadas com concentração afluente de 2,8 gDQO L<sup>-1</sup> e tempos de ciclo de, respectivamente, 12, 8 e 6 horas; as condições IV, V e VI foram operadas com 4,1 gDQO L<sup>-1</sup> e tempos de ciclo de 12, 8 e 6 horas, nessa ordem; e as condições VII, VIII e IX foram operadas com 6,0 gDQO L<sup>-1</sup> e tempos de ciclo de 12, 8 e 6 h) foram verificadas reduções na capacidade de remoção da DQO que acompanha a diminuição do tempo de ciclo. Vale ressaltar que tais resultados também foram observados por Bezerra et al. (2011) e Lullio et al. (2014).

Na análise das três faixas de concentração do afluente testadas, nota-se que a diminuição na eficiência de remoção de DQO foi menos intensa quando o tempo de ciclo foi reduzido de 12 para 8 horas, quando comparado com a redução do tempo de ciclo de 8 para 6 horas. Esse fato pode estar associado com o tempo necessário para o desenvolvimento das comunidades metanogênicas, uma vez que estes micro-organismos possuem velocidades de crescimento mais lentas do que as bactérias fermentativas (RITTMANN e MCCARTY, 2001). Assim, os baixos tempos de detenção hidráulica podem afetar fortemente a fase metanogênica da digestão anaeróbia (VASQUEZ e VARALDO, 2009).

Quando a concentração de DQO afluente é baixa e o tempo de ciclo é longo, a tendência é que o substrato seja consumido quase que em sua totalidade, e que a DQO efluente seja composta pela biomassa arrastada ou por moléculas orgânicas recalcitrantes. Contudo, na medida em que a concentração afluente aumenta e/ou o tempo de ciclo diminui, o tempo disponível para as reações é menor, fazendo com que a capacidade de remoção da DQO torne-se reduzida, pois a comunidade metanogênica (arqueas) existente não é capaz de processar toda a concentração de ácidos orgânicos produzidos nas etapas anteriores da digestão anaeróbia, e pode acarretar em acúmulo de ácidos no sistema. O mesmo comportamento também foi observado nos estudos sobre desempenho de reatores AnSBBR apresentados por Chebel et al. (2006), Bezerra et al. (2011) e Lullio et al. (2014).

Os resultados expostos demonstram que existe uma relação entre a quantidade de alimento fornecido, o tempo para consumo desse substrato e a capacidade dos microorganismos de processá-lo. Essa relação é dada pelas cargas orgânicas específicas



aplicadas e removidas, parâmetros monitorados para as condições mais críticas de operação do reator (VII, VIII e IX), apresentados na Tabela 11.

Figura 8 Monitoramento da DQO. (a) Concentração da DQO. (b) Desempenho do reator na remoção de DQO.  $C_{SAFL}$  – Concentração do afluente;  $C_{ST}$  – Concentração do efluente (amostras não filtradas);  $C_{SF}$  – Concentração do efluente (amostras filtradas);  $\epsilon_{ST}$  – Remoção de DQO em amostras não-filtradas;  $\epsilon_{SF}$  – Remoção de DQO em amostras filtradas.

Nas condições VII, VIII e IX, verifica-se que as cargas orgânicas específicas aplicadas variaram entre 0,32 a 1,03 gDQO gSVT<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. Segundo Chernicharo (2016), a carga orgânica específica de um reator estável pode alcançar 2,0 gDQO gSVT<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, dependendo das características do substrato. Estudos anteriores com reator AnSBBR para a produção de metano apresentaram COEA<sub>S</sub> de 0,12 (BEZERRA et al., 2011; LOVATO et al., 2012); 0,28 (ALBANEZ et al. 2016b) e 0,43 gDQO gSVT<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (LULLIO et al, 2014). Logo, é possível afirmar que, no presente estudo, nas condições VIII e IX, os micro-organismos foram submetidos a cargas orgânicas mais elevadas e foram capazes de processá-las de maneira estável.

Parâmetros	Condições experimentais									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
COV <sub>S</sub> (g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	3,7	5,5	7,3	5,4	8,1	10,7	6	9	12	
COVR <sub>s</sub> (g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	3,57±0,51	5,49±0,32	6,10±0,79	5,20±0,71	6,82±1,51	9,31±2,20	4,27±0,66	7,41±0,88	9,90±2,00	
COEA <sub>S</sub> (gDQO gSVT <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-	0,32±0,05	0,60±0,06	1,03±0,15	
COER <sub>S</sub> (gDQO gSVT-1d <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-	0,31±0,05	0,53±0,06	0,71±0,14	
$\mathbf{Q}_{bg}$	1.858±775	2.957±1007	5.420±1057	2.935±661	3.216±1217	7.973±1104	5.151±1489	8.223±729	12.454±1954	
(mL d <sup>-1</sup> )	3.337	4.050	6.963	3.603	5.830	9.685	7.809	9.236	15.308	
%CH <sub>4</sub> (%)	78±5	75±2	72±2	77±5	75±2	69±3	73±5	72±2	70±10	
Q <sub>CH4</sub>	1.451±599	2.222±762	3.927±835	2.268±530	2.409±889	5.470±711	3.703±929	5.892±567	8.632±1416	
(mLCH <sub>4</sub> d <sup>-1</sup> )	2.337	3.052	5.084	2.950	4.185	6.611	5.120	6.744	11.765	
Qmm	64,8±26,7	99,2±34,0	175,3±37,3	101,2±23,7	107,5±39,7	244,2±31,7	165,3±41,5	263,0±25,3	385,3±63,2	
(mmol CH <sub>4</sub> d <sup>-1</sup> )	104,3	136,2	226,9	131,7	186,8	295,1	228,6	301	525,2	
PrV	488±209	766±263	1.354±288	782±183	831±307	1.886±245	1.122±276	1.841±177	2.710±456	
(mLCH4 L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	806	1.052	1.753	1.017	1.443	2.280	1.600	2.108	3.677	
PrMF	-	-	-	-	-	-	0,007±0,002	0,010±0,003	0,016±0,003	
(molCH <sub>4</sub> gSVT <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-	0,010	0,013	0,022	

Tabela 11 Resumo dos indicadores de desempenho de produção de metano.
Parâmetros	Condições experimentais										
T arametros	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
RVCA <sub>s.m</sub>	0,155±0,073	0,127±0,051	0,199±0,054	0,169±0,035	0,113±0,034	0,170±0,042	0,248±0,054	0,221±0,030	0,196±0,038		
(L CH <sub>4</sub> gDQO <sup>-1</sup> )	0,278	0,195	0,263	0,219	0,192	0,231	0,314	0,274	0,262		
RVCR <sub>s,m</sub>	0,157±0,064	0,134±0,053	0,228±0,057	0,178±0,036	0,127±0,040	0,210±0,046	0,262±0,058	0,252±0,039	0,263±0,039		
(L CH <sub>4</sub> gDQO <sup>-1</sup> )	0,280	0,200	0,293	0,235	0,211	0,291	0,329	0,317	0,325		
M <sub>SVT</sub> (g SVT)	-	-	-	-	-	-	26,19	25,85	25,57		
C <sub>X</sub> (g SVT L <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-	8,18	8,06	7,99		

Tabela 11. Variáveis monitoradas quanto ao desempenho de produção de metano (Continuação).

COVs – Carga orgânica volumétrica aplicada; COVRs – Carga orgânica volumétrica removida; COEAs – Carga orgânica específica aplicada; COERs – Carga orgânica específica removida; Q<sub>bg</sub> –Vazão de biogás; %CH<sub>4</sub> –Concentração de metano; Q<sub>CH4</sub> – Vazão volumétrica de metano; Q<sub>mm</sub> – Vazão molar de metano; PrV- Produtividade volumétrica de metano; PrME – Produtividade molar específica de metano; RVCA<sub>S,m</sub>– Rendimento volumétrico de metano em função carga orgânica removida; M<sub>SVT</sub> – Massa de sólidos voláteis totais por litro de reator. \* Os valores máximos obtidos estão representados em negrito.

Observa-se ainda que os resultados médios de carga orgânica específica removida demonstraram que o desempenho destes micro-organismos em consumir a matéria orgânica foi satisfatório, pois as COER<sub>s</sub> nas condições VII, VIII e IX foram de 0,31; 0,53 e 0,71 gDQO gSVT<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. Portanto, em termos absolutos, o maior consumo de matéria orgânica por massa de micro-organismos ocorreu no tempo de ciclo de 6 horas, concentração afluente de 6 gDQO L<sup>-1</sup> e COVs de 12 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, logo, houve maior produtividade e rendimento de biogás sob essa condição.

Na Figura 9, o comportamento da carga orgânica volumétrica removida (COVR<sub>s</sub>) é ilustrado com relação à carga orgânica volumétrica aplicada (COV<sub>s</sub>). Na figura também é ilustrada a carga orgânica volumétrica teórica, ou seja, os valores médios que o experimento buscou reproduzir. Nota-se que as cargas orgânicas removidas estão bastante próximas das cargas orgânicas aplicadas nas condições I, II, III, IV, V, VII e VIII, portanto, houve maior capacidade de remoção da carga orgânica volumétrica volumétrica nestas condições.



Figura 9 Monitoramento da carga orgânica volumétrica aplicada e removida.

As condições I, II e III representam as cargas orgânicas aplicadas iniciais de 3,7; 5,5 e 7,3 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, nas quais foi utilizado afluente com baixa concentração de matéria orgânica (2,8 gDQO L<sup>-1</sup>), enquanto as cargas orgânicas removidas representaram, respectivamente, 96, 99, e 83% da carga orgânica. As condições IV e V (COV<sub>S</sub> de 5,4 e 8,1 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, concentração de 4,1 gDQO L<sup>-1</sup> e tempos de ciclo de 12 e 8 horas) e VII e VIII (COV<sub>S</sub> de 6,0 e 9,0 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, concentração de 6,0 gDQO L<sup>-1</sup> e tempos de ciclo de 12 e 8 horas) e VII e VIII (COV<sub>S</sub> de 6,0 e 9,0 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, concentração de 6,0 gDQO L<sup>-1</sup> e tempos de ciclo de 12 e 8 horas) também apresentaram valores de COVR<sub>S</sub> próximos dos valores de COV<sub>S</sub>. Tais resultados indicam que, mesmo quando a concentração de água residuária de fecularia acidificada alcança concentração de 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>, o tempo de ciclo de oito horas é adequado para a remoção da carga orgânica.

Houve maior dispersão entre os valores de COV<sub>S</sub> e COVR<sub>S</sub> nas Condições VI (4,1 gDQO L<sup>-1</sup>; tc: 6 h) e IX (6,0 gDQO L<sup>-1</sup>; tc: 6 h). Isso reflete a menor capacidade dos microorganismos de consumir todo o substrato fornecido em menores tempos de ciclo. Porém, em termos absolutos, a carga orgânica volumétrica removida nestas condições foi elevada, tendo alcançado 9,9 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> na condição IX. Tal resposta se deve ao maior aporte de carga orgânica volumétrica, associado à decomposição da fração mais solúvel e lábil da DQO.

A vazão de biogás variou de 1.858 mL d<sup>-1</sup>, na condição I (COV<sub>S</sub> 3,7 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, tc 12 horas, C<sub>ST</sub> 2,8 gDQO L<sup>-1</sup>), a 12.454 mL d<sup>-1</sup>, na condição IX (COV<sub>S</sub> 12,0 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, tc 6 horas, C<sub>ST</sub> 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>). A análise geral do experimento demonstrou que o comportamento de produção de biogás aumentou em função do aumento da carga orgânica volumétrica removida, o qual está relacionado à disponibilidade de substrato para as reações e à capacidade de os micro-organismos desenvolverem seus bioprocessos.

Observou-se também que a produção de biogás e de metano foi afetada pela concentração afluente e pelo tempo de ciclo. Verifica-se que o decréscimo no tempo de ciclo acarretou em diminuição da concentração de metano, efeito intensificado pelo aumento da concentração afluente (Tabela 11).

Nas condições I, II e III (concentração afluente de 2,8 gDQO L<sup>-1</sup>), foram verificados teores de metano de 78, 75 e 72% para os tempos de ciclo de 12, 8 e 6 horas, nessa ordem. Os valores foram maiores do que os verificados nas condições IV, V e VI (concentração afluente de 4,1 gDQO L<sup>-1</sup>), nas quais o biogás apresentou percentuais de metano de 77, 75 e 69%, e nas condições VII, VIII e IX (concentração afluente de 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>) com teores de metano de 73, 72 e 70%, para os tempos de ciclo de 12, 8 e 6 horas, respectivamente.

A elevada concentração de metano encontrada em todas as condições experimentais é compatível com os resultados de estudos realizados em reatores metanogênicos em sistemas de dois estágios (hidrogênio e metano). De acordo com Sánchez et al. (2017), em reatores operados em dois estágios a partir de água residuária de fecularia de mandioca, é possível produzir biogás com teores de metano de até 70%. Em estudo com água residuária sintética, Lullio et al. (2014) obtiveram concentrações de metano entre 50 e 87%. Volpini et al. (2018) alcançaram 90% de concentração de metano em reator AnSBBR operado com o efluente da produção de hidrogênio a partir da vinhaça de cana. Segundo Lullio et al. (2014), Sánchez et al. (2017) e Volpini et al. (2018), as concentrações de metano verificadas em sistemas de duas fases são superiores às obtidas em reatores de estágio único.

A variação na composição do biogás entre as diferentes condições experimentais afetou a vazão volumétrica de metano (e, de igual maneira, a vazão molar de metano). A Figura 10 ilustra o monitoramento da vazão de biogás e metano, na qual a diferença entre os dois valores de vazão representa a concentração de dióxido de carbono em cada amostra (ou a vazão de dióxido de carbono, se consideradas todas as amostras).

Nota-se que as vazões de biogás e de metano são mais distantes entre si nas condições experimentais com tempo de ciclo de 6 horas (III, VI e IX), quando comparadas às condições com tempo de ciclo de 8 horas (II, V e VIII) e de 12 horas (III, VI e IX). Esse aspecto se deve à diferença na composição do biogás, que apresentou mais dióxido de carbono ao longo do tempo, nestas condições experimentais.

Os resultados sugerem que o tempo de ciclo desempenhou um papel importante na concentração de metano e de dióxido de carbono no biogás: a diminuição do tempo de ciclo resulta na redução da concentração de metano e aumento da concentração de dióxido de carbono. Esse comportamento tem origem na diferença da velocidade de crescimento dos micro-organismos acetogênicos com relação aos metanogênicos – como as arqueas, as quais apresentam baixa velocidade de crescimento quando comparada às bactérias sintróficas acetogênicas, portanto, a redução do tempo de ciclo resulta em menor concentração de metano no biogás.



Figura 10 Monitoramento das vazões de biogás e metano.

Nota-se ainda que, assim como nas condições III, VI e IX, na condição VIII, operada com COV<sub>s</sub> de 9 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, tempo de ciclo de 8 horas e concentração afluente de 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>, também foi observado o distanciamento entre a vazão de biogás e de metano em todos os dias do monitoramento. Por conseguinte, o biogás apresentou maiores concentrações de dióxido de carbono nessa condição com relação às concentrações com COV mais baixas (I, II, IV e V).

Os resultados coincidem com os padrões observados na análise de razão AI/AP, na qual as condições III, VI, VIII e IX alcançaram valores de 0,38; 0,35; 0,37 e 0,64, respectivamente. Nestas condições, nas quais o tempo de ciclo foi de 6 horas ou a COV<sub>S</sub> foi de 9 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, possivelmente ocorreu maior produção de ácido acético e dióxido de carbono pelos micro-organismos acetogênicos com relação à capacidade de consumo apresentada pelas arqueas. Assim, houve menor conversão destes ácidos em metano e em alcalinidade para o sistema. Isso repercutiu tanto na concentração de metano no biogás quanto na razão AI/AP do efluente (RITTMANN e MCCARTY, 2001).

Em termos absolutos, no entanto, a concentração de metano foi elevada em todas as condições experimentais, assim como as vazões de metano. Na Figura 10, verifica-se que, nas condições testadas, o aumento da carga orgânica volumétrica aplicada, tanto pelo aumento da concentração afluente quanto pela redução do tempo de ciclo, resultou em maior vazão de biogás e de metano.

Quando o reator foi operado com tempo de ciclo de 12 horas, verificaram-se vazões de metano de 1,4; 2,2 e 3,7 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>, associadas ao afluente com concentrações de 2,8; 4,1 e 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>, respectivamente. Se operado com ciclos de 8 horas, as mesmas concentrações afluentes apresentaram vazões de 2,2; 2,4 e 5,9 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>. Na operação do reator com tempo de ciclo de 6 horas, as vazões de 3,9; 5,4 e 8,6 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup> estão associadas ao afluente nas concentrações de 2,8; 4,1 e 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>, nesta ordem. Ou seja, foi verificado que o aumento da concentração afluente resultou no aumento da vazão de metano, em todos os tempos de ciclo avaliados devido ao maior aporte de substrato para conversão em metano.

Ao mesmo tempo, a análise dos resultados com relação à variação do tempo de ciclo mostrou que a diminuição do tempo de ciclo também ocasionou maiores vazões diárias de metano e na alimentação do reator com afluente na faixa de 2,8 gDQO L<sup>-1</sup> com tempo de ciclo de 12 horas, obteve-se 1,4 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>; ao se reduzir o tempo de ciclo para 8 horas, foram obtidos 2,2 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>, e a redução para 6 horas resultou em 3,9 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>. Na faixa de 4,1 gDQO L<sup>-1</sup>, a vazão de 2,2 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup> passou a 2,4 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>, quando o tempo de ciclo para 6 horas. Já na faixa de 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>, obteve-se a vazão de 3,7 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup> no tempo de ciclo de 12 horas, a qual aumentou para 5,9 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup> no tempo de ciclo de 8 horas, e para 8,6 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup> no tempo de ciclo de 12 horas.

O comportamento identificado nas três faixas de concentração afluente indica que a diminuição do tempo de ciclo para até 6 horas permite melhor aproveitamento do volume do reator na produção de metano. Resultados semelhantes foram obtidos por Lullio et al. (2014) e Massanet-Nicolau et al. (2015), os quais reiteram, todavia, que a redução do tempo

de ciclo no reator metanogênico somente é possível devido à fase prévia de acidogênese conduzida para obtenção do hidrogênio.

Ao se considerar o volume do reator na análise de produtividade volumétrica de metano (Figura 11), observa-se que o aumento da COVS, tanto pelo aumento da concentração afluente quanto pela redução do tempo de ciclo, permitiu um aumento na produção de metano por volume de reator por dia, em consonância com o comportamento identificado para a vazão de metano.

Nas condições em que o afluente do reator não foi diluído (VII, VIII e IX) - consideradas de maior interesse para a indústria - verificou-se que, no tempo de ciclo de 12 horas, a produção volumétrica do reator foi 1,1 LCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (ou 50,1 mmol CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>); no tempo de ciclo de 8 horas, a produtividade foi de 1,8 LCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (ou 82,2 mmol CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>) e no tempo de ciclo de 6 horas, a produção volumétrica foi de 2,7 LCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (ou 120,4 mmol CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>).

O estudo realizado por Luo et al. (2010b) sobre a produção de metano em sistema de duas fases, utilizando reatores CSTR termofílicos (55 °C) abastecidos com vinhaça de mandioca (resíduo da produção de etanol) previamente acidificada na carga de 10 gSVTL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, alcançou a produção volumétrica de 3,5 LCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. No presente estudo, a partir da COV<sub>s</sub> de 12 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, obteve-se a produção volumétrica média de 2,7 LCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, quase 25% menor, mas compensada pela operação na faixa de temperatura mesofílica (30 °C), que representa menor aporte de energia na operação do reator, já que o processo de produção da fécula de mandioca gera água residuária à temperatura ambiente.



Figura 11 Monitoramento da produtividade volumétrica de metano

O rendimento médio de metano sobre a carga orgânica aplicada variou de 0,113 a  $0,248 \text{ L CH}_4 \text{ gDQO}^{-1}$  (0,005 a 0,011 mol CH<sub>4</sub> gDQO<sup>-1</sup>) e sobre a carga orgânica removida foi de 0,127 a 0,263 L CH<sub>4</sub> gDQO<sup>-1</sup> (0,006 a 0,012 mol CH<sub>4</sub> gDQO<sup>-1</sup>). Tais valores foram

menores que os obtidos por Lullio et al. (2014), que alcançaram valores de 0,336 e 0,359 L CH<sub>4</sub> gDQO<sup>-1</sup> (0,015 e 0,016 mol CH<sub>4</sub> gDQO<sup>-1</sup>) para RMCA<sub>S,m</sub> e RMCR<sub>S,m</sub>, ao operarem um reator AnSBBR alimentado com o efluente de um reator acidogênico, que teve como substrato água residuária sintética. As diferenças podem ser atribuídas às características dos substratos empregados.

Luo et al. (2010a) operaram um reator CSTR alimentado com água residuária de fecularia de mandioca e atingiram rendimento de metano sobre carga aplicada de 0,249 L CH<sub>4</sub> gDQO<sup>-1</sup>, valor semelhante ao melhor RVCA<sub>S,m</sub> obtido neste estudo, resultante da operação na condição VII (COV<sub>S</sub> 6 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, tempo de ciclo de 8 horas e concentração afluente de 6,0 gDQO L<sup>-1</sup>), na qual foi possível atingir 0,248 L CH<sub>4</sub> gDQO<sup>-1</sup>.

O rendimento médio de metano variou significativamente entre as condições experimentais avaliadas, com relação ao comportamento do reator, de forma que não foi possível identificar com segurança a existência de um padrão que explicasse os resultados encontrados. O monitoramento do rendimento ilustrado na Figura 12 demonstra que o aumento no rendimento foi diretamente proporcional ao aumento da carga orgânica, fato observado em outros estudos (BEZERRA et al., 2011; LULLIO et al., 2014; ALBANEZ et al., 2016; VOLPINI et al., 2018). Porém, não foi possível relacionar a influência da concentração afluente e do tempo de ciclo com o rendimento de metano.

O aumento do rendimento de produção de metano, em função do aumento da carga orgânica volumétrica aplicada também, foi observado por Araújo et al. (2018), os quais utilizaram um reator anaeróbio de leito empacotado no tratamento de água residuária de fecularia. Sob a mais alta carga orgânica volumétrica aplicada no referido estudo (10 g DQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>), os autores obtiveram rendimento médio de 0,220 litros de metano por grama de DQO removida, enquanto o rendimento médio observado no reator AnSBBR foi de 0,252 L CH<sub>4</sub> gDQO<sup>-1</sup> sob a carga de 9 g DQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, e de 0,263 L CH<sub>4</sub> gDQO<sup>-1</sup> quando submetido à maior carga empregada (12 g DQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>). Quanto ao rendimento de metano, portanto, o reator AnSBBR apresentou vantagem com relação ao reator de leito empacotado.



Figura 12 Monitoramento do rendimento de metano em função da carga orgânica aplicada.

#### 5.2 Análise econômica

Esta seção aborda a escolha efetuada em relação a uma das condições experimentais testadas em laboratório para dimensionar um sistema em dois estágios em escala industrial. A partir dos resultados verificados no reator para essa condição, foram calculadas as capacidades de produção de biogás e de energia elétrica de um reator operado em escala industrial. A partir desses dados, foi possível prever um fluxo de caixa que considerou as receitas oriundas da produção de energia e os custos de investimento e operação para compor uma análise de viabilidade econômica da ampliação da escala do reator. Essa questão será apresentada mais detalhadamente nas seções seguintes.

#### 5.2.1 Seleção de parâmetros operacionais

A análise estatística referente à produtividade de metano e à remoção de DQO foi utilizada como base para selecionar os parâmetros operacionais para realizar a estimativa de dimensionamento do reator em escala plena. O objetivo principal foi reproduzir em escala industrial os resultados tais quais foram obtidos em laboratório, portanto, a análise estatística considerou apenas o efeito das condições experimentais testadas, ou seja, apenas o fator "carga orgânica volumétrica". Assim, a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey foram utilizados, ao nível de significância de 0,05, de forma semelhante ao utilizado por Albanez et al. (2016b). Ressalta-se ainda que a distribuição dos dados para os

parâmetros empregados foi considerada normal no teste de Shapiro-Wilk, ao nível de significância ( $\alpha$ ) de 0,05.

De acordo com a análise de variância (Tabela 12), houve diferença significativa (pvalor inferior a 0,01) na produtividade volumétrica de metano em função da variação da carga orgânica volumétrica. A Figura 13 ilustra o gráfico de caixas da produtividade volumétrica de metano para as diferentes condições experimentais empregadas bem como a representação do resultado obtido no teste de médias.

	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Estat. F	P-valor
Condição	8	52.779.986	6.597.498	79,4	< 2.10 <sup>-16</sup>
Resíduos	95	7.893.346	83.088	-	-

Tabela 12 Análise de variância – Produtividade Volumétrica de Metano

Observa-se que a condição IX (COV<sub>S</sub> 12,0 g DQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) apresentou os maiores resultados com relação à produtividade de metano, em média 2.710 mL CH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, o que a diferenciou das Condições VI (10,7 g DQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) e VIII (9,0 g DQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>), nas quais foram obtidos volumes médios de 1.886 e 1.841 mL CH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, respectivamente. Os ensaios foram considerados estatisticamente iguais e representaram a segunda maior capacidade de produção de metano por unidade de volume de reator por dia. Os resultados sugerem, portanto, que as condições IX, VI e VIII são as mais apropriadas para a ampliação de escala.



(a)



Figura 13 Comparação dos efeitos das diferentes condições experimentais sobre a produtividade de metano. (a) Gráfico de caixas. (b) Representação do teste de médias. \*Os valores das colunas identificadas por letras diferentes foram considerados estatisticamente diferentes. Os valores das colunas identificadas por letras iguais foram considerados estatisticamente iguais.

E, com relação à eficiência de remoção de DQO, a análise de variância (Tabela 13) também evidenciou que o aumento da carga orgânica volumétrica causou diferenças significativas na capacidade do reator em remover a matéria orgânica do efluente (p-valor inferior a 0,01).

	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Estat. F	P-valor
Condição	8	1, 5132	0,18915	29,95	< 2.10 <sup>-16</sup>
Resíduos	106	0,6695	0,00632	-	-

Tabela 13 Análise de variância – Remoção de DQO

A Figura 14 demonstra que os melhores resultados de remoção de DQO estão associados às menores cargas orgânicas volumétricas aplicadas. As condições I, IV, VII, II e V apresentaram médias de remoção de DQO entre 87 e 94% e foram consideradas estatisticamente iguais. Por outro lado, a condição IX apresentou a menor capacidade de remoção de DQO entre todas as condições testadas (60%, em média), e foi considerada estatisticamente diferente das demais. A condição VI apresentou o segundo menor resultado (78%), e diferiu significativamente da condição IX. As Condições VIII e III apresentaram resultado intermediário, com remoção média de 86% da DQO, por isso, foram consideradas estatisticamente iguais às condições que tiveram os melhores resultados de remoção de DQO, mas também estatisticamente igual à condição VI. A análise também

permite observar que os valores mais baixos de remoção de DQO estão associados às condições experimentais submetidas ao tempo de ciclo de seis horas.



Figura 14 Comparação dos efeitos das diferentes condições experimentais sobre a remoção de DQO. (a) Gráfico de caixas. (b) Representação do teste de médias.

A análise estatística demonstrou que a condição IX apresentou a maior produtividade de metano, mas também a menor capacidade de remoção de DQO entre as condições experimentais testadas. Além disso, os indicadores de estabilidade do reator durante essa condição demonstraram que o valor da razão AI/AP foi superior ao valor referenciado na literatura para processos considerados estáveis.

Tendo em vista os resultados acima discutidos, os parâmetros operacionais aplicados à condição VIII foram selecionados para a ampliação de escala, uma vez que tal condição apresentou produtividade volumétrica de metano estatisticamente igual à condição VI, e eficiências de remoção de DQO estatisticamente equivalentes aos melhores resultados

obtidos no reator operado em escala de bancada. Ressalta-se ainda que, nessa condição experimental, o afluente utilizado não foi diluído, o que incorre em maior simplicidade operacional.

# 5.2.2 Dimensionamento do sistema de digestão anaeróbia em duas fases com reatores AnSBBR em escala industrial

O dimensionamento do sistema de digestão anaeróbia operado em duas fases e em escala plena compreendeu o cálculo dos volumes de alimentação ( $V_A$ ), reacional ( $V_R$ ), residual ( $V_{RES}$ ), de biomassa e suporte ( $V_{B+S}$ ) e de trabalho ( $V_T$ ) dos reatores acidogênico e metanogênico.

O dimensionamento do reator acidogênico reproduziu os resultados da condição E6, apresentada por Andreani (2017). O dimensionamento do reator metanogênico considerou os parâmetros utilizados na condição VIII, na qual o efluente do reator acidogênico foi utilizado com substrato, com a aplicação da COV<sub>S</sub> de 9,0 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> e do tempo de ciclo de 8 horas. O dimensionamento considerou ainda informações adicionais fornecidas por uma indústria de fécula de mandioca localizada na região Oeste do Paraná, conforme será detalhado a seguir.

O dimensionamento do reator foi realizado conforme o protocolo proposto por Albanez et al. (2016b). O primeiro passo consistiu em calcular o volume alimentado diariamente no sistema, considerado igual para os reatores acidogênico e metanogênico, ou seja, não foram consideradas eventuais perdas dentro do processo de tratamento. Neste cálculo, informações obtidas foram utilizadas junto à fecularia sobre capacidade instalada e geração de água residuária, resumidas na Tabela 14.

Dados	Valores	Unidades
Capacidade de moagem de mandiocaª	12	ton h <sup>-1</sup>
Teor de umidade da mandioca <sup>b</sup>	68,2	%
Período de operação diário <sup>a</sup>	24	h d⁻¹
Período de operação anual <sup>a</sup>	312	d ano <sup>-1</sup>
Volume de água utilizado na moagem <sup>a</sup>	60	m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>
Produção anual de água residuária de feculariaª	510.563	m <sup>3</sup> ano <sup>-1</sup>

Tabela 14 Capacidade instalada da indústria de fécula de mandioca utilizada como estudo de caso

<sup>a</sup> Dados fornecidos pela indústria. <sup>b</sup> Feniman (2004).

Na estimativa da produção anual de água residuária, considerou-se que o volume de água vegetal gerada nas centrífugas resulta da extração teórica de toda a umidade da mandioca, e que não houve quaisquer perdas na água empregada no processo de lavagem. O valor estimado de água residuária de fecularia produzido por tonelada de mandioca processada (5,68 m<sup>3</sup> ton<sup>-1</sup> de mandioca) está dentro da faixa média entre 5 e 7 m<sup>3</sup> ton<sup>-1</sup> descrita na literatura (O-THONG et al., 2011; LEAÑO e BABEL, 2012) e próximo ao valor de referência de 6,1 m<sup>3</sup> ton<sup>-1</sup> apresentado por Sánchez et al. (2017) para as indústrias brasileiras de fécula de mandioca.

A partir das estimativas de produção anual de água residuária de fecularia (ARF<sub>anual</sub>) e do período de operação anual, (t<sub>operação</sub>), obteve-se o volume diário de 1.636,4 m<sup>3</sup>d<sup>-1</sup>, equivalente ao efluente produzido pela indústria e que será utilizado na alimentação dos reatores ((V<sub>F</sub>.N)<sub>Ind1</sub>.

Em seguida, o volume reacional de meio líquido no interior do reator industrial foi calculado para cada ciclo  $(V_R)_{Ind1}$ . Para o reator acidogênico, obteve-se o volume de 586,4 m<sup>3</sup>, calculado com base em seis ciclos diários de operação, com quatro horas de duração cada ciclo, em regime de batelada alimentada (duas horas de alimentação), assumindo-se os mesmos resultados observados em laboratório, de carga orgânica volumétrica removida de 6.0 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, conforme a metodologia de cálculo proposta por Albanez et al (2016).

Por fim, foram calculados os volumes alimentados a cada ciclo  $(V_F)_{Ind1}$ , o volume residual mantido no reator após cada descarga  $(V_{Res})_{Ind1}$ , o volume composto pela biomassa e suporte inerte  $(V_{B+S})_{Ind1}$ , e volume de trabalho  $(V_T)_{Ind1}$ , que compreende o volume total do reator, com exceção do volume destinado ao *headspace*. No cálculo desses volumes, foram empregadas as proporções utilizadas nos reatores em escala de bancada. Assim, o reator acidogênico deve contar com volume de alimentação por ciclo de 272,7 m<sup>3</sup>, manter um volume residual de 313,7 m<sup>3</sup> e um volume de biomassa e de material suporte de 231,8 m<sup>3</sup>, o que resulta em um volume de trabalho de 818,2 m<sup>3</sup>.

O volume de trabalho  $(V_T)_{Ind1}$  compreende o objetivo desse dimensionamento, que demonstrou que os resultados obtidos em laboratório por Andreani (2017) poderiam ser reproduzidos em escala industrial com o uso de um reator AnSBBR acidogênico com capacidade para 818,2 m<sup>3</sup>, dos quais 231,8 m<sup>3</sup> seriam destinados à biomassa e ao suporte inerte, e a cada ciclo de operação o reator seria alimentado com 272,3 m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>.

o dimensionamento do reator metanogênico foi obtido para a operação da segunda fase da digestão anaeróbia. O cálculo considerou que todo o volume alimentado por dia no reator acidogênico será descarregado ao final do ciclo, para ser, em seguida, carregado no reator metanogênico. Dessa forma, foi utilizado o mesmo volume diário de alimentação (V<sub>F</sub>.N)<sub>Ind1</sub>, calculado em 1.636,4 m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>.

Calculou-se, então, o volume reacional  $(V_R)_{Ind1}$  para o reator metanogênico, a partir dos parâmetros operacionais selecionados: operação de três bateladas sequenciais diárias, com tempo de ciclo de oito horas de duração, e assumindo o mesmo resultado experimental de carga orgânica volumétrica removida na faixa de 7,4 gDQO L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, conforme resultados obtidos em laboratório. Como resultado, o volume reacional do reator metanogênico foi calculado em 1.090,9 m<sup>3</sup>.

Finalizou-se o dimensionamento do reator metanogênico a partir dos cálculos do volume alimentado a cada ciclo  $(V_F)_{Ind}$ ; volume residual mantido no reator após cada descarga  $(V_{Res})_{Ind1}$ ; volume composto por biomassa+suporte  $(V_{B+S})_{Ind1}$  e volume de trabalho  $(V_T)_{Ind1}$ . De acordo com o dimensionamento, o reator metanogênico em escala plena deverá operar em ciclo, com 8 horas de duração, sendo que, a cada ciclo, serão alimentados 545,44 m<sup>3</sup> do efluente do reator acidogênico, que se unirão aos 545,44 m<sup>3</sup> de volume residual (mantidos constantemente dentro do reator) e aos 545,44 m<sup>3</sup> ocupados pelo suporte inerte e biomassa. Assim, o volume de trabalho calculado para o reator metanogênico foi de 1.636,4 m<sup>3</sup>.

No reator anaeróbio operado em bateladas sequencias, o tratamento do efluente ocorre em ciclos, que compreendem as etapas de alimentação, reação e descarga. Durante o ciclo, o reator não pode ser alimentado, com exceção da operação em regime de batelada alimentada, na qual a alimentação se estende por uma parte da fase de reação. Por considerar que alguns processos industriais têm como característica a produção constante de efluentes, Albanez et al. (2016) e Volpini et al. (2018) propuseram uma adaptação no esquema de operação industrial de reatores AnSBBR, com o objetivo de permitir sua alimentação contínua e ininterrupta, de forma a adequá-los à produção contínua dos efluentes industriais.

A adaptação proposta pelos autores acima citados consiste na substituição de um reator AnSBBR - conforme projetado nesse estudo - por dois ou mais reatores AnSBBR de menor volume, operados em paralelo e com alimentação em horários alternados. Deve haver um reator sendo alimentado sempre neste esquema de operação.

De acordo com Albanez et al (2016b) e Volpini et al. (2018), a adaptação da operação dos reatores AnSBBR para o regime contínuo tem como vantagem não apenas a adequação ao fluxo de produção de água residuária pela indústria, mas também a produção de biogás com vazão contínua. Assim, para se empreender tal adaptação, o volume de trabalho dimensionado e, proporcionalmente, os demais volumes devem ser divididos entre vários reatores AnSBBR de menor volume, que deverão ser operados em paralelo, com as mesmas condições operacionais consideradas para o uso de apenas um reator.

Dessa forma, o volume dimensionado foi adaptado para a operação contínua, de modo que o efluente produzido a cada hora seja utilizado na alimentação de um reator,

conforme esquematizado na Figura 15. Nessa configuração, a fase acidogênica deve ser composta por dois reatores com 409,1 m<sup>3</sup> de volume de trabalho, que serão alimentados com 136,4 m<sup>3</sup> a cada ciclo, durante um período de duas horas (batelada alimentada), o que representa o emprego de bombas de alimentação com vazão de 68,2 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.



Figura 15 Esquema de trabalho dos reatores acidogênicos e metanogênicos operados em paralelo, para adaptar o processo de tratamento da água residuária de fecularia em batelada para o abastecimento contínuo.

A análise do esquema de operação dos reatores AnSBBR acidogênicos permite notar que ambos foram alimentados de forma alternada e com a mesma vazão de água residuária produzida no processo industrial (1.636,4 m<sup>3</sup>d<sup>-1</sup>, ou seja, uma vazão próxima de 68,2 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>). A descarga deverá ser realizada durante a última hora de reação do reator, conforme sugerido por Volpini et al. (2018), com o mesmo volume alimentado por ciclo, ou seja, 136,4 m<sup>3</sup>. Assim, as bombas de descarga deverão possuir vazão de 136,4 m<sup>3</sup>.

A fase metanogênica deverá ser conduzida em quatro reatores AnSBBR com 409,1 m<sup>3</sup> (1/4 do volume de 1.636,4 m<sup>3</sup>, calculado para o caso de um reator projetado para operação em regime descontínuo). Os quatro AnSBBR deverão operar com tempos de ciclo de oito horas. Em cada ciclo, uma hora será destinada à alimentação de 136,4 m<sup>3</sup> de água residuária de fecularia previamente acidificada, e na última hora do ciclo, será realizada a descarga do mesmo volume de efluente; o tempo restante representa a fase de reação. Observa-se, no esquema de operação do sistema (Figura 15), que os reatores metanogênicos são carregados sempre após a descarga de um reator acidogênico e a mesma vazão (136,4 m<sup>3</sup>) é utilizada em ambos os processos.

Assim, para o dimensionamento dos reatores em escala plena, o volume reacional, residual, da biomassa e do meio suporte, tanto para os reatores acidogênicos como para os

metanogênicos, foram calculados de acordo com as proporções utilizadas nos reatores operados em escala de bancada. Os resultados do dimensionamento estão sintetizados na Tabela 15.

#### 5.2.3 Estimativa de produção de energia

A implementação dos reatores em escala plena permitiria o aproveitamento do biogás produzido para a geração de energia. A partir desse pressuposto, o cálculo da potência elétrica disponível foi realizado, proveniente da conversão do biogás em um conjunto moto-gerador.

A estimativa de produção de energia elétrica foi elaborada com base na vazão de biogás dos reatores metanogênicos. No cálculo da vazão de biogás foram considerados: a vazão de efluente do reator acidogênico alimentada diariamente nos reatores, a concentração de matéria orgânica, na forma de DQO, a eficiência de remoção da matéria orgânica, o rendimento de metano em função da carga orgânica removida e a concentração de metano no biogás. A partir dessas informações, a vazão de biogás obtida nos reatores metanogênicos foi de 2.756 m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>.

		Reator Acidogênic	0	Reator Metanogênico			
Escala	Laboratório <sup>a</sup> Industrial (Um reator) c		Industrial (Adaptação: dois reatores)	Laboratório <sup>b</sup>	Industrial (Um reator)	Industrial (Adaptaç ão: quatro reatores)	
nº de reatores	-	1	2	-	1	4	
C <sub>SAFL</sub> (mgDQO L <sup>-1</sup> )	9.675	9.675	9.675	5.595	5.595	5.595	
C <sub>SF</sub> (mgDQO L <sup>-1</sup> )	7.525	7.525	7.525	654	654	654	
t <sub>c</sub> (h)	4	4	4	8	8	8	
COVR <sub>S</sub> (mgDQO L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	6.000	6.000	6.000	7.412	7.412	7.412	
V <sub>F</sub> (m <sup>3</sup> )	2.10 <sup>-3</sup>	272,7	136,4	1,6.10 <sup>-3</sup>	545,44	136,4	
V <sub>RES</sub> (m <sup>3</sup> )	2,3.10 <sup>-3</sup>	313,7	156,8	1,6.10 <sup>-3</sup>	545,44	136,4	
V <sub>R</sub> (m <sup>3</sup> )	4,3.10 <sup>-3</sup>	586,4	293,2	3,2.10 <sup>-3</sup>	1.090,9	272,7	
V <sub>B+S</sub> (m <sup>3</sup> )	1,7.10 <sup>-3</sup>	231,8	115,9	1,6.10 <sup>-3</sup>	545,44	136,4	
V <sub>T</sub> (m <sup>3</sup> )	6.10 <sup>-3</sup>	818,2	409,1	4,8.10 <sup>-3</sup>	1.636,4	409,1	

Tabela 15 Dimensionamento do volume dos reatores em escala industrial a partir dos resultados obtidos na fase experimental.

<sup>a</sup>Dados médios da condição E6 apresentada por Andreani (2017). <sup>b</sup>Dados médios obtidos na condição VIII, apresentados no presente estudo.

O potencial de produção de energia elétrica (em MW) foi calculado com base na vazão de biogás, (Equação 33), apresentada anteriormente. Ademais, o poder calorífico inferior (PCI) e o fator de conversão do conjunto moto-gerador foram considerados. Nessa análise, o PCI do metano (34 MJ.m<sup>-3</sup>) foi ajustado para 25,5 MJ m<sup>-3</sup>, tendo em vista que no reator operado em escala de bancada, a concentração de metano no biogás foi de 72% (WALSH et al., 1988). Considerou-se ainda o uso de um conjunto moto-gerador com fator de eficiência de conversão de 38%.

Segundo Fuess (2017), estudos sobre a produção de energia elétrica a partir de biogás costumam considerar o fator de eficiência de conversão entre 30 e 40%. O valor selecionado (38%) para a realização dessa estimativa considerou os resultados obtidos pelo referido autor pela simulação da produção de energia elétrica utilizando-se como acionador primário um motor de combustão interna, operado com biogás obtido em reator metanogênico alimentado com o efluente de um reator acidogênico a partir da vinhaça de cana-de-açúcar.

Os valores empregados nos cálculos de estimativa de produção de biogás e de potencial de produção de energia estão sumarizados na Tabela 16. O resultado demonstrou que a planta em escala industrial apresenta a potência de geração de energia elétrica de 300 kW, ou seja, de forma geral, o conjunto moto-gerador poderia produzir 300 kWh de energia elétrica por hora, a partir do consumo de todo o biogás produzido pelos reatores metanogênicos.

Se operada em sua capacidade máxima (24 horas por dia e 26 dias por mês), a indústria poderia gerar 7.200 kWh d<sup>-1</sup> ou 187.200 kWh mês<sup>-1</sup>. A energia produzida a partir do biogás foi calculada de acordo com a Equação 39, na qual E representa a quantidade de energia produzida (MWh), PEE representa o potencial de produção de energia (MW) calculado e  $\Delta t$  representa o tempo (h)

$$E = PEE. \Delta t$$
 Eq. (39)

Segundo Sánchez et al. (2017), as indústrias brasileiras modernas, com capacidade de processar cerca de 200 toneladas de mandioca por dia, possuem um consumo energético médio de 70 kWh ton<sup>-1</sup>. A planta industrial considerada neste estudo possui capacidade para processar 12 ton h<sup>-1</sup>, o que representa um consumo de energia de 840 kWh por hora, ou seja, a indústria demanda a potência de 840 kW. Se a indústria operar em sua capacidade instalada máxima, a demanda poderia alcançar o consumo de 20.160 kWh d<sup>-1</sup> ou 524.160 kWh mês<sup>-1</sup>, calculado a partir da Equação 39. Logo, a energia elétrica produzida a partir do biogás poderia suprir 35,7% da demanda do processo produtivo.

Estima-se que os reatores acidogênicos poderiam produzir 3.110 m<sup>3</sup> de biogás com 31% de hidrogênio, considerando-se a vazão de água residuária de fecularia alimentada diariamente nos reatores e desempenho do reator AnSBBR acidogênico verificado por Andreani (2017). Todavia, problemas de instabilidade na produção de hidrogênio têm sido relatados em reatores nos quais a água residuária de fecularia de mandioca foi utilizada como substrato, resultado da inibição pelo ácido lático e pela bacteriocina nisina, produtos do metabolismo das bactérias láticas, que são micro-organismos naturalmente presentes nas raízes de mandioca (NOIKE et al., 2002; GOMES et al., 2016; ANDREANI, 2017). Em razão disso, optou-se por desconsiderar o potencial resultante da mistura metano e hidrogênio para efeito do potencial de produção de energia elétrica.

Parâmetros	Reatores acidogênicos	Reatores metanogênicos
(Qbg) <sub>ind1</sub> (m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> )	3.110,3	2.755,9
(VF.N) <sub>Ind1</sub> (m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> )	1.636,4	1.636,4
C <sub>SAFL</sub> (kgDQO m <sup>-3</sup> )	9,7	5,6
ε <sub>sf</sub> (%)	35	86
RVCR <sub>s,m</sub> (m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )	0,174	0,252
%H <sub>2</sub> %CH <sub>4</sub> (%)	31	72
PEE (MW)	-	0,299303
PCI (MJ m <sup>-3</sup> )	-	24,5
η (-)	-	0,383

Tabela 16 Estimativa da produção de biogás e do potencial de produção de energia elétrica dos reatores anaeróbios operados em escala industrial.

(Q<sub>bg</sub>)<sub>Ind1</sub>–Vazão de biogás; (VF.N)<sub>Ind1</sub> – Produção de água residuária de fecularia na indústria; C<sub>SAFL</sub> -Concentração do afluente; ε<sub>SF</sub> – Capacidade de remoção de DQO; RVCR<sub>s,m</sub> – Rendimento de produção de metano a partir da carga orgânica removida; %CH<sub>4</sub> –Concentração de metano; %H<sub>2</sub> – Concentração de hidrogênio; PEE – Potencial de produção de energia elétrica; PCI – Poder calorífico inferior; η – Fator de eficiência de conversão de energia elétrica.

## 5.2.4 Análise econômica

A análise da viabilidade econômica de implantação do sistema AnSBBR em duas fases, em escala industrial, foi fundamentada na projeção de receitas e despesas associadas ao projeto. As receitas consistem no valor econômico gerado pelo aproveitamento da energia do biogás. As despesas consistem no valor de capital investido e nos custos de operação e manutenção.

Estudos sobre o potencial energético do biogás a partir de diferentes fontes têm demonstrado que a recuperação da energia do biogás é economicamente viável, ainda que a viabilidade dependa de fatores associados à configuração e à operação do reator anaeróbio bem como da estratégia de conversão energética. Nestes estudos, os investimentos se mostram viáveis, principalmente pela conversão do biogás em energia elétrica, ou de sua purificação e compressão com o objetivo de obter o biometano para abastecimento veicular (BUDZIANOWSKI e BUDZIANOWSKA, 2015; FUESS e ZAIAT, 2017).

A produção de biometano para abastecimento de veículos leves ou pesados em substituição à gasolina e ao diesel, devido ao elevado preço dos combustíveis veiculares convencionais, costuma representar a alternativa com maior viabilidade econômica. Contudo, na análise desenvolvida por Cucchiella e D'Adamo (2016), as plantas com menores capacidades de produção de biometano (inferiores a 100 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) tendem a apresentar resultados econômicos desfavoráveis.

Na estimativa apresentada na Seção 5.2.3, demonstrou-se que a fecularia estudada tem potencial para a produção de 2.755,9 m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup> de biogás (114,8 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) com concentração média de 72% de metano, cuja vazão é de 82,6 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub> h<sup>-1</sup>. Assim, a capacidade de produção de biometano deste projeto estaria abaixo do limite considerado economicamente viável por Cucchiella e D'Adamo (2016).

Com base nesses resultados e para que se desenvolva uma análise econômica pautada em tecnologias de conversão de biogás amplamente conhecidas industrialmente (com maior número de fornecedores e disponibilidade de mão-de-obra técnica especializada), optou-se pela simulação dos resultados econômicos oriundos da geração de energia elétrica em um conjunto moto-gerador.

Conforme discutido na seção 5.2.3 Estimativa de produção de energia, para que a planta industrial seja operada em sua capacidade máxima, são consumidos 20.160 kWh d<sup>-1</sup> (524.160 kWh mês<sup>-1</sup>). Destarte, com o aproveitamento da energia do biogás, poderiam ser gerados 7.200 kWh d<sup>-1</sup> (187.200 kWh mês<sup>-1</sup>), ou seja, o aproveitamento da energia do biogás permitiria 35,7% de economia em energia elétrica.

A análise econômica desenvolvida considerou como receita apenas a economia de energia elétrica, ou seja, o custo evitado por conversão e aproveitamento da energia do biogás. Dessa análise, excetuaram-se os benefícios ambientais e o potencial de recuperação dos nutrientes da água residuária.

O custo evitado pelo uso da energia elétrica produzida a partir do biogás foi calculado utilizando-se como referência os valores praticados pela Companhia Paranaense de Energia (COPEL). Na Tabela 17, estão apresentados os valores aplicados por esta

concessionária para a bandeira tarifária horossazonal azul, utilizada como base de cálculo das tarifas para consumidores industriais e empregada como referência neste estudo.

Como o estudo considera a operação contínua de toda a fábrica e do grupo motogerador, utilizou-se a média ponderada da tarifa de ponta (três horas consecutivas) e fora de ponta (com impostos) no cálculo de uma tarifa média (R\$ kWh<sup>-1</sup>), conforme representado na Equação 40.

Tarifa média 
$$= \left(\frac{hr_{ponta}}{24} \cdot t\$_{ponta}\right) + \left(\frac{hr_{fora\ de\ ponta}}{24} \cdot t\$_{fora\ de\ ponta}\right)$$
 Eq. (40)

Na equação, hr<sub>ponta</sub> representa o número de horas diárias classificadas como de ponta (3 h), e hr<sub>fora de ponta</sub> representa o número de horas diárias classificadas como fora de ponta (21 h). As tarifas para o consumo de energia nos horários classificados pela distribuidora como de ponta ou fora de ponta foram representadas por t\$<sub>ponta</sub> e t\$<sub>fora de ponta</sub>, cujos valores são, respectivamente, de 0,62124 e 0,42341 R\$ kWh<sup>-1</sup> (Tabela 17). Como resultado, a tarifa média foi calculada em 0,44814 R\$ kWh<sup>-1</sup>,

Tabela 17 Composição da tarifa horossazonal azul A2 no Estado do Paraná

Tarifasª	Resolução ANEEL 2.255/2017	Com Impostos (ICMS e PIS/COFINS)
Demanda (R\$ kW <sup>-1</sup> )		
Ponta	14,18	22,25
Fora de Ponta	5,89	9,24
Ultrapassagem Ponta	28,36	44,49
Ultrapassagem Fora de Ponta	11,78	18,48
Consumo (R\$ kWh <sup>-1</sup> )		
Ponta	0,39598	0,62124
Fora de Ponta	0,26988	0,42341
Vigência em 24/06/2017		

Fonte: Companhia Paranaense de Energia (COPEL), 2017. <sup>a</sup>Vigente a partir de 24 de junho de 2017.

Destaca-se que a potência instalada (300 kW) não alcança a potência demandada pela fecularia - estimada em 840 kW para o processo produtivo e registrada na faixa de 1.000 kW para toda a instalação, segundo informações da indústria. Dessa forma, a indústria ainda necessitaria manter o contrato de fornecimento atual e, por isso, os valores de demanda contratados não foram utilizados no cálculo da tarifa média para fins de custos evitados pela instalação do projeto. A geração de 187.200 kWh mês<sup>-1</sup> a partir do aproveitamento do biogás permitiria, portanto, uma economia mensal de R\$ 83.891,81.

A estruturação dos custos de investimento e de operação do reator em escala industrial foi realizada por determinação do CAPEX, que representa as despesas relacionadas à implantação e à readequação dos reatores, os custos de implantação e demais custos do início do projeto; e do OPEX, ou seja, dos custos de manutenção, operação de mão de obra, insumos e reformas. Os valores utilizados como referência na determinação de CAPEX e OPEX foram calculados com o apoio do Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás, a partir de orçamentos para a instalação de plantas de biogás em escala industrial.

A determinação do valor do CAPEX foi realizada a partir da apuração dos valores de investimento, pressupondo-se um esquema básico para a disposição dos elementos que irão compor o projeto (Figura 16). As despesas e investimentos em bens de capital necessários para construção da planta de biogás são apresentados na Tabela 18.

No sistema de tratamento proposto, a água residuária de fecularia, gerada na vazão de 68,2 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, passa por um tanque de equalização (TQ-1) com a capacidade para armazenar o efluente produzido em duas horas. A partir deste tanque, o efluente é bombeado para os dois reatores acidogênicos (RA-1 e RA-2), cada um com 410 m<sup>3</sup>. A alimentação ocorre em batelada alimentada, na mesma vazão em que o efluente é produzido, e de forma intercalada entre os dois reatores, conforme esquema de operação proposto na seção 5.2.2. (Figura 15).

Após o período de reação, 136,4 m<sup>3</sup> de efluente são descarregados dos reatores acidogênicos em um segundo tanque de equalização (TQ-2). Os quatro reatores metanogênicos (RM-1, RM-2, RM-3 e RM-4), cada um com volume de 410 m<sup>3</sup>, deverão estar conectados ao mesmo tanque, de tal forma que, seguindo a programação definida no Controlador Lógico Programável, as bombas de alimentação possam utilizar o efluente dos reatores acidogênicos na alimentação dos reatores metanogênicos. Após o período de reação de cada reator, as bombas de descarga são acionadas, e 136,4 m<sup>3</sup> de efluente são descartados de cada reator metanogênico, posteriormente lançados na lagoa já existentes na indústria.

O biogás produzido nos reatores metanogênicos será direcionado para um gasômetro construído em lona de PEAD, cujo objetivo é servir como reservatório-pulmão para o funcionamento do sistema de tratamento de biogás (*water scrubbing*). O sistema de tratamento de biogás foi previsto com a finalidade de remoção de gás sulfídrico, de forma a aumentar a vida útil do conjunto moto-gerador. Um segundo gasômetro, instalado após o sistema de tratamento do biogás, armazenará o biogás filtrado e servirá como reservatório-pulmão para um conjunto moto-gerador. Propôs-se também um *flare*, como forma de queimar o biogás que não possa ser convertido em energia, em casos de manutenção do conjunto moto-gerador ou excesso de biogás, por exemplo.



Figura 16: : Esquema básico para a disposição dos elementos que comporão o sistema de tratamento de água residuária de fecularia.

## Tabela 18 CAPEX

Descrição	Quant.	Un.	Valor unitário (R\$)	Valor total (R\$)	Deprec
Tanque de Equalização TQ-1 e TQ-2 (137 m <sup>3</sup> )	2	un.	185.750,00	375.500,00	20
Reatores Acidogênicos RA-1 e RA-2 (410 m <sup>3</sup> )	2	un.	280.000,00	560.000,00	20
Reatores Metanogênicos RM-1, RM-2, RM-3 e RM-4 (410 m <sup>3</sup> )	4	un.	280.000,00	1.120.000,00	20
Bombas de alimentação e descarga (136,4 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> , 1.750 RPM, Ø 170, 4,4 kW)	10	un.	18.659,30	186.593,00	10
Bombas para batelada alimentada (68,2 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> , 1.750 RPM, Ø 168, 2,9 KW)	2	un.	10.297,00	20.594,00	10
Bombas sistema de agitação por recirculação (170 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> , Ø 172, 5,9 KW)	4	un.	23.323,75	93.295,00	10
Sistemas de agitação mecânico	2	un.	135.370,00	270.740,00	10
Bombas dosadoras de NaOH	2	un.	10.208,00	20.416,00	10
Material suporte (PEBD)	232	m³	2.042,00 <sup>a</sup>	473.744,00	20
Material suporte (PU)	545	m³	2.042,00ª	1.112.890,00	20
Sistema de Aquecimento dos reatores	6	un.	92.500,00	277.500,00	10
Controlador Lógico Programável	1	un	6.000,00	6.000,00	10
Medidor de pH	6	un.	12.345,00	74.070,00	10
Medidor de Vazão de biogás	4	un.	15.520,00	62.080,00	10
Sensor de Temperatura	6	un.	560,00	3.360,00	10
Sistema de tratamento do biogás	1	un.	250.000,00	250.000,00	10
Gasômetro	2	un.	30.000,00	60.000,00	10
Conjunto moto-gerador	1	un.	793.500,00	793.500,00	10
Flare	1	un.	30.000,00	30.000,00	10
Outros	-	-	-	50.000,00	10
Comissionamento	-	-	-	33.200,00	-
Infraestrutura civil	-	-	-	970.000,00	-
Serviço de instalação, acompanhamento e fiscalização das obras dos reatores	-	-	-	60.000,00	-
Investimento inicial	-	-	-	6.903.482,00	-

Quant. – Quantidade; Un. – Unidade; Deprec. – Depreciação. <sup>a</sup>Para os materiais empregados como meio suporte, foram utilizados os valores unitários apresentados por Fuess (2017), corrigidos pelo Índice Nacional de Preços ao Consumidor Amplo (IPCA) para os valores de novembro de 2017.

Os valores do CAPEX consideram a construção da estrutura dos reatores em fibra de vidro, e o meio suporte composto por grânulos de polietileno de baixa densidade (PEBD) para os reatores acidogênicos, e por cubos de espuma de poliuretano (PU) para os reatores metanogênicos.

Os reatores acidogênicos contaram com sistema de agitação mecânica, enquanto a agitação por recirculação do substrato foi implementada nos reatores metanogênicos, conforme conduzido no reator em escala de bancada. As bombas selecionadas para os processos de carga, descarga e agitação foram selecionadas com o apoio da carta de aplicação que consta no catálogo técnico de bombas industriais IMBIL (2017).

O sistema de aquecimento foi então composto por placas solares e trocadores de calor, instalados em todos os reatores. Considerou-se ainda a instalação de sensores de temperatura e medidores de pH em todos os reatores. Medidores de vazão de biogás foram propostos apenas para os reatores metanogênicos, nos quais é gerado o biogás de interesse para a referida análise. Pelo mesmo motivo, as bombas dosadoras de hidróxido de sódio foram recomendadas somente para os reatores metanogênicos.

O bicarbonato de sódio foi utilizado com agente alcalinizante no reator metanogênico operado em escala de bancada, no entanto, propõe-se a utilização do hidróxido de sódio no reator operado em escala plena. A escolha se justifica pelo elevado impacto econômico decorrente do uso de bicarbonato de sódio em sistemas industriais, capaz de inviabilizar a operacionalização do projeto, conforme analisado por Fuess et al. (2017).

Acredita-se que a mudança de agente alcalinizante não cause impacto no desempenho do reator, pois os indicativos de estabilidade da condição experimental conduzida em laboratório demonstraram que, nas condições propostas, o reator apresentou capacidade para gerar grandes concentrações de alcalinidade (o efluente apresentou concentração de alcalinidade parcial de 1.229 mg CaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>, valor 4,8 vezes superior ao do afluente). Sugere-se então menor dependência da capacidade de tamponamento conferida pelo bicarbonato de sódio nas condições experimentais aplicadas ao reator operado em escala plena.

Outros investimentos previstos no CAPEX incluem o comissionamento da planta (testes de estanqueidade, calibração dos sensores e programação do CLP), o serviço de instalação e fiscalização das obras, a infraestrutura civil, composta por terraplanagem, projeto estrutural, fundações em concreto armado para os reatores, construção de barracão para o conjunto moto-gerador e instalações elétrica e hidráulica. A estruturação dos valores do CAPEX (Tabela 18) mostra que a construção do sistema de tratamento em dois estágios demandaria um investimento de R\$ 6,9 milhões.

A definição dos valores do OPEX (Tabela 19) compreende os custos mensais oriundos da operacionalização da planta, os quais foram obtidos com base na média dos

custos mensais durante o ano, com a inclusão até mesmo dos custos de operação e manutenção com frequência inferior a uma vez por ano. Por exemplo, a manutenção do sistema de purificação do biogás apresenta frequência de 0,5 (Tabela 19) e representa um custo que ocorre uma vez a cada dois anos. Assim, a análise é capaz de abranger todos os custos operacionais relacionados ao projeto. Dessa forma, a análise da estrutura de OPEX prevê que a operação e manutenção do sistema incorreriam em um custo mensal de R\$ 26,4 mil.

Considerou-se a necessidade de um operador para a planta, pois mesmo com o CLP para automatização dos processos de carregamento, agitação e descarga do reator, a manutenção da operacionalização e o monitoramento das condições da planta de produção de biogás são importantes.

Adicionalmente, foram contemplados custos com a limpeza anual dos reatores, a manutenção preventiva dos componentes do conjunto moto-gerador e dos sistemas de agitação e purificação do biogás. Os custos com a revisão geral do conjunto moto-gerador e dos reatores representam um valor amortizado no tempo, já que tal revisão é capaz de suprir a necessidade de manutenção profunda, que pode ocorrer após anos de operação da planta. Nesse caso, considerou-se uma revisão geral do conjunto moto-gerador a cada três anos, e uma revisão geral dos reatores dentro do tempo de vida útil do projeto (20 anos). O valor da revisão geral da planta de produção de biogás foi equivalente a 20% do valor investido. No caso da revisão geral dos reatores, o valor correspondeu a 20% da soma dos valores investidos nos reatores acidogênicos e metanogênicos bem como dos grânulos de PEBD e cubos de espuma de PU.

O custo mensal com hidróxido de sódio foi calculado em R\$ 2.285,00, levando-se em consideração a dosagem do produto de 4 g kgDQO<sup>-1</sup> (FUESS et al., 2017), o custo do hidróxido de sódio de R\$ 2,24 kg<sup>1</sup> (QUÍMICA e DERIVADOS, 2017), a vazão afluente de 1.636 m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup> (operação por 26 dias por mês) e a concentração de matéria orgânica no afluente de 5.995 mgDQO L<sup>-1</sup>. Ressalta-se, entretanto, que a dosagem recomendada foi proposta por Fuess et al. (2017) para reatores que utilizam vinhaça de cana-de-açúcar, uma vez que não foram encontrados registros na literatura sobre a dose apropriada de agente alcalinizante para o tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia. Tal aspecto aponta para a necessidade de estudos complementares no sentido de otimizar o controle de pH e os custos associados ao abastecimento de reatores anaeróbios com esse substrato.

O valor de energia consumida pelas bombas foi calculado a partir da potência da bomba - conforme informações do fabricante (IMBIL, 2017) - o tempo de operação (ilustrado anteriormente na Figura 15), e o custo médio de 0,44893 R\$ kWh<sup>-1</sup>. Considerou-se que o tempo de operação das bombas de recirculação foi igual ao tempo de reação no reator.

Tabela 19 OPEX

Descrição	Frequência anual	Valor unitário (R\$)	Valor mensal (R\$ mês <sup>-1</sup> )
Operação da planta	14	2.500,00	2.916,67
Limpeza dos reatores	1	10.000,00	833,33
Manutenção do sistema de agitação	72	100,00	600,00
Manutenção do conjunto moto-gerador	12	4.867,25	4.867,25
Manutenção do sistema de purificação do biogás	0,50	3.200,00	133,33
Revisão geral do CMG	0,33	158.669,00	4.363,40
Revisão geral dos reatores	0,05	653.326,80	2.722,19
NaOH	12	2.285,00	2.285,00
Energia para operação das bombas de carga e descarga	12	2.786,00	2.786,00
Energia para operação das bombas de recirculação	12	4.958,00	4.958,00
Operação e Manutenção	-		26.465,17

<sup>a</sup>A manutenção do conjunto moto-gerador inclui trocas de filtro, óleo, correias, cabos, velas, líquido arrefecedor, filtro de óleo, e os custos com transporte e mão-de-obra de uma equipe especializada.

As estimativas de receitas e despesas permitiram prever o fluxo de caixa relacionado ao projeto (Tabelas 20, 21 e 22), apresentado nas formas de fluxo de caixa simples e descontado. Incluiu-se também a representação dos fluxos de caixa na forma acumulada. O cálculo considerou uma inflação projetada de 5%, ainda que o governo brasileiro tenha estabelecido como meta inflação de 4,5% ao ano no período entre 2007 e 2017, e pretenda diminuí-la a 4,0% até 2020 (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2017).

O cálculo também levou em conta um reajuste tarifário anual sobre a energia elétrica de 6% (valor 20% superior à inflação projetada). Embora esse valor esteja bastante próximo do reajuste de 5,62% aprovado pela ANEEL para consumidores industriais atendidos pela COPEL, recorda-se que os reajustes podem chegar a valores bem superiores, a exemplo dos reajustes anteriores aprovados pelas Resoluções ANEEL 1.756/2014 e 1.858/2015 para o estado do Paraná, que alcançaram 24,86 e 36,79%, respectivamente (COMPANHIA PARANAENSE DE ENERGIA, 2017). Na prática, quaisquer reajustes superiores ao valor considerado de 6% representariam maior receita proveniente da implantação do projeto.

				• •								
I OBOIO '		<u> </u>	00120	nrovicto	noro /	20	nrimairac	COIC	anac	AO.	nroi	oto.
	ZVJ E 11 I X	108	1.4124	DIEVISIU	UALA	15	DITIENUS	SHIS	anus			ени
I GOOIG A		- uu	ouna	p101000	para		p111101100	00.0	01100	<b>u</b> u		

Ano	0	1	2	3	4	5	6
Receita Bruta (R\$)		335.567,23	1.067.103,80	1.131.130,03	1.131.130,03	1.270.937,70	1.347.193,96
Custo de Operação (R\$)		-105.860,70	-333.461,22	-350.134,28	-367.640,99	-386.023,04	-405.324,19
Investimento (R\$)	-6.903.482,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluxo de Caixa Simples (R\$)	-6.903.482,00	229.706,53	733.642,58	780.995,75	831.356,84	884.914,66	941.869,77
Fluxo de Caixa Simples Acumulado (R\$)	-6.903.482,00	-6.673.775,47	-5.940.132,89	-5.159.137,14	-4.327.780,30	-3.442.865,65	-2.500.995,88
Fluxo de Caixa Descontado (R\$)	-6.903.482,00	211.906,39	624.346,91	613.141,66	602.102,38	591.227,98	580.517,30
Fluxo de Caixa Descontado Acumulado (R\$)	-6.903.482,00	-6.691.575,61	-6.067.228,70	-5.454.087,04	-4.851.984,66	-4.260.756,68	-3.680.239,39

Tabela 21 Fluxo de caixa previsto a partir do sétimo ano até o décimo terceiro ano do projeto

Ano	7	8	9	10	11	12	13
Receita Bruta (R\$)	1.428.025,60	1.513.707,13	1.604.529,56	1.700.801,33	1.802.849,41	1.911.020,38	2.025.681,60
Custo de Operação (R\$)	-425.590,40	-446.869,92	-469.213,42	-492.674,09	-517.307,79	-543.173,18	-570.331,84
Investimento (R\$)	0,00	0,00	0,00	-3.410.049,02	0,00	0,00	0,00
Fluxo de Caixa Simples (R\$)	1.002.435,19	1.066.837,21	1.135.316,14	-2.201.921,77	1.285.541,62	1.367.847,20	1.455.349,76
Fluxo de Caixa Simples Acumulado (R\$)	-1.498.560,68	-431.723,47	703.592,67	-1.498.329,10	-212.787,48	1.155.059,72	2.610.409,48
Fluxo de Caixa Descontado (R\$)	569.969,12	559.582,21	549.355,24	-982.899,38	529.375,74	519.620,41	510.019,42
Fluxo de Caixa Descontado Acumulado (R\$)	-3.110.270,26	-2.550.688,05	-2.001.332,81	-2.984.232,20	-2.454.856,45	-1.935.236,05	-1.425.216,63

Ano	14	15	16	17	18	19	20
Receita Bruta (R\$)	2.147.222,50	2.276.055,85	2.412.619,20	2.557.376,35	2.710.818,93	2.873.468,07	3.045.876,15
Custo de Operação (R\$)	-598.848,43	-628.790,86	-660.230,40	-693.241,92	-727.904,01	-764.299,21	-802.514,17
Investimento (R\$)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluxo de Caixa Simples (R\$)	1.548.374,06	1.647.264,99	1.752.388,80	1.864.134,43	1.982.914,92	2.109.168,85	2.243.361,98
Fluxo de Caixa Simples Acumulado (R\$)	4.158.783,54	5.806.048,53	7.558.437,33	9.422.571,76	11.405.486,68	13.514.655,53	15.758.017,51
Fluxo de Caixa Descontado (R\$)	500.571,29	491.274,52	482.127,56	473.128,85	464.276,82	455.569,86	447.006,37
Fluxo de Caixa Descontado Acumulado (R\$)	-924.645,34	-433.370,83	48.756,73	521.885,58	986.162,40	1.441.732,26	1.888.738,63

Tabela 22 Fluxo de caixa previsto a partir do décimo quarto até o vigésimo ano do projeto

A taxa mínima de atratividade (TMA) utilizada foi de 8,4% ao ano, composta pela taxa básica SELIC em vigência de 7,0% (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2017), acrescida de uma variação de 20% de seu valor, que poderia elevar a SELIC ao valor empregado de 8,4%. O aumento no valor da taxa básica teve como objetivo aumentar a segurança do investidor diante de possíveis variações futuras.

Identificam-se, na análise do fluxo de caixa simples acumulado, entre o oitavo e o nono ano, que os valores se tornam positivos. Este é o *payback* simples, calculado em 8,4 anos, que representa o tempo de recuperação do investimento, desconsiderado o custo de capital. A análise do mesmo fluxo de caixa demonstra ainda que no décimo ano o caixa do projeto volta ao negativo, resultado de investimentos previstos para a substituição dos equipamentos com depreciação estimada em 10 anos. O fluxo de caixa acumulado simples volta ao positivo entre o décimo primeiro e décimo segundo ano, e continua positivo a partir daí. A primeira análise demonstra que o projeto é economicamente viável quanto à recuperação do investimento pelo *payback* simples.

A análise do fluxo de caixa descontado acumulado demonstra que o *payback* descontado é alcançado entre o décimo quinto e o décimo sexto ano de implantação do projeto. O cálculo considera o custo de capital e atualiza os valores anuais, os quais são mais adequados e capazes para garantir o retorno esperado do investimento. O *payback* descontado foi calculado em 15,9 anos, um tempo longo, mas dentro do período considerado aceitável por esta análise.

A partir do momento em que o valor do investimento é recuperado, o projeto passa a gerar lucro. O último valor do fluxo de caixa descontado representa o Valor Presente Líquido, ou seja, o lucro líquido gerado pelo investimento. O VPL resultante de R\$ 1,89 milhão demonstra que a implantação dos reatores anaeróbios AnSBBR nas condições propostas traz um benefício econômico substancial (superior a 25% do valor investido), portanto, é considerada (se for em relação à implantação/ mas considerado, se for em relação ao VPL – ESCOLHA) viável quanto a este indicador.

A Figura 17 ilustra o comportamento do VPL ao longo do tempo. A queda inicial representa o aporte de recursos na forma do investimento inicial de R\$ 6,9 milhões. Haja vista o projeto gerar receitas devido ao custo evitado, o VPL aumenta, mantendo-se negativo durante o tempo em que a planta precisa para se pagar. A depreciação estimada para dez anos em relação a alguns componentes gera um atraso na recuperação do investimento, observado no comportamento do gráfico no décimo ano. Por fim, o investimento é recuperado em 15,9 anos, período a partir do qual a energia gerada pelos reatores passa a representar um custo evitado para a indústria, que se acumula em R\$ 1,89 milhão no vigésimo ano.



Figura 17 Evolução do Valor Presente Líquido ao longo do tempo de vida útil do projeto.

A Taxa Interna de Retorno foi calculada em 11,1%, valor superior à Taxa Média de Atratividade de 8,4% assumida. Logo, o projeto se mostra atrativo para investimentos, mesmo que o período seja tardio (previsão de alguns anos) para recuperar os investimentos iniciais. Por conseguinte, os resultados demonstraram que, para todos os indicadores utilizados, a implantação do sistema de tratamento em duas fases com reatores AnSBBR em escala industrial é economicamente viável no que tange à geração de energia elétrica a partir do biogás.

## 6 CONCLUSÕES

A análise de desempenho do reator demonstrou ser possível a operação de um AnSBBR com cargas orgânicas que variaram entre 3,7 e 12,0 g DQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, em tempos de ciclo de até seis horas, abastecido com água residuária de fecularia previamente acidificada, visando à produção de metano em um sistema com separação de fases.

Verificou-se que o aumento da carga orgânica resultou na diminuição da capacidade de remoção de DQO. A perda de desempenho foi mais relacionada à diminuição do tempo de ciclo do que ao aumento da concentração afluente e isso se atribuiu ao acúmulo de ácidos orgânicos no sistema. Vale ressaltar que a capacidade média de remoção de DQO variou entre 94 e 60%.

A produtividade média de metano variou entre 0,5 e 2,7 L CH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> para as condições experimentais testadas. As produções de biogás e de metano apresentaram comportamento positivo perante o aumento da carga orgânica aplicada, seja pelo aumento da concentração afluente, seja pela diminuição do tempo de ciclo, pois representou maior aporte de substrato para os micro-organismos.

A análise econômica da ampliação de escala do sistema de digestão anaeróbia AnSBBR em duas fases demonstrou que seria necessário um investimento inicial de R\$ 6,9 milhões e um custo mensal estimado em R\$ 26,4 mil. Essa planta poderia produzir 2.755,9 m<sup>3</sup> de biogás por dia. O referido dado representa um potencial de produção de energia de 300 kW, suficiente para evitar 35,7% dos custos em energia elétrica.

O investimento apresentou um *payback* simples de 8,4 anos e *payback* descontado de 15,9 anos, com rendimento do Valor Presente Líquido de R\$ 1,89 milhão. Pelo exposto, a implantação do sistema se mostrou um investimento factível, capaz de proporcionar uma taxa interna de retorno de 11,1%, ou seja, uma rentabilidade superior à obtida com base na taxa mínima de atratividade de 8,4%. Diante dos resultados, a ampliação de escala do sistema foi considerada economicamente viável para a escala industrial.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A água residuária de fecularia representa apenas uma dentre as muitas fontes de biomassa encontradas no estado do Paraná, passíveis de aproveitamento energético, e como muitas outras, carece de estudos adicionais que possam respaldar a operação de reatores enquanto fonte de receitas econômicas a partir do aproveitamento do biogás. Logo, algumas sugestões e recomendações são indicadas, de forma a contribuir para a evolução de discussões e estudos acadêmicos e tecnológicos sobre o tema.

- i. Pesquisa sobre agentes alcalinizantes e avaliação de dosagens no desempenho do reator: verificou-se neste estudo que o uso do bicarbonato de sódio auxiliou na manutenção da estabilidade do reator frente à aplicação de cargas orgânicas volumétricas elevadas, mesmo sob tempos de ciclo baixo (6 h), porém, a literatura demonstra a atual inviabilidade econômica do uso desse agente alcalinizante em grandes quantidades. Recomendam-se estudos adicionais sobre as dosagens requeridas de bicarbonato de sódio, hidróxido de sódio e de alternativas alcalinizantes no tratamento de água residuária de fecularia bem como a viabilidade econômica do seu uso em escala industrial;
- ii. Pesquisa sobre o custo-benefício de meios suportes para reatores AnSBBR em escala industrial: a exemplo do que é difundido na literatura técnica, o uso de poliuretano como meio suporte nos reatores de bancada foi eficiente para a imobilização da biomassa. Contudo, a análise econômica demonstrou que, mesmo o projeto tendo se mostrado viável, uma parcela considerável do investimento inicial é proveniente dos custos com meio suporte. A viabilidade econômica e o aumento das receitas em projetos que contemplem o uso de reatores com biomassa imobilizada dependem de maiores pesquisas sobre o custo-benefício de diferentes meios suportes, que relacionem o desempenho/contribuição do meio suporte na produção de metano com o custo associado a sua aplicação em escala industrial;
- iii. Análise de cenários técnico-econômicos: este estudo teve como objetivo apurar a viabilidade econômica do emprego de reatores AnSBBR em escala industrial para a produção de metano em sistemas de duas fases, tendo sido considerada a capacidade máxima da indústria. Ainda que os resultados obtidos expressem adequadamente a viabilidade do projeto, as indústrias se valeriam da análise de um cenário que abrangesse a capacidade média de operação e isso depende de acesso à série histórica, aos dados de processamento de mandioca e dos custos de processo. Outro cenário com potencial para ser explorado envolve a implantação de um sistema piloto, com menor capacidade de tratamento de efluente e geração de

energia, mas capaz de suprir a indústria com energia apenas durante o período diário, considerado de ponta pela distribuidora de energia elétrica – o que pode representar um investimento menor e de baixo risco, frente às receitas maiores oriundas da economia de energia nesse período. Por fim, não foi possível encontrar estudos de viabilidade econômica que abordassem a implantação de outras configurações de reatores anaeróbios em indústrias de fécula de mandioca, o que impediu a realização de comparações a respeito da melhor fonte de investimento, consequentemente, há necessidade de mais pesquisas nesta área.

# REFERÊNCIAS

ALBANEZ, R.; LOVATO, G.; ZAIAT, M.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Optimization, metabolic pathways modeling and scale-up estimative of an AnSBBR applied to biohydrogen production by a co-digestion of vinasse and molasses. **International journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 20.473 – 20.484, 2016a.

ALBANEZ, R.; CHIARANDA, B. C.; FERREIRA, R. G; FRANÇA, A. L. P. HONÓRIO, C. D.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIT, M. Anaerobic Biological Treatment of Vinasse for Environmental Compliance and Methane Production. **Applied Biochemical Biotechnology**, 2016b.

ALVES, H. J.; BLEY JÚNIOR, C.; NIKLEVICZ, R. R.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Overview of hydrogen production Technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 5.215 – 5.225, 2013.

ANDREANI, C. L. Avaliação de reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (AnSBBR) visando à produção de hidrogênio a partir de água residuária de fecularia de mandioca. 2017. 85f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2017.

ANDREANI, C. L.; TORRES, D. G. B.; SCHULTZ, L.; CARVALHO, K.Q.; GOMES, S. D. Hydrogen production from cassava processing wastewater in na anaerobic fixed be reactor with bamboo as a support material. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v. 35, p. 578 – 587, 2015.

ANGELIDAKI, I.; BOE, K.; ELLEGAARD, L. Effect of operating conditions and reactor configuration on efficiency of full-scale biogas plants. **Water Science Technology**, v. 52, p.188-194, 2005.

AMERICAN PUBLIC HEATH ASSOCIATION - APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 21 ed. Washington DC, American Public Health Association. 2005.

ARAÚJO, I. R. C. A.; GOMES, S. D.; TONELLO, T. U.; LUCAS, S. D. M.; MARI, A. G.; DE VARGAS, R. J. Methane production from cassava starch wastewater in packed-bed reactor and continuous flow. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v. 38, 2018.

AROOJ, M. F.; HAN, S. K.; KIM, S. H.; KIM, D. H.; SHIN, H. S. Continuous biohydrogen production in a CSTR using starch as a substrate. **International Journal of Hydrogen Energy**, Amsterdam, v. 33, p. 3.289-3.294, 2008.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Taxa Selic**. Disponível em: <www.bcb.gov.br>. Acesso em: 15 dez. 2017.

BARANA, A. C.; CEREDA, M. P. Cassava wastewater (manipueira) treatment using a twophase anaerobic biodigestor. **Food Science and Technology**, v. 20, n. 2, 2000.

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

BEZERRA, R. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; CANTO, C. S. A.; ZAIAT, M. Effect of Organic Load on the Performance and Methane Production of an AnSBBR Treating Effluent from Biodiesel Production. **Applied Biochemical Biotechnology**, v. 165, p.347-68, 2011.

BOHN, C.; GEINETES, S.; OLIVEIRA, L.; MEES, J. B. R. Sugestões para implementação de produção mais limpa em fecularias de mandioca. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 4, 2013, São Paulo. **Anais**... São Paulo, 2013.

BORGES A. C., SIMAN R. R., RODRIGUES J. A., RATUSZNEI S. M., ZAIAT M., FORESTI E., BORZANI W. Stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass: a behavior study when submitted to different fill times. **Water Science Technology**, n.49, 2004.

BUDZIANOWSKI, W. M.; BUDZIANOWSKA, D. A. Economic analysis of biomethane and bioelectricity generation from biogas using different support schemes and plant configurations. **Energy**, v. 88, p. 658 – 666, 2015.

BUITRÓN, G.; CARVAJAL, C. Biohydrogen production from tequila vinasses in an anaerobic sequencing batch reactor. Effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention time. **Bioresource Technology**, v. 101, p.9.071-9.977, 2010.

CANTO, C. S. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Feasibility of nitrification/denitrification in a sequencing batch biofilm reactor with liquid circulation applied to post-treatment. **Bioresource Technology**, n. 99, p.644–654, 2008.

CAMPOS, A. T.; DAGA, J.; RODRIGUES, E. E.; FRANZENER, G.; SUGUIY, M. M. T.; SYPERRECK, V. L. G. Tratamento de águas residuárias de fecularia por meio de lagoas de estabilização. **Engenharia Agrícola**, v. 26, p. 235 – 242, 2006.

CASSINI, S. T.; CHERNICHARO, C. A. L.; ANDREOLI, C. V.; FRANÇA, M.; BORGES, E. S. M.; GONÇALVES, R. F. Hidrólise e atividade anaeróbia em lodos. In: CASSINI, S. T. **Digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento de biogás**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA – CEPEA/ESALQ. **Caracterização da indústria, produção de fécula em 2014 e estimativas para 2015**. Disponível em: <a href="http://cepea.esalq.usp.br/">http://cepea.esalq.usp.br/</a>. Acesso em: 01 set. 2015.

CHEBEL, F. X.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M; FORESTI. E. Analysis of performance of an anaerobic sequencing batch reactor submitted to increasing organic load with different influent concentrations and cycle lengths. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.133, p. 171-186, 2006.

CHEN, W. H.; SUNG, S.; CHEN, S, Y. Biological hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor: pH and cyclic duration effects. **International Journal of Hydrogen Energy**, Amsterdam, v. 34, p.227-234, 2009.

CHEONG, D. Y.; HANSEN, C. L.; STEVENS, D. K. Production of bio-hydrogen by mesophilic anaerobic fermentation in an acid-phase sequencing batch reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 96, p. 421-432, 2007.

CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios. 2 ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2016.

COLIN, X.; FARINET, J. L.; ROJAS, O.; ALAZARD, D. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1602-1607, 2007.

COMPANHAIA PARANAENSE DE ENERGIA - COPEL. **Alterações tarifárias**. Disponível em: <a href="http://www.copel.com">http://www.copel.com</a>. Acesso em: 31 dez. 2017.

COMPANHAIA PARANAENSE DE ENERGIA - COPEL. **Tarifa horária azul** – subgrupo A2. Disponível em: <a href="http://www.copel.com">http://www.copel.com</a>. Acesso em: 31 dez. 2017.

COSTABILE, A. L. O.; CANTO, C. S. A.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M., FORESTI, E. Temperature and feed strategy effects on sulfate and organic matter removal in an AnSBB. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p.1714-1723, 2011.
CREMONEZ, P. A.; FEIDEN, A.; SANTOS, R. F.; ROSSI, E.; NADALETI, W. C.; ANTONELLI, J. Biodigestão anaeróbia no tratamento de águas residuárias de fecularias. **Acta Iguazu**, n. 2, p.89-99, 2013.

CUBAS, S. A.; FORESTI, E.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT. M. Effect of impeller type and stirring frequency on the behavior of an AnSBBR in the treatment of low-strength wastewater. **Bioresource Technology**, v.102, p. 889–893, 2011.

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

CUCCHIELLA, F.; D'ADAMO, I. Technical and economic analysis of biomethane: a focus on the role of subsidies. **Energy Conversion and Management**, v.119, p-338-351, 2016.

DAGUE, R.R., HABBEN, C.E., PIDAPARTI, S.R. Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor. **Water Science Technology**, v.26, p. 2429-2432, 1992.

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

DEUBLIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources**: an introduction. 1 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

DÍAZ-BÁEZ, M. C.; VALDERRAMA-RINCON, J. D. Rapid restoration of methanogenesis in an acidified UASB reactor treating 2,4,6-trichlorophenol (TCP). **Journal of Hazardous Materials**, v.324, p. 599-604, 2017.

DORS, G. Hidrólise enzimática e biodigestão de efluentes da indústria de produtos agrícolas. 2006. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

ESCAMILLA-ALVARADO, C.; PONCE-NOYOLA, M. T.; POGGI-VARALDO, H. M; RÍOS-LEAL, E.; GARCÍA-MENA, J.; RINDERKNECHT-SEIJAS, N. Energy analysis of in-series biohydrogen and methane production from organic wastes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p.16.587-16.594, 2014.

FENIMAN, C. M. Caracterização de raízes de mandioca (Manihot esculenta Crantz) do cultivar IAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, 2004.

FERNANDES, B. S.; PEIXOTO, G.; ALBRECHT, F. R.; AGUILA, N. K. S.; ZAIAT, M. Potential to produce biohydrogen from various wastewaters. **Energy for Sustainable Development**, v.14, p. 143-148, 2010.

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. 164 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

FERRAZ JÚNIOR, A. D. N.; ETCHEBEHERE, C.; ZAIAT, M. Mesophilic hydrogen production in acidogenic packed-bed reactors (APBR) using raw sugarcane vinasse as substrate: Influence of support materials. **Anaerobe**, v. 34, p. 94-105, 2015.

FERRAZ, F. M.; BRUNI, A. T.; DEL BIANCHI, V. L. Performance of an anaerobic baffled reactor (ABR) in treatment of cassava wastewater. **Brazilian Journal of Microbiology**, n. 40, 2009.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E.; ANDRADE, M. A. M.; FRARE, L. M. Optimization of anaerobic treatment of cassava proccessing wastewater. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, n. 37, p. 574 – 590, 2017.

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

FUESS, L.T. Biodigestão anaerobia termofílica de vinhaça em sistemas combinado do tipo acidogênico-metanogênico para potencialização da recuperação de bioenergia em biorrefinarias de cana-de-açúcar de primeira geração. 2017. 346 f. Tese (Doutorado) -Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

FUESS, L.T., ZAIAT, M., Economics of anaerobic digestion for processing sugarcane vinasse: Applying sensitivity analysis to increase process profitability in diversified biogas applications. **Process Safety and Environmental Protection**, In Press: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.007">http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.007</a>>, 2017.

GARCIA, M. L.; LAPA, K. R.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Effects of bed materials on the performance of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor treating domestic sewage. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 1.471–1.477, 2008.

GAVALA, H.N.; SKIADAS, I.V.; AHRING B.K.; LYBERATOS G. Potential for biohydrogen and methane production from olive pulp. **Water Science Technology**, v. 52, p. 209-215, 2005.

GOMES, S. D.; FUESS, L. T.; MAÑUNGA, T.; GOMES, P. C. F. L.; ZAIAT, M. Bacteriocins of lactic acid bactéria as a hindering fator for biohydrogen production from cassava flour wastewater in a continuous multiple tube reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 8.120 – 8.131, 2016.

GUO, X. M.; TRABLY, E.; LATRILLE, E.; CARRÈRE, H.; STEYER, J. P. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, Amsterdam, v. 35, p. 10660-10673, 2010.

HANSUPALAK, N.;PIROMKRAIPAK, P.; TAMTHIRAT, P.; MANITSORASAK, A.; SRIROTH, K.; TRAN, T. Biogas reduces the carbon footprint of cassava starch: a comparative assessment with fuel oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 134, p. 539 – 546, 2016.

IMBIL. Linha INI. Disponível em: <www.imbil.com.br>. Acesso em: 14 nov. 2017.

INOUE, R. K. Influência da carga orgânica e do tempo de enchimento na produção de biohidrogênio em AnSBBR com agitação tratando água residuária sintética. 2013. 221 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

INOUE, R. K.; LIMA, D. M. F.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Effect of organic loading rate and fill time on the biohydrogen production in a mechanically stirred AnSBBR treating synthetic sucrose-based wastewater. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 174, p. 2326-2349, 2014.

INTANOO, P.; RANGSANVIGIT, P; MALAKUL, P.; CHAVADEJ, S. Optimization of separate hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) system under thermophilic operation. **Bioresource Technology**, v.173, p. 253 – 265, 2014.

KUCZMAN, O.; TAVARES, M. H. F.; GOMES, S. D.; GUEDES, L. P. C.; GRISOTTI, G. Cassava starch extraction effluent treatment in a one phase tubular horizontal pilot reactor with support medium. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, n. 34, p. 1.270-1.282, 2014.

KUCZMAN, O.; TAVARES, M. H. F.; GOMES, S. D.; GUEDES, L. P. C.; GRISOTTI, G. Effects of stirring on cassava effluent treatment in an anaerobic horizontal tubular pilot reactor with support medium – A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 984 – 989, 2017.

KUNZLER, K. R.; GOMES, S. D.; PITÁGORAS, A. P.; TORRES, D. G. B.; VILAS BOAS, M. A.; TAVARES, M. H. F. Anaerobic reactors with biofilter and different diameter-lenght ratios in cassava starch industry wastewater treatment. Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering, v. 33, p.612-624, 2013.

KVESITADZE, G.; SADUNISHVILI, T.; DUDAURI, T.; ZAKARIASHVILI, N.; PARTSKHALADZE, G.; UGREKHELIDZE, V.; TSIKLAURI, G.; METREVELI, B.; JOBAVA, M. Two-stage anaerobic process for bio-hydrogen and bio-methane combined production from biodegradable solid wastes. **Energy**, v. 37, p. 94-102, 2012.

LAZARO, C. Z.; VICH, D. V.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B. A. Hydrogen production and consumption of organic acids by a phototropic microbial consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 11.691-11.700, 2012.

LEAÑO, E. P.; BABEL, S. Effects of pretreatment methods on cassava wastewater for biohydrogen production optimization. **Renewable Energy**, v. 39, p. 339-346, 2012.

LEE, D.H. Cost-benefit analysis, LCOE and evaluation of financial feasibility of full commercialization of biohydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, 4.347-4.357, 2016.

LEE, D.H. Evaluation the financial feasibility of biogas upgrading to biomethane, heat, CHP and AwR. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 27.718 – 27.731, 2017.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; BELLI FILHO, P.; et al. Bioestabilização de resíduos sólidos orgânicos. In: CASSINI, S. T. **Digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento de biogás**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.

LIMA, D. M. F.; INOUE, R. K.; RODRIGUES, J. A.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Biohydrogen production using cheese whey in an AnSBBR: reaching the stability of the process. **Brazilian Journal of Chemistry Engineering**, v. 32, p. 397-408, 2015.

LOVATO G.; BEZERRA, R. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Effect of Feed Strategy on Methane Production and Performance of an AnSBBR Treating Effluent from Biodiesel Production. **Applied Biochemical Biotechnology**, v.166, p. 2.007–2.029, 2012.

LOVATO G.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Geração de Bioenergia (H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) com resíduos industriais (glicerol e vinhaça) integrando o processo produtivo agroindustrial (biodiesel e álcool) com a valorização de resíduos e adequação ambiental. **Petróleo & Energia**, v. 31, p. 32-34, 2015.

LUCAS, S. D. Produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbios de leito fixo em série a partir de efluente de fecularia de mandioca. 2015. 103 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2015.

LUCAS, S. D.; PEIXOTO, G.; MOCKAITIS, G.; ZAIAT, M.; GOMES, S. D. Energy recovery from agro-industrial wastewaters through biohydrogen production: Kinetic evaluation and technological feasibility. **Renewable Energy**, v. 75, p. 496 – 504, 2015.

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

LUO, G.; XIE, L.; ZHOU, Q. Enhanced treatment efficiency of an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) for cassava stillage with high solids content. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 107, n. 6, 641-645, 2009.

LUO, G.; XIE, L.; ZOU, Z.; WANG, W.; ZHOU, Q.; HOJAE, S. Anaerobic treatment of cassava stillage for hydrogen and methane production in continuously stirred tank reactor (CSTR) under high organic loading rate (OLR). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p.11.733 – 11.737, 2010a.

LUO, G.; XIE, L.; ZOU, Z.; ZHOU, Q.; WANG, J. Y. Fermentative hydrogen production from cassava stillage by mixed anaerobic microflora: effects of temperature and pH. **Applied Energy**, v. 87, p.3.710-3.717, 2010b.

MADIGAN, M. T. et al. Microbiologia de Brock. 12 ed, Porto Alegre: Artmed, 2010.

MARTÍN-GONZÁLEZ, L.; FONT, X.; VICENT, T. Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digesters treating source-sorted organic fraction of municipal wastes. **Biochemical Engineering Journal**, v. 76, p.1 - 5, 2013.

MASSANET-NICOLAU, J.; DINSDALE, R.; GUWY, A.; SHIPLEY, G. Utilizing biohydrogen to increase methane production, energy yields and process efficiency via two stage anaerobic digestion of grass. **Bioresource Technology**, v. 189, p. 379–383, 2015.

McCARTY, P. L.; SMITH, D. P. Anaerobic wastewater treatment. **Environmental Science Technology**, v. 20, 1.200 – 1.206, 1986.

MICHELAN, R.; ZIMMER, T. R.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; MORAES, D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effect of impeller type and mechanical agitation on the mass transfer and power consumption aspects of ASBR operation treating synthetic wastewater. **Journal of environmental management**, v. 90, p.1357-64, 2009.

MOHAN, S. V.; BABU, V. L.; BHASKAR, Y. V.; SARMA, P. N. Influence of recirculation on the performance of anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) treating hyper saline composite chemical wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, p.1373–1379, 2007.

NOIKE, T.; TAKABATAKE, H.; MIZUNO, O.; OHBA, M. Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 1.367-1.371, 2002.

OLIVEIRA, D. S.; PRINHOLATO, A. C.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. R.; ZAIT, M.; FORESTI, E. AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: Effect of organic load and fill time. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 3.070–3.081, 2009.

OLIVEIRA, M. M. **Estudo da inclusão de compartimentos em biodigestores modelo canadense**. 2012. 33 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

O'SHEA, R.; WALL, D.; KILGALLON, I.; MURPHY, J. D. Assessment of the impact of incentives and of scale on the build order and location of biomethane facilities and the feedstock they utilize. **Applied Energy**, v. 182, p. 394 – 408, 2016.

O-THONG, S.; HNIMAN, A.; PRASERTSAN, P.; IMAI, P. Biohydrogen production from cassava starch processing wastewater by thermophilic mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p.309-316, 2011.

PAIXÃO, M. A.; TAVARES, C. R.; BERGAMASCO, R.; BONIFÁCIO, A.L.; COSTA, R.T. Anaerobic digestion from residue of industrial cassava industrialization with acidogenic and methanogenic physical separation phases. In: SYMPOSIUM ON BIOTECHNOLOGY FOR FUELS AND CHEMICALS, 21, Proceedings..., Humana Press, 2000.

PENTEADO, E. D. LAZARO, C.Z., SAKAMOTO, I.K., ZAIAT, M. Influence of seed sludge and pretreatment method on hydrogen Production in packed-bed anaerobic reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 6137-6145, 2013.

PINGMUANGLEK, P.; JAKRAWATANA, N.; GHEEWALA, S. H. Supply chain analyss for cassava starch production: cleaner production opportunities and benefits. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 1.075-1.084, 2017.

QUÍMICA E DERIVADOS. **Mercado** - preço à vista coletados em São Paulo entre os dias 23 e 30 de Agosto de 2017, (Ano LII, nº 583). Disponível em: <a href="https://www.quimica.com.br/ano-lii-n-583/">https://www.quimica.com.br/ano-lii-n-583/</a>. Acesso: 11 Dez. 2017

RAMOS, A. C. T.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M. Mass transfer improvement of a fixed-bed anaerobic sequencing batch reactor with liquid phase circulation. **Journal of Science and Technology of the Americas - Interciência**, n. 28, p. 214–219, 2003.

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

RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; CAMARGO, E. F. M.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M. Effects of feeding strategy on the stability and efficiency of a stirred anaerobic sequential fedbatch reactor containing immobilized biomass. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 199-205, 2003.

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

RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. **Environmental biotechnology**: principles and applications, McGraw-Hill Education Private, p. 753, 2001.

SÁ, L. R. V.; CAMMAROTA, M. C.; FERREIRA-LEITÃO, V. Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia – aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 857-867, 2014.

SÁNCHEZ, A. S.; SILVA, Y. L.; KALID, R. A.; COHIM, E.; TORRES, E. A. Waste biorefineries for the cassava starch industry: New trends and review of alternatives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, 1.265-1.275, 2017.

SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; TRAVIESO, L.; MARTÍN, A.; COLMENAREJO, M.F. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary up flow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste. **Bioresource Technology**, 96, p.335-344, 2005.

SANTOS, D. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. AnSBBR with circulation applied to biohydrogen production treating sucrose based wastewater: effects of organic loading, influent concentration and cycle length. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, p. 659 - 674, 2014.

SARAPHIROM, P.; REUNGSANG, A. Biological hydrogen production from sweet sorghum syrup by mixed cultures using an anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal Hydrogen Energy**, 36, p. 8.765-8.773, 2011.

SEARMSIRIMONGKOL, P.; RANGSUNVIGIT, P.; LEETHOCHAWALIT, M.; CHAVADEJ, S. Hydrogen production from alcohol distillery wastewater containing high potassium and sulfate using an anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 12.810-12.821, 2011.

SELMA, V. C., COTRIM, L. H. B., RODRIGUES, J. A. D., RATUSZNEI, S. M., ZAIAT, M., & FORESTI, E. ASBR applied to the treatment of biodiesel production effluent: effect of organic load and fill time on performance and methane production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 162, p.2.365–2.380, 2010.

SILVA, A. A.; LUCAS JÚNIOR, J.; XAVIER, C. A. N.; et al. Custo de implantação e viabilidade econômica de um biodigestor tubular de manta de PVC flexível com diferentes substratos. In: **Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais**, 1, Florianópolis. **Anais**... Florianópolis, 2009.

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

SREETHAWONG, T.; CHATSIRIWATANA, S.; RANGSUNVIGIT, P.; CHAVADY, S. Hydrogen production from cassava wastewater using a anaerobic sequencing batch reactor: Effects of operational parameters, COD: N ratio, and organic acid composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 4.092-4.102, 2010.

SUN, L.; WAN, S.; YU, Z.; WANG, Y.; WANG, S. Anaerobic biological treatment of high strength cassava starch wastewater in a new type up-flow multistage anaerobic reactor. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 280–288, 2012.

TCHOBANOGLOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. Integrated solid waste management: engineering principles and management issues. USA: McGraw-Hill, 1993.

THANWISED, P.; WIROJANAGUD, W.; REUNGSANG, A. Effect of hydraulic retention time on hydrogen production and chemical oxygen demand removal from tapioca wastewater using anaerobic mixed cultures in anaerobic baffled reactor (ABR). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 15.503-15.510, 2012.

TONELLO, T. U. Influência da carga orgânica na produção de biohidrogênio a partir de resíduos de fecularia em reator AnSBBR em batelada alimentada. 2017. 54f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2017.

TORRES, D. G. B. **Meios suporte no tratamento no tratamento anaeróbio da manipueira.** 2009. 54 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2009.

TORRES, D. G. B. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente a partir de efluente de fecularia**. 2014. 91 f. Tese (Doutorado) -Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2014.

VASQUEZ, I. V.; VARALDO, H. M. P. Hydrogen production by fermentative consortia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1.000-1.013, 2009.

VEZIROGLU, T. N.; SHERIF, S. A.; BARBIR, F. Hydrogen energy solutions. In: NAMEROW, N. L.; AGARDY, F. J. **Environmental Solutions**, San Diego: Elsevier Academic Press, p. 143-181, 2005.

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

WALSH JR., J.L., ROSS, C.C., SMITH, M.S., HARPER, S.R., WILKINS, W.A. **Handbook on biogas utilization**. U.S. Department of Energy; Environment, Health, and Safety Division— GeorgiaTech Research Institute, Atlanta, Georgia, USA, 1988.

WANG, W.; XIE, L.; LUO, G.; ZHOU, Q. Enhanced fermentative hydrogen production from cassava stillage by co-digestion: the effects of different co-substrates. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, 2013.

WOILER, S.; MATHIAS, W. F. **Projetar:** planejamento, elaboração, análise. 2.ed. São Paulo: Atlas, 2010.

ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; FORESTI, E. Horizontal-flow anaerobic immobilized sludge reactor for wastewater treatment: conception and performance evaluation. **Revista Brasileira de Engenharia**, v. 11, p.33–42, 1994.

ZAIAT, M.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; CAMARGO, E. F. M.; BORZANI, W. Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater: a developing technology. **Applied Microbial Biotechnology**, v. 55, p. 29 - 35, 2001.

ZIMMER, T. R.; MICHELAN, R.; CANTO, C. S. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M. Feed strategy study of a mechanically stirred anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) equipped with a draft tube applied to whey treatment. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, p. 288-298, 2008.