

BRUNA SAMPAIO DE MELLO

Viabilidade do uso do melaço de soja como substrato para a digestão anaeróbia/aeróbia em reator compartimentado

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Sarti

Araraquara
2020

FICHA CATALOGRÁFICA

M527v Mello, Bruna Sampaio de
Viabilidade do uso de melaço de soja como substrato
para a digestão anaeróbia/ aeróbia em reator
compartimentado / Bruna Sampaio de Mello. –
Arararaquara : [s.n.], 2020
111 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Arnaldo Sarti

1. Digestão anaeróbia. 2. Soja. 3. Biorreatores.
4. Resíduos orgânicos. 5. Biogás. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Viabilidade do uso do melão de soja como substrato para a digestão anaeróbia/aeróbia em reator compartimentado"

AUTORA: BRUNA SAMPAIO DE MELLO

ORIENTADOR: ARNALDO SARTI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ARNALDO SARTI

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof.^a Dr.^a LORENA OLIVEIRA PIRES

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. RONAN CLEBER CONTRERA

Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental / Universidade de São Paulo - USP - São Paulo

Araraquara, 17 de fevereiro de 2020

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Bruna Sampaio de Mello

Nome em citações bibliográficas: Mello, B.S. Mello, B.

ENDEREÇO PROFISSIONAL: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP Campus de Araraquara, Instituto de Química de Araraquara: Rua Prof. Francisco Degni, n. 55, Bairro Quitandinha, CEP: 14800-060 Araraquara/ SP Brasil.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2018-2020: Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP Araraquara, Brasil.

Título: Viabilidade do uso do melão de soja como substrato para a digestão anaeróbia/aeróbia em reator compartimentado

Orientador: Arnaldo Sarti

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Instituto de Pesquisa em Bioenergia (IPBEN/IQA)

Grande Área: Química

Área: Bioenergia.

2008 – 2012: Graduação em Engenharia Química

Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil.

Título: Nature Paper – Produção de Papel Sintético

Orientador: Pedro Arroyo.

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2016 – 2018: Especialização em Auditoria e Perícia Ambiental

Universidade Estácio de Sá, Rio de Janeiro, Brasil.

Título: Programa de Coleta Seletiva no município de Penápolis – SP

Orientador: Edgard Joseph Kiriyaama

2013 – 2015: Especialização em Gestão Empreendedora

Centro Universitário Senac, São Paulo, Brasil.

Título: Brasil Papel – O papel do futuro.

Orientadora: Cintia Akiko Assato

2011-2012 - Iniciação Científica

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil.

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Título: Imobilização do *Bacillus Firmus* cepa 37 para a produção da enzima CGTase.

Orientador: Prof. Flávio Faria de Moraes.

IDIOMAS:

Inglês em nível avançado (escrita, leitura e conversação).

Espanhol em nível básico.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Capítulos de livro:

Grangeiro, Luana Cardoso, Sâmilla Gabriella Coêlho de Almeida, **Bruna Sampaio de Mello**, Lucas Tadeu Fuess, Arnaldo Sarti, and Kelly J. Dussán. “New trends in biogas production and utilization.” In *Sustainable Bioenergy*, pp. 199-223. Elsevier, 2019.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumos expandidos)

1. Rodrigues, B. C. G.; **Mello, B. S.**; Araujo, M. L. G. C.; Silva, G. H. R.; Sarti, A. Biological treatment of soybean molasses in two different low-cost reactors. 16TH IWA WORLD CONFERENCE ON ANAEROBIC DIGESTION. Ghent – Belgium. 2019.
2. **Mello, B.**; Batista, F.; Rodrigues, B.; Medina, K.; Sarti, A. Low cost disposal of soybean molasses using anaerobic treatment. 27TH EUROPEAN BIOMASS CONFERENCE AND EXHIBITION. Lisbon – Portugal. 2019.
3. Silva, L.; Batista, F.; Rodrigues, B.; **Mello, B.**; Sarti, A. Anaerobic Co-Digestion of Soybean Molasses and Glycerol in HAIS reactor. 27TH EUROPEAN BIOMASS CONFERENCE AND EXHIBITION. Lisbon – Portugal. 2019.
4. Rodrigues, B. C. G. ; Araujo, M. L. ; **Mello, B. S.** ; Sarti, Arnaldo . Uso de Reator UASB para Geração de Biogás e Tratamento de Subproduto Gerado na Produção de Proteína Concentrada de Soja (melaço de soja) de Soja d. In: XXX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL (ABES 2019), 2019, Natal - RN. XXX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES 2019), 2019.
5. Sarti, Arnaldo; Rodrigues, B. C. G. ; Costa, M. A. M. ; **Mello, B. S.** ; Oliveira, S. C. . Tratamento Biológico de D-Limoneno em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) - Estudo Experimental e Modelagem Matemática. In: XXX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2019, Natal - RN. XXX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019.
6. **Mello, B. S.** ; Batista, F. K. ; Rodrigues, B. C. G. ; Sarti, Arnaldo . Tratamento Biológico de Subproduto Gerado na Produção de Proteína Concentrada de Soja (melaço de soja) em Reator Compartimentado Anaeróbio/Aeróbio (RCCA). In: XXX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL (ABES 2019), 2019, Natal - RN. XXX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES 2019), 2019.

Dedico este trabalho ao meu companheiro de aventuras, que há dez anos escolhi para minha vida. Gabriel, juntos somos os melhores de nós mesmos.

AGRADECIMENTOS

Ao Gabriel, que incrivelmente se tornou meu marido durante essa jornada, por sempre estar ao meu lado e me apoiar em todas as decisões, por mais malucas que possam parecer.

Aos meus pais Eduardo e Glauciane pela educação, honestidade e respeito que me ensinaram ao longo da minha vida, mas principalmente por entender que a vida é cheia de escolhas, e devemos escolher o que nos deixa feliz.

Ao meu irmão Filipe, por ser meu grande amigo desde sempre, a quem eu posso recorrer para reclamar da vida, discutir e brigar sem nenhum receio.

Aos meus sogros Edna e Marcos, por me abrigarem em sua casa e em sua família, por todo suporte, entendimento e colaboração.

Ao meu orientador prof. Arnaldo, que está me ensinando muito mais do que eu poderia imaginar, que não mede esforços para fazer as coisas acontecerem, que além de ser um excelente professor, é companheiro, incentivador e amigo.

Aos meus amigos de laboratório:

Brenda, meu grande grupo de pesquisa, que sem o apoio, conselhos e ajuda, com certeza, eu não iria conseguir terminar este trabalho.

Guilherme, um grande amigo, que sempre me escutou, ajudou e deu dicas valiosas, em qualquer assunto.

Amanda, por sempre me escutar, me animar, e me guiar nesse mundo da pós graduação.

Aos colegas que passaram por minha vida durante esses dois anos de muita aprendizagem, que contribuíram de forma significante, como o Felipe, o IC mais esquecido, porém prestativo, a prof. Kelly pela paciência em ajudar com as análises no HPLC, Luana por todo material que me passou, prof. Maria Angélica e prof. Lorena por me permitirem acompanhar as suas aulas, Gabriel por me emprestar tantas coisas do laboratório da engenharia.

Ao Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da Universidade de São Paulo (USP – São Carlos) e ao Departamento de Engenharia Rural da Universidade Estadual Paulista (UNESP – Jaboticabal) por me ajudarem com as análises de cromatografia.

Ao Instituto de Pesquisas em Bioenergia (IPBEN).

Ao Instituto de Química, UNESP.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro durante o desenvolvimento da pesquisa.

“Toda transformação no mundo começa pela transformação das consciências.”

RESUMO

A soja é o maior produto de exportação do Brasil. Dentre os diversos produtos e subprodutos da cadeia da soja, o melaço de soja, obtido como subproduto da produção de proteína concentrada de soja, ainda não possui um processo consolidado de reaproveitamento e disposição final. Neste estudo, o objetivo principal foi avaliar o potencial do tratamento biológico do melaço de soja a partir da digestão em um reator compartimentado anaeróbio/aeróbio (RCAA) e a produção de biogás para aproveitamento energético. Para esta finalidade foi utilizado reator compartimentado composto de três câmaras anaeróbias e uma câmara aeróbia, sendo esta última para o polimento final do tratamento. O trabalho foi dividido em 2 etapas, nas quais foram testadas diferentes cargas orgânicas volumétricas (0,3 até 3,9 kgDQO m⁻³ d⁻¹), cada etapa dividida em fases nas quais variou-se o tempo de detenção hidráulica (48 e 36 horas) e concentração de matéria orgânica (800 mgO₂ L⁻¹ a 6000 mgO₂ L⁻¹). Na etapa I avaliou-se o desempenho do RCAA sem a recirculação do efluente tratado e os resultados obtidos mostram que o reator possui elevada capacidade de tratamento do melaço, com elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica, acima de 90%. A concentração de matéria orgânica do efluente final variou entre 34,4 ± 33,1 mgO₂ L⁻¹, para a fase 1, até 763,8 ± 707,9 mgO₂ L⁻¹, para a fase 6. Já na etapa II, foi aplicada a recirculação do efluente tratado anteriormente à entrada da segunda câmara do reator, a fim de avaliar o comportamento do sistema sem utilização de um meio alcalinizante no meio de alimentação. Resultados satisfatórios foram obtidos, com eficiências médias de remoção de 74,2% para a fase 1 até o máximo de 92,2% na fase 3. A produção de biogás foi calculada teoricamente, no qual a concentração de metano média foi acima de 80%. A utilização desse tipo de reator mostra-se eficaz para a solução de um problema para destinação efetiva e sustentável do melaço de soja.

Palavras chave: Reator compartimentado anaeróbio/ aeróbio; Melaço de soja; processos combinados anaeróbio e aeróbio; separação de fases; biogás.

ABSTRACT

Brazil soybean production generates a great number of by-products without an effective commercial value or sustainable destination. In this context, the main objective of this work was to evaluate the potential use of an anaerobic/aerobic baffled reactor (AABR) with an aerobic chamber (AC) in the biogas generation and treatment of soybean molasses which is a by-product derived from concentrated soybean protein processing industry. The entire bench scale AABR reactor consisted of three anaerobic chambers, one aerobic chamber and one settling tank. The reactor was fed with soybean molasses as substrate (103 days) for several operating conditions ($0.43 \text{ kgCOD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ at $3.86 \text{ kgCOD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) in which the substrate concentration was gradually increased (800 to $6,000 \text{ mg COD L}^{-1}$) and the hydraulic detention time (TDH) was maintained at 48 h and 36 h. The anaerobic system showed an excellent average efficiency in COD removal (total and filtered) as high as 91%. The mean concentration of $\text{COD}_{\text{Total}}$ and $\text{COD}_{\text{Filtered}}$ in effluent varied between 34.4 mg L^{-1} to 763.8 mg L^{-1} and 29.1 mg L^{-1} to 540.3 mg L^{-1} , respectively, after the aerobic chamber (phases 1 to 6). Considering the entire system (anaerobic + aerobic), the average value of COD removal efficiency was as high as 95.4%. No accumulation of volatile fatty acids (VFA) was found, as the VFA concentration remained between 30.6 and $226.4 \text{ mgHac L}^{-1}$ in the final effluent. The results show that AABR has great potential for a sustainable destination of soybean molasses.

Keywords: Anaerobic/Aerobic baffled reactor; Soybean molasses; combined anaerobic–aerobic process; phase separation; biogas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Destino da soja brasileira (em milhões de toneladas).....	18
Figura 2. Fluxograma simplificado da produção dos principais produtos (amarelo) e subprodutos (verde) da soja.....	20
Figura 3. Balanço de massa simplificado do processo de produção de melaço de soja.....	22
Figura 4. Esquema do aparato experimental do RCA desenvolvido originalmente.....	29
Figura 5. Reator compartimento anaeróbio em sua configuração adaptada.....	29
Figura 6. Representação esquemática do aparato experimental.....	43
Figura 7. Vista geral do RCAA em funcionamento.....	44
Figura 8. Representação esquemática (a) e foto (b) do medidor de biogás em tubo de vidro em "U" conectado a placa Arduino.....	46
Figura 9. Carga orgânica volumétrica (COV) aplicada e eficiência de remoção de DQO_T do RCAA durante as fases de operação.....	54
Figura 10. Valores médios de DQO_T obtidos durante as 6 fases de operação.....	57
Figura 11. Variação temporal da concentração de SST e SSV no afluente e efluente final durante as fases da etapa I.....	58
Figura 12. Valores de AB do afluente e efluente final em todas as fases durante a etapa I.....	62
Figura 13. Valores médios de AB do afluente e efluente das câmaras durante as fases de operação da etapa I.....	63
Figura 14. Valores de AVT do afluente e efluente final nas fases de operação da etapa I.....	64
Figura 15. Valores médios de AVT do afluente e efluente das câmaras durante as fases de operação da etapa I.....	65
Figura 16. Perfis de ácidos orgânicos no afluente e do efluente das câmaras C1 e C2 durante as fases 1 (a), 3 (b), 4 (c) e 5(d) da etapa I do experimento.....	68
Figura 17. Valores diários de eficiência de remoção obtidos durante a fase 6 da etapa I para o RCAA.....	70
Figura 18. Carga orgânica volumétrica (COV) aplicada e eficiência de remoção de DQO_T do RCAA durante as fases de operação da etapa II.....	73
Figura 19. Valores médios de DQO_T obtidos para as câmaras do reator durante as 7 fases de operação da etapa II.....	77
Figura 20. Variação temporal da concentração de SST e SSV no afluente e efluente final durante as 7 fases da etapa II.....	78
Figura 21. Valores de AB do afluente e efluente final em todas as fases durante o período de operação da etapa II.....	81
Figura 22. Valores médios de AB do afluente e efluentes de câmaras durante as fases de operação da etapa II.....	82
Figura 23. Valores de AVT do afluente e efluente final em todas as fases durante o período de operação da etapa II.....	83
Figura 24. Valores médios de AVT do afluente e efluentes de câmaras durante as fases de operação durante a etapa II.....	84
Figura 25. Perfis de ácidos orgânicos no afluente e dos efluentes das câmaras do reator durante as fases 2 (a), 3 (b), 4 (c), 5 (d), 6 (e) e 7 (f) da etapa II do experimento.....	86
Figura 26. Curvas DTR para os ensaios com biomassa de 48h (a) e 36h (d), sem biomassa de 48h (b) e 36 h (e) e com reciclo de 48h (c) e 36 h (f).....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtos de interesse comercial obtido experimentalmente a partir do melão de soja.	25
Tabela 2. Comparativo das principais características dos sistemas anaeróbio e aeróbios.....	27
Tabela 3. Vantagens associadas ao RCA quanto à construção, biomassa e operação.....	30
Tabela 4. Tratamento de efluentes de baixa e média carga orgânica em reatores compartimentados anaeróbios.	32
Tabela 5. Tratamento de efluentes de alta carga orgânica em reatores compartimentados anaeróbios.....	34
Tabela 6. Reatores integrados com e sem separação física entre as fases anaeróbia e aeróbia.	38
Tabela 7 - Principais características do melão de soja.....	42
Tabela 8. Condições operacionais aplicadas ao RCAA durante a etapa I.	47
Tabela 9. Condições operacionais aplicadas ao RCAA durante a etapa II.....	48
Tabela 10. Valores médios das vazões de alimentação, recirculação e total relativo aos TDHs médios aplicados durante a etapa II.....	49
Tabela 11. Parâmetros analisados, seus respectivos métodos, frequência e bibliografia utilizada.	50
Tabela 12. Valores médios e desvio padrão do afluente e efluente durante a etapa I.	53
Tabela 13. Valores médios de eficiência de remoção de DQO_T e DQO_F para os sistemas anaeróbio, aeróbio e completo para a etapa I.	55
Tabela 14. Valores médios de eficiência de remoção de DQO_T e DQO_F de cada câmara anaeróbia durante a etapa I.	56
Tabela 15. Valores médios e desvio padrão da concentração de SST e SSV para o efluente das câmaras anaeróbias durante as fases da etapa I.	58
Tabela 16. Valores médios e desvio padrão de OD para a câmara aeróbia em todas as fases na etapa I.	60
Tabela 17. Valores médios do pH do afluente e efluente de cada câmara durante todas as fases da etapa I.....	60
Tabela 18. Caracterização e quantificação dos ácidos voláteis totais presentes no afluente (A) e efluentes das C1 e C2 durante a etapa I.	67
Tabela 19. Valores diários de concentração de ácidos voláteis para a fase 6 da etapa I.	70
Tabela 20. Valores médios e desvio padrão dos principais parâmetros analisados para o afluente e efluente durante a etapa II.....	72
Tabela 21. Valores médios de eficiência de remoção de DQO_T e DQO_F para os sistemas anaeróbio, aeróbio e completo obtidos na etapa II.	74
Tabela 22. Valores médios de eficiência de remoção de DQO_T e DQO_F de cada câmara anaeróbia durante a etapa II.....	76
Tabela 23. Valores médios e desvio padrão da concentração de SST e SSV para o afluente das câmaras anaeróbios para a etapa II.	79
Tabela 24. Valores médios e desvio padrão de OD para a câmara aeróbia nas 7 fases da etapa II.	79
Tabela 25. Valores médios do pH do afluente e efluentes de cada câmara durante todas as fases da etapa II.	80
Tabela 26. Cálculo teórico da produção de biogás durante as fases de operação (etapa I e II).	88
Tabela 27 - Resumo dos dados obtidos a partir dos ensaios hidrodinâmicos.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABR – *Anaerobic baffled reactor*
- AB – Alcalinidade a bicarbonato
- AD – Alta dispersão
- AVT – Ácidos voláteis totais
- BD – Baixa dispersão
- C1 – Câmara 1
- C2 – Câmara 2
- C3 – Câmara 3
- C4 – Câmara aeróbia
- CSTR – Reator de mistura perfeita
- DQO – Demanda química de oxigênio
- DQO_T – Demanda química de oxigênio total
- DQO_F – Demanda química de oxigênio filtrada
- DBO – Demanda bioquímica de oxigênio
- Dp – Desvio padrão
- DTR – Distribuição do tempo de residência
- ETOH – Etanol
- ETE – Estação de tratamento de esgoto
- HAc – Ácido acético
- HBu – Ácido Butírico
- HVa – Ácido Valérico
- HFo – Ácido fórmico
- HLa – Ácido láctico
- HPo – Ácido propiônico
- M – Média
- TDH – Tempo de detenção hidráulica
- COV – Carga orgânica volumétrica
- θ_c – Tempo de retenção celular
- NH₄⁺ - N – Nitrogênio amoniacal
- NT – Nitrogênio total
- OD – Oxigênio dissolvido
- UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Bed*
- RCAA – Reator compartimentado anaeróbio/ aeróbio

ST – Sólidos totais

SV – Sólidos voláteis

SF – Sólidos fixos

SST – Sólidos em suspensão totais

SSV – Sólidos em suspensão voláteis

SSF – Sólidos em suspensão fixos

LISTA DE SÍMBOLOS

CH_4 – Metano

CO_2 – Gás carbônico

H_2 – Gás Hidrogênio

N_2 – Gás Nitrogênio

O_2 – Oxigênio

ψ – Índice de curto-circuito

τ – Tempo de detenção hidráulica médio

θ_h – tempo de detenção hidráulica real

V_d – Fração de zonas mortas

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Processamento da soja	18
2.2. Melaço de soja	21
2.3. Tratamentos Biológicos	24
2.3.1. <i>Reatores anaeróbios de alta taxa</i>	27
2.3.2. <i>Tratamento combinado anaeróbio + aeróbio</i>	35
2.3.3. <i>Reator compartimentado anaeróbio/ aeróbio</i>	39
3. OBJETIVOS.....	41
3.1. Objetivo geral	41
3.2. Objetivos específicos	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Substrato (melaço de soja)	42
4.2. Aparato experimental	43
4.3. Inóculo	46
4.4. Operação do Reator Compartimentado anaeróbio/aeróbio	47
4.4.1. <i>Etapa I: RCAA sem reciclo do efluente final</i>	47
4.4.2. <i>Etapa II: RCAA com reciclo do efluente final</i>	48
4.5. Métodos analíticos	49
4.6. Estudos hidrodinâmicos	50
4.7. Estimativa da produção de biogás	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. Etapa I: RCAA sem reciclo do efluente final	53
5.1.1. <i>Desempenho e monitoramento do RCAA sem reciclo</i>	53
5.1.2. <i>Fase 6</i>	69
5.2. Etapa II: RCAA com reciclo do efluente final	71
5.2.1. <i>Desempenho e monitoramento do RCAA com reciclo</i>	71
5.4. Potencial de produção de metano e composição do biogás	87
5.5. Estudo hidrodinâmico	89
6. CONCLUSÕES.....	93
7. RECOMENDAÇÕES	95
8. REFERÊNCIAS	96
APÊNDICE – Metodologia e Roteiro de cálculos empregados para a determinação do parâmetros hidráulicos do reator.	108

1. INTRODUÇÃO

A soja é uma das culturas de maior importância econômica no Brasil e no mundo. Durante a safra 2018/2019, o Brasil ocupou o posto de segundo maior produtor do grão no mundo, com uma produção em torno de 122,2 milhões de toneladas. Do total a ser colhido, aproximadamente 44 milhões de toneladas do grão são destinadas para o consumo interno, sendo 17 milhões de toneladas direcionadas para produção de farelo de soja (Companhia..., 2020).

A cadeia produtiva da soja (plantação, produção e comercialização) está vinculada à geração de diversos produtos de alto valor agregado tais como óleos vegetais, margarinas, extratos proteicos, embutidos, rações animais, tofu, proteína (texturizada, concentrada, isolada), biodiesel, entre outros. Além disso, pode ser utilizada como matéria-prima em diferentes setores industriais, como de cosméticos, plásticos, veterinária, farmacêutica, química, vernizes e tintas.

Apesar de possuir um elevado valor comercial e grande importância socioeconômica, o processamento da soja está vinculado à geração de uma gama de subprodutos e resíduos que não possuem, até o momento, destinação adequada ou efetivo valor comercial. Dentre eles, destaca-se o melaço de soja, subproduto da concentração de proteínas do farelo de soja. Estudos apontam sua utilização como matéria-prima para ração animal, como substrato em processos fermentativos e até mesmo como combustível de caldeira industrial (LOMAN; JU, 2016).

Devido principalmente à composição deste subproduto, o processo de fermentação já foi estudado por diversos pesquisadores para a conversão dos carboidratos presentes no melaço de soja a bioprodutos tais como ácido lático (MONTELONGO; CHASSY; MCCORD, 1993) ácido málico e polimálico (CHENG et al., 2017), lipase (DE MORAIS et al., 2016); sorolipídios (SOLAIMAN et al., 2004), goma xantana (SILVA, 2010), entre outros. Além disso, a produção de biocombustíveis como o etanol (LETTI et al., 2012) e butanol (QURESHI; LOLAS; BLASCHEK, 2001) também foram pesquisadas.

Como opção alternativa e sustentável, a produção de biogás por meio da digestão anaeróbia, tornou-se atraente uma vez que recentemente se verificou o potencial energético do melaço de soja (CITELLI et al., 2017; RODRIGUES; ARAUJO; SARTI, 2018). Esse subproduto agroindustrial, além de possuir alta concentração de açúcares, contém nitrogênio, e outros macros e micronutrientes como o potássio, fósforo, magnésio, essenciais para a digestão anaeróbia por microrganismos.

O processo de digestão anaeróbia esteve, por muitos anos, restrito ao tratamento de lodo de esgoto. Entretanto, com avanços na compreensão da microbiologia envolvida no processo, do controle e operação do mesmo, juntamente com o avanço das configurações dos reatores, o

processo anaeróbio passou a ser aplicado no tratamento de diversos efluentes industriais de alta carga orgânica, tais como efluentes de indústrias alimentícias (leveduras, farinha de trigo, cervejarias), farmacêuticas, suinocultura, avicultura, entre outros (SPEECE, 1983; BALOCH, 2011). Inclusive, com a crescente procura de fontes energéticas renováveis, o processo de digestão anaeróbia tem sido amplamente aplicado para conversão de resíduos orgânicos provindos de diversas fontes e prontamente biodegradáveis em biogás. Tal combustível pode ser utilizado para operar turbinas a gás combinadas com geradores elétricos, substituir parte do combustível usado na agroindústria, no aquecimento de boilers para gerar vapor, como fonte de energia, gerando calor e eletricidade, entre outros processos (ACHINAS; ACHINAS; EUVERINK, 2017).

Sistemas combinados que empregam reatores anaeróbios seguido por reatores aeróbios estão sendo cada vez mais utilizados no tratamento de efluentes municipais e industriais (CHAN et al., 2009). Segundo Vera et al. (1999), processos anaeróbios-aeróbios podem reduzir em até oito vezes os custos de operação quando comparados com tratamento aeróbio somente, enquanto simultaneamente resultam em alta eficiência de remoção de matéria orgânica e reduzida geração de lodo aliada a produção de bioenergia.

O reator compartimentado anaeróbio (*Anaerobic baffled reactor – ABR*), ou simplesmente RCA, foi desenvolvido por McCarty e colaboradores na Universidade Stanford em 1981 (BACHMANN; BEARD; MCCARTY, 1985). O RCA é considerado um promissor reator de alta taxa, que nos últimos anos, suas inúmeras vantagens têm se destacado, como por exemplo, sua resistência a choques orgânicos e hidráulicos, além da capacidade de separação das fases do processo anaeróbio. Entretanto, ainda não é possível encontrar muitos exemplos em grande escala em funcionamento (REYNAUD; BUCKLEY, 2016).

Devido a poucos estudos publicados até o momento relatarem a utilização de melaço de soja para produzir biogás, o presente trabalho se propôs a avaliar o desempenho e o potencial da bioconversão do melaço de soja em metano por meio da digestão anaeróbia em um reator compartimentado anaeróbio/aeróbio. Nesse sentido, conhecendo-se as vantagens de se utilizar sistemas combinados (anaeróbio + aeróbio), em conjunto com as vantagens que um reator compartimentado, foi avaliado a possibilidade de se obter elevada eficiência de remoção de matéria orgânica, juntamente com produção de um efluente adequado a Legislação vigente.

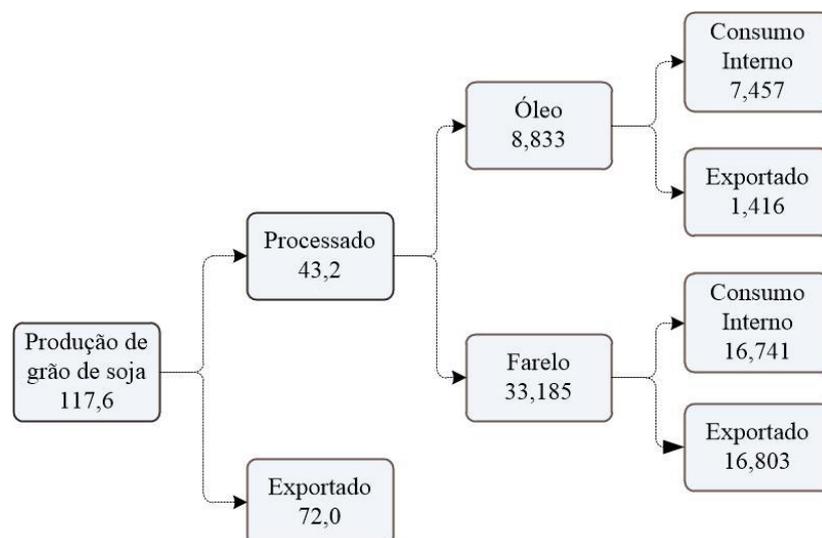
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processamento da soja

A soja (*Glycine max* (L.) Merr) pertence à classe das dicotiledôneas e família Fabaceae (leguminosa) sendo originária do leste da Ásia. Devido a sua versatilidade, juntamente com mutações genéticas e com o avanço da biotecnologia e engenharia genética, adquiriu a capacidade de crescer em diferentes climas e tipos de solos, sendo que sua produção e se expande ao redor do mundo (SPEHAR, 1995). É um grão com grande diversidade genética e morfológica, além de uma composição química única, rico em proteínas e lipídios, com aproximadamente 40 - 41 % de proteínas, 8 – 24 % de lipídios (óleo), 26 – 35 % de carboidratos (celulose, hemicelulose e pectinas), e 5 % de cinzas em base seca (MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014).

O Brasil ocupa o posto de segundo maior produtor e maior exportador de soja no mundo. Durante a safra 2018/2019 foram colhidas 122,2 milhões de toneladas do grão, ocupando uma área plantada de 64,17 milhões de hectares, que se espalham por quase todos os Estados brasileiros, com destaque aos Estados de Mato Grosso, Paraná, Rio Grande do Sul e Goiás. Segundo dados do Brasil (2020), a exportação do grão em seu estado bruto (35% do total exportado), principalmente para a Ásia, e em especial a China, gera uma receita de aproximadamente 32 bilhões de dólares, enquanto a exportação de óleo e farelo geram 1 e 6 bilhões de dólares, respectivamente. Na Figura 1 estão apresentados os dados referentes à safra com relação à produção nacional e o destino desse importante agronegócio brasileiro.

Figura 1. Destino da soja brasileira (em milhões de toneladas).



Fonte: Associação..., 2020.

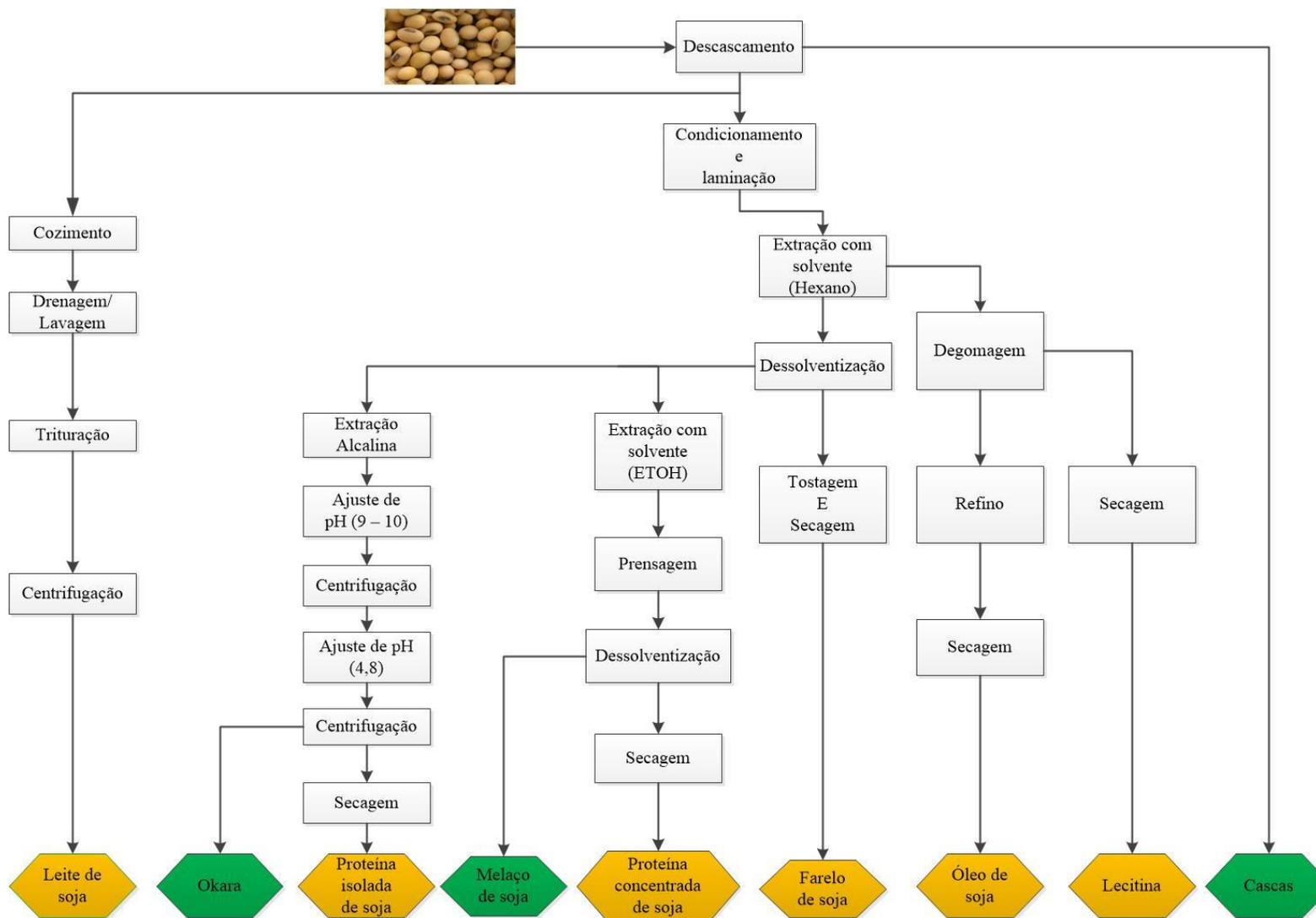
O processamento da soja até a obtenção do óleo e outros produtos de interesse comercial envolve diferentes operações unitárias divididas entre etapas principais e sub-etapas. Na Figura 2 está apresentado o fluxograma simplificado geral do processamento do grão e os principais produtos e subprodutos gerados. De forma geral, o processamento se inicia com a preparação do grão, no qual processos de limpeza, que envolvem a remoção de impurezas através da utilização de peneiras, secagem dos grãos para a redução da umidade (em torno de 10% em base seca) e descascamento dos grãos são realizados sequencialmente (MANDARINO; ROESSING, 2001).

A etapa de descascamento dos grãos gera como principal resíduo as cascas, que representam de 5 – 10% de todo o grão, sendo que para cada tonelada processada, são produzidos 50 kg da casca de soja. Elas contêm principalmente polissacarídeos, além de uma relativamente baixa concentração de lignina (1 - 4%) quando comparado aos outros resíduos agroindustriais (palha da cana de açúcar e do milho). Em termos comerciais, são vendidas em sua forma bruta ou peletizada, como complemento nutricional na alimentação animal (MIELENZ; BARDSLEY; WYMAN, 2009).

Com relação à produção de óleo e seus derivados, os grãos descascados são condicionados e aquecidos até uma temperatura entre 55° e 60°C. Posteriormente, sofrem os processos de laminação, trituração e cozimento, aplicados para aumentar a superfície de contato do grão para que, em seguida, seja realizada a remoção do óleo bruto por meio da extração (ERICKSON, 1995a). Atualmente, nos processos mais modernos, os grãos já preparados são introduzidos diretamente nos extratores e o óleo é extraído diretamente com o solvente químico orgânico - em geral hexano. A micela, mistura de solvente e óleo, é separada por evaporação do farelo desengordurado resultante da extração, que será utilizado posteriormente na extração de proteínas (WOERFEL, 1995; MACHADO, 1999). Inclusive, tal etapa é necessária para recuperação do solvente, portanto, a torta de sólidos segue para dessolventização e a micela para a destilação (TOMAZIN JUNIOR, 2008).

O óleo bruto é direcionado para a etapa de refino, cuja principais operações são degomagem, neutralização, clarificação e desodorização, as quais possui como objetivo a remoção de substâncias indesejáveis que podem afetar o sabor, odor e cor do óleo (WOERFEL, 1995).

Figura 2. Fluxograma simplificado da produção dos principais produtos (amarelo) e subprodutos (verde) da soja.



Fonte: Adaptado de Loman & Ju (2016).

A lecitina pode ser produzida a partir do processo de degomagem do óleo bruto, após sua secagem até ser atingido 1% de umidade. Se trata de um produto rico em fosfolipídios e glicolipídios, que pode ser encontrada em forma seca ou líquida, sendo largamente utilizada na indústria alimentícia, principalmente como emulsificante lipofílico, estabilizante e espessante em vários produtos tais como margarinas, biscoitos, rações, tintas, entre outros (ERICKSON, 1995b).

A farinha desengordurada é direcionada para os processos de obtenção das proteínas texturizada, concentrada e isolada, que variam conforme o método de separação empregado. Durante o processo de produção de proteína isolada e concentrada, são produzidos como subprodutos a *okara* e melão de soja, respectivamente (LOMAN; JU, 2016). O processo de extração varia conforme o tipo de solvente utilizado, no qual, o melão de soja é um subproduto proveniente somente da extração com etanol (solvente), enquanto a *okara* é proveniente da extração alcalina, em geral para a obtenção de tofu. A proteína texturizada é resultante de uma extrusão termoplástica, e a extração da proteína concentrada e isolada é geralmente realizada pela adição de ácidos (MACHADO, 1999).

Outro produto obtido a partir da farinha desengordurada é o farelo de soja, gerado a partir do processo de secagem da farinha, cuja principal utilização é como principal fonte de proteína na suplementação animal (WITTE, 1995).

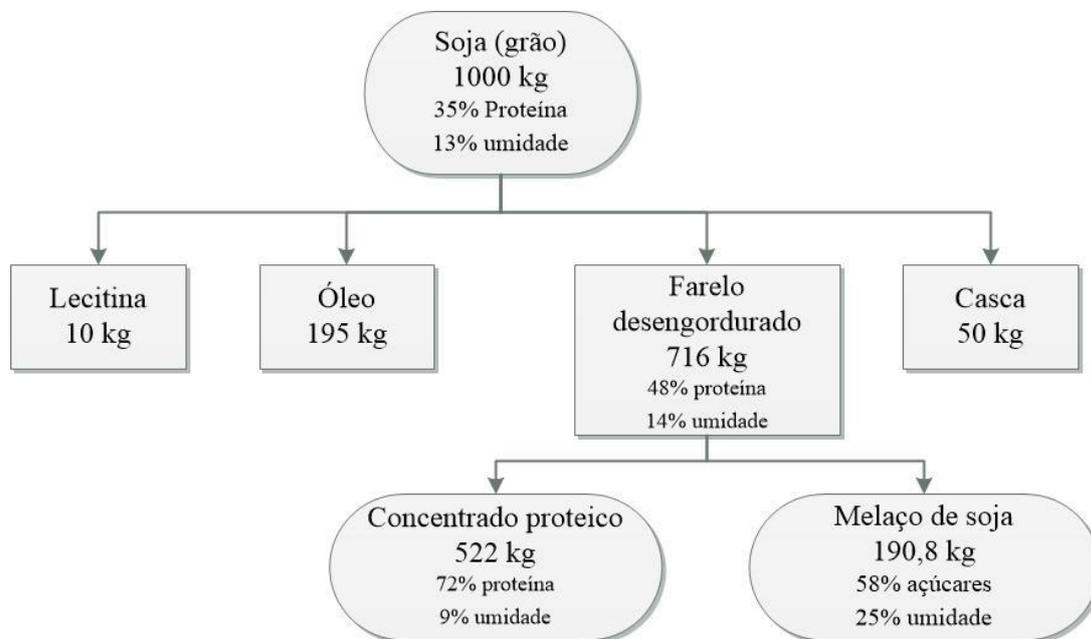
2.2. Melão de soja

A obtenção do concentrado proteico de soja pela extração alcoólica dos açúcares a partir do farelo de soja desengordurado resulta em um xarope marrom escuro rico em carboidratos, o melão de soja (YANG; EL ENSHASY; THONGCHUL, 2013). De forma simplificada, o processo consiste na dissolução do farelo desengordurado em uma solução hidroalcoólica (60% etanol + 40% água) (LUSAS; RHEE, 1995). Durante a extração são separadas duas frações, sendo uma composta por um concentrado alcoólico insolúvel com 66-70% de concentração de proteína enquanto a fração líquida contém principalmente açúcares. A fração líquida é então destilada para a recuperação da solução de etanol, restando o melão de soja, que é o único subproduto do processo de extração de proteína. Após a secagem, o concentrado alcoólico é comercializado na forma de proteína concentrada em pó (MACHADO, 1999).

Segundo Siqueira (2007), para cada tonelada de soja processada obtém-se 716 kg de farelo, sendo este utilizado para a obtenção de concentrados proteicos, e assim, gerando 190 kg de melão de soja (Figura 3). Tal subproduto se enquadra como um importante exemplo de

subproduto da indústria processadora de soja devido a sua elevada produção. Além de não possuir alto valor agregado, não há tratamento adequado, e consolidado, para sua disposição final, sendo, atualmente, destinado à queima em caldeiras nas indústrias processadoras.

Figura 3. Balanço de massa simplificado do processo de produção de melação de soja.



Fonte: Adaptado de Siqueira (2007).

Com relação a sua composição, cerca de 60% do total dos sólidos solúveis encontrados no melação são carboidratos, que incluem açúcares digeríveis como a sacarose, glicose, frutose, dextrose, lactose e galactose, além de açúcares não digeríveis como a rafinose, estaquiase e verbascose (QURESHI; LOLAS; BLASCHEK, 2001). Juntamente com a elevada concentração de carboidratos, o melação contém nitrogênio orgânico, na forma de proteína residual, lipídeos, flavonoides e outros macro e micro- nutrientes que favorecem o crescimento de microrganismos e síntese de bioprodutos (OBENDORF; KOSINA, 2008).

Além de ser destinado a queima em caldeiras, o melação de soja também é utilizado como ingrediente calórico para indústria de ração animal. Porém, sua utilização é limitada como suplemento energético devido em grande parte pela presença de tri e tetrassacarídeos como a rafinose e estaquiase, respectivamente, juntamente com a alta concentração de açúcares (SNYDER; KWON, 1987). Esses açúcares são digeridos pobremente por animais devido à incapacidade de sintetizar as α - galactosidasas, além de outros problemas que podem resultar em flatulência, náuseas, desconforto abdominal e diarreia, restringindo o seu uso na alimentação animal (SILVA, 2010).

Diversos pesquisadores estudaram o potencial do melão de soja como matéria prima para obtenção de bioprodutos ou produtos químicos industriais que incluem: síntese de ácido láctico com *Lactobacillus salivarius* (MONTELONGO; CHASSY; MCCORD, 1993), síntese de soforolipídico com *Candida bombicola* (SOLAIMAN et al., 2004), fermentação para a produção de ácido acético a partir de uma cultura mista de bactérias (MIRANDA, 2017), ácido propiônico por meio de ensaios fermentativos em batelada utilizando a bactéria facultativa *P. acidipropionici* (YANG et al., 2018). Um estudo conduzido por Camilo (2016) analisou o potencial uso do melão como fonte de carbono em cultivos para a produção de polihidroxialcanoatos (PHA), um biopolímero. O autor avaliou quatorze linhagens bacterianas, sendo que três foram isoladas de lodo de esgoto. Tais microrganismos foram capazes de utilizar a sacarose disponível no melão, e gerar como material de reserva celular o PHA.

Além da produção de bioprodutos, estudos analisaram o potencial de produção de biocombustíveis. Qureshi et al. (2001) e Dong (2014) estudaram a produção de butanol por meio da fermentação por bactérias do gênero *Clostridium*. O maior rendimento do estudo conduzido por Qureshi et al. (2001) foi de $10,7 \text{ g L}^{-1}$ de butanol, com uma concentração aplicada de 80 g L^{-1} de melão de soja. Os autores concluíram que elevada concentração de melão resultou em menores rendimentos, devido principalmente a presença excessiva de sais minerais e outros componentes inibitórios ao crescimento bacteriano.

No Brasil, Romão et al. (2012) e Letti et al. (2012) avaliaram a utilização do melão de soja na produção de etanol, por meio da fermentação alcoólica pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* e *Zymomonas mobilis*, respectivamente, em escala de laboratório. Entretanto, foram obtidos baixos rendimentos de produção devido a levedura não conseguir hidrolisar por completo os oligossacarídeos (rafinose e estaquiose) presente no melão.

Igualmente, Siqueira et al. (2008) ampliou o processo de fermentação do melão para escala industrial, obtendo $162,7 \text{ L}$ de etanol absoluto por tonelada de melão seco. Porém, foi necessário um pré-tratamento do melão, além da aplicação antibióticos para o controle da contaminação do fermento e dispersante para controle de espuma, tornando o processo dispendioso e ainda mais complexo.

Recentemente, Rodrigues (2019) avaliou o potencial do melão de soja como substrato para digestão anaeróbia em um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Bed*) em escala de bancada (12 L). A autora utilizou o melão diluído em diferentes concentrações de matéria orgânica em termos de carga orgânica volumétrica aplicada com valores entre $0,28$ a $7,82 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, e relatou uma produção superior a 20 L d^{-1} de biogás rico em metano.

A Tabela 1 apresenta, de forma resumida, diversos estudos conduzidos por pesquisadores com relação a utilização do melaço de soja como matéria prima principal, ou co-substrato, para produção de produtos de interesse comercial.

2.3.Tratamentos Biológicos

Os processos biológicos de degradação da matéria orgânica, que incluem carboidratos, proteínas, lipídios, ocorrem por meio de microrganismos diversos, principalmente bactérias, na presença ou não de oxigênio (O₂) livre (METCALF; EDDY, 2003).

A digestão anaeróbia consiste em um processo biológico natural promovido a partir da atividade sintrófica de diversas populações de microrganismos na ausência de O₂ (MOSEY, 1983). Os microrganismos oxidam, e convertem, a matéria orgânica carbonácea em produtos finais simples como o metano (CH₄), gás carbônico (CO₂), gás sulfídrico (H₂S), nitrogênio (N₂), amônia (NH₃), água e biomassa adicional (SPEECE, 1996).

Resumidamente, a biodigestão anaeróbia ocorre em três etapas básicas, de acordo com as transformações bioquímicas às quais os compostos orgânicos são submetidos: hidrólise, acidogênese e metanogênese.

A hidrólise é a primeira etapa do processo, que consiste na conversão do material particulado a compostos solúveis, que serão, posteriormente, hidrolisados a monômeros simples. A conversão é efetuada por enzimas excretadas por bactérias fermentativas, portanto, carboidratos são convertidos a açúcares solúveis, proteínas se degradam para formar aminoácidos e lipídeos são convertidos a ácidos graxos. Em sequência ocorre a acidogênese, que é efetuada por bactérias anaeróbias restritas e resulta na produção de substâncias intermediárias, tais como ácidos graxos voláteis, álcoois, gás carbônico e hidrogênio. Os componentes mais importantes da decomposição biológica da matéria orgânica são os ácidos voláteis de cadeia curta, tais como ácido fórmico, acético, propiônico, butírico, e, em menor quantidade, ácido valérico e isovalérico (METCALF; EDDY, 2003; CHERNICHARO, 2015).

A acidogênese pode ser seguida pela acetogênese, que consiste na conversão dos produtos intermediários produzidos na etapa anterior em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. A etapa limitante do processo anaeróbio, na grande maioria dos casos, é a metanogênese, no qual metano é produzido pelas arqueias metanogênicas acetotróficas e hidrogenotróficas, a partir dos produtos da acetogênese, reduzindo o acetato e o gás carbônico, pelo hidrogênio, a metano, respectivamente (METCALF; EDDY, 2003).

Tabela 1. Produtos de interesse comercial obtido experimentalmente a partir do melaço de soja.

Produto	Processo utilizado	Microrganismo	Referência
Ácido láctico	Fermentação	<i>Lactobacillus salivarius</i>	Montelongo; Chassy; Mccord, (1993)
Ácido málico	Fermentação em batelada via ácido polimálico	<i>Aureobasidium pullulans</i> ZX-10	Cheng et al., (2017)
Ácido propiônico	Fermentação em batelada sequencial	<i>Propionibacterium acidipropionici</i>	Yang et al., (2018)
Butanol	Fermentação	<i>Clostridium beijerinckii</i> BA101	Qureshi; Lolas; Blaschek, (2001)
Butanol	Fermentação	<i>C. acetobutylicum</i> ATCC 55025	Dong (2014)
Etanol	Hidrólise ácida seguida de fermentação submersa	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Romão et al., (2012)
Etanol	Fermentação em batelada	<i>Zymomonas mobilis</i>	Letti et al., (2012)
Etanol	Fermentação em escala de laboratório, piloto e industrial	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Siqueira et al., (2008)
Etanol	Fermentação em escala de laboratório	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Machado (1999)
Fermentado acético	Fermentação alcoólica	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Miranda (2017)
Lipase	Fermentação submersa (melaço como meio de cultura)	<i>Candida rugosa</i> <i>e Geotrichum candidum</i>	De Moraes et al., (2016)
Polihidroxialcanoato	Biossíntese (melaço como fonte de carbono)	<i>Pseudomonas corrugata</i>	Solaiman et al., (2006)
Soporolipídeos	Fermentação (melaço como co-substrato)	<i>Candida bombicola</i>	Solaiman et al., (2004)
Biogás	Digestão anaeróbia	Cultura mista	Rodrigues (2019)

Fonte: Autora, 2019.

As etapas de hidrólise, acidogênese e acetogênese envolvem bactérias anaeróbias obrigatórias, ou estritas, e facultativas, cujo metabolismo funciona na ausência de O₂, mas caso esteja presente, não há inibição (MCCARTY; SMITH, 1986). Em relação às arqueias metanogênicas, a presença de O₂ é inibitória ao crescimento, sendo microrganismos estritamente anaeróbios. Os principais grupos de arqueias metanogênicas incluem os microrganismos hidrogenotróficos *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus*, *Methanospirillum*, e os acetotróficos *Methanosaeta*, *Methanothrix* e *Methanosarcina* (ZINDER, 1993).

Em relação ao processo aeróbio, a estabilização da matéria orgânica ocorre na presença de O₂, que é consumido pelos microrganismos aeróbios para as reações de oxidação/redução a fim de produzir energia para o crescimento celular e manutenção das células. Devido à obrigatoriedade da presença de O₂ para que ocorra a digestão, a aeração do sistema de tratamento pode ser realizada de forma natural, por meio de transferência de massa “gás-líquido” ou artificial, por meio de aeradores ou compressores (METCALF; EDDY, 2004). As principais unidades utilizadas nos processos aeróbios para o tratamento de efluentes diversos incluem lagoas aeróbias, filtros biológicos aeróbios, lodos ativados convencional e aeração prolongada, entre outros (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2015).

Reatores anaeróbios produzem menor quantidade de lodo em relação ao aeróbio, quanto alimentados com a mesma carga orgânica (SPEECE, 1983). Entretanto, o processo aeróbio possui vantagens em comparação ao anaeróbio quando se trata das características finais do efluente gerado, que apresenta melhor qualidade e aparência, além de suportar tempos de detenção hidráulica relativamente menores, e conseqüentemente, menores áreas de implantação (GRADY, JR. et al., 2011). Porém, além de gerar maior quantidade de lodo não estabilizado, o processo aeróbio também necessita de uma operação relativamente mais sofisticada e maiores custos de implantação e operação, quando comparado ao sistema anaeróbio (CHERNICHARO, 1997).

Outras vantagens dos reatores anaeróbios em relação aos aeróbios incluem menor custo energético, em virtude de não se necessitar aeração, geração de lodo altamente estabilizado, baixo requerimento de nutrientes, resistência a altas cargas orgânicas, entre outros (MCCARTY; SMITH, 1986). Na Tabela 2 estão resumidas as principais vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios comparados aos processos aeróbios.

Tabela 2. Comparativo das principais características dos sistemas anaeróbio e aeróbios.

Característica	Aeróbio	Anaeróbio
Eficiência de remoção de matéria orgânica	Alta	Moderada a alta
Qualidade do efluente final	Excelente	Moderada a baixa
Carga orgânica volumétrica aplicada	Moderada	Alta
Produção de lodo	Alta	Baixa
Bioenergia e recuperação de nutrientes	Não	Sim
Necessidade de adição de nutrientes	Alta	Baixa
Necessidade de adição de alcalinizante	Baixa	Variável
Necessidade energética	Alta	Moderada a baixa
Sensibilidade à baixas temperaturas	Baixa	Alta
Período de partida do sistema	2 - 4 semanas	2 - 4 meses
Geração de odor	Baixa	Moderada a alta

Fonte: Chan et al., (2009); Grady, JR. et al., (2011).

2.3.1. *Reatores anaeróbios de alta taxa*

Reatores anaeróbios de alta taxa são caracterizados pela relação entre tempo de retenção celular (θ_c) e o tempo de detenção hidráulica superior (TDH) a 1, ou seja, $\theta_c/TDH \ggg 1$. Tempo de retenção celular está relacionado ao período médio de tempo em que os sólidos (lodo) permanece no reator biológico. É um parâmetro fundamental para o desempenho do processo anaeróbio, pois, quanto maior o θ_c maior a quantidade de microrganismos no reator, o que confere melhor capacidade de manter em equilíbrio as fases de produção e consumo de ácidos da digestão anaeróbia. Já o TDH corresponde a relação entre a vazão volumétrica aplicada e o volume do reator, sendo um dos principais parâmetros de projeto de reatores biológicos (METCALF; EDDY, 2003).

O desenvolvimento dos reatores de alta taxa permitiu desvincular o TDH do θ_c por meio de mecanismos de retenção da biomassa, principalmente por granulação (lodo granular), sedimentação (lodo sedimentar), imobilização em meio suporte (lodo imobilizado), entre outros (VAN LIER, 2008). Tal característica promove um maior contato entre a biomassa ativa e o líquido no reator (WEILAND; ROZZI, 1991). Como resultado, tais reatores são mais compactos, com volumes menores em comparação aos reatores de baixa taxa (que incluem tanques sépticos e fossas sépticas) enquanto mantém alto grau de estabilização do lodo e maiores eficiências de remoção de matéria orgânica (RITTMANN; MCCARTY, 2001).

Tais sistemas podem ser divididos em duas categorias no que se refere ao crescimento microbiano, seja em suspensão, no qual o lodo biológico se encontra na forma de grânulos ou flocos; e aderido, no qual o consórcio de microrganismos é retido a meios suportes fixos ou

móveis (VAN LIER, 2008). Os principais exemplos de reatores com crescimento aderido são o reator anaeróbio de manta expandida (*expanded granular sludge blanket* – EGSB), reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), reator anaeróbio de leito fluidizado (*anaerobic fluidized bed*), filtro anaeróbio (FAN) (RAJESHWARI et al., 2000). O reator UASB, e seus variantes, reator compartimentado anaeróbio (RCA), reator anaeróbio de contato e o processo anaeróbio com membranas são exemplos de reatores que apresentam o lodo biológico com crescimento suspenso (METCALF; EDDY, 2003).

O reator de manta de lodo (UASB) se apresenta como o reator de alta taxa mais utilizado no tratamento de efluentes, tanto municipais quanto industriais (MCCARTY, 2001). Desenvolvido por Lettinga na década de 1970, seu projeto envolve a separação entre as frações líquida (efluente), sólida (lodo) e gasosa (biogás), sendo que o fluxo do efluente escoava de forma ascendente, atravessando inicialmente a camada de lodo no fundo do reator, na qual ocorrem todos os processos biológicos. O biogás gerado e a fração líquida fluem de forma ascendente até o separador trifásico no topo do reator, ocorrendo a deposição dos sólidos carreados na porção externa e a coleta do biogás na parte interna do separador (LETTINGA, 1995). Uma das principais características do reator é a sua eventual capacidade de formar um lodo do tipo granular, que possibilita o tratamento de efluentes de elevada carga orgânica ao manter maiores θ_c , em menor volume de reator (HULSHOFF POL et al., 2004).

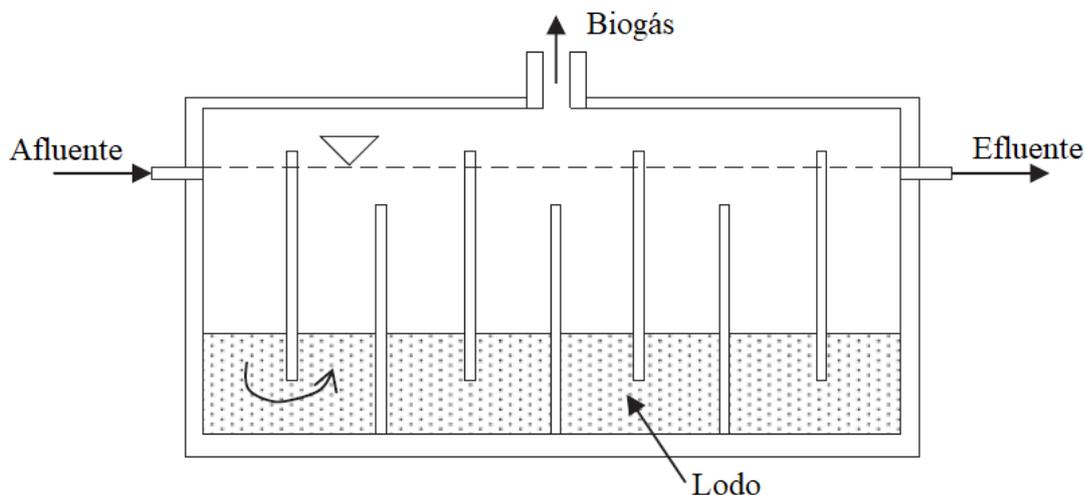
Devido a isso, inicialmente, utilizou-se um reator UASB (12 L) para o tratamento e produção de biogás a partir do melão de soja (Rodrigues, 2019). Eficiências de remoção da carga orgânica se manteve em torno de 80%, juntamente a uma elevada produção de biogás. Como alternativa de reator anaeróbio de alta taxa, no presente estudo foi utilizado o reator compartimentado anaeróbio.

O reator compartimentado anaeróbio (Anaerobic baffled reactor – ABR), ou simplesmente RCA, foi desenvolvido por McCarty e colaboradores na Universidade Stanford em 1981. O sistema consiste em um reator com múltiplos compartimentos em série, conforme é apresentado na Figura 4 no qual o líquido flui de forma sequencial descendente e ascendente (BACHMANN; BEARD; MCCARTY, 1985).

Diversos autores propuseram modificações ao modelo original desenvolvido por McCarty e colaboradores visando potencializar o desempenho do reator. Podem ser citados o reator anaeróbio compartimentado periódico (*periodic anaerobic baffled reactor* – PABR), *carried anaerobic baffled reactor* (CABR), *split feed anaerobic reactor* (SFAR), *modified anaerobic baffled reactor* (MABR), *hybrid membrane-aerated biofilm reactor* (HMABR) e o reator

compartimentado anaeróbio/aeróbio (RCAA) (SKIADAS; LYBERATOS, 1998; FAISAL; UNNO, 2001; SILVA, 2001; BODKHE, 2009; HU et al., 2009). Dependendo da configuração utilizada, o RCA também pode ser descrito como reatores UASB em série (CHERNICHARO, 1997).

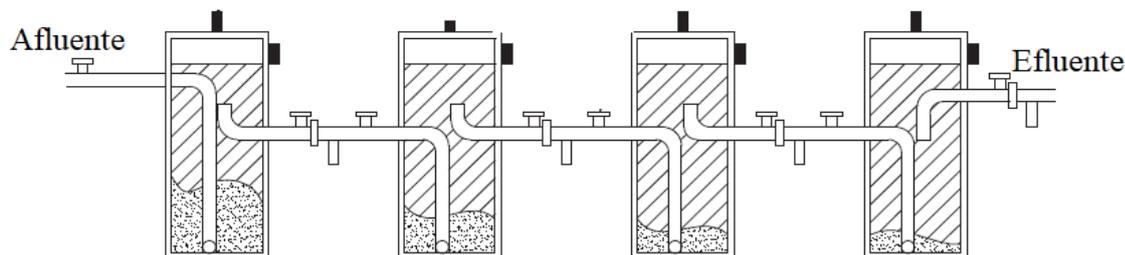
Figura 4. Esquema do aparato experimental do RCA desenvolvido originalmente.



Fonte: Adaptado de Baloch (2011).

Contudo, modelos mais recentes deste tipo de reator são compostos por câmaras perfeitamente isoladas entre si, conforme é apresentado na Figura 5. A comunicação entre as câmaras se dá por meio de tubulações de diâmetro reduzido, o que garante maior velocidade e TDH na comunicação entre os compartimentos inferior ao TDH das câmaras (HAHN; FIGUEROA, 2015; SILVA; SILVA; SARTI, 2016; VUITIK, 2017).

Figura 5. Reator compartimento anaeróbio em sua configuração adaptada.



Fonte: Hahn e Figueroa, (2015).

A configuração em câmaras individuais possibilita um maior contato entre a biomassa ativa presente na câmara e o líquido, que permanece livre de sólidos suspensos (BARBER; STUCKEY, 1999). Além disso, o sistema compartimentado confere ao reator inúmeras

vantagens, quando comparado a outros esquemas de reatores, conforme é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Vantagens associadas ao RCA quanto à construção, biomassa e operação.

Construção	Biomassa	Operação
Simple configuração	Baixa produção de lodo	Possibilidade de operação intermitente
Ausência de partes móveis e agitação mecânica	Elevados tempos de retenção de celular	Elevada estabilidade frente a choques de carga orgânica
Baixo custo de operação e construção	Não requer separação especial de gás ou lodo	Proteção contra materiais tóxicos no afluente
Entupimento pouco frequente	Capacidade de retenção de biomassa sem suportes móveis	Extremamente estável a choques hidráulicos
Reduzida expansão da biomassa	Suporta biomassa sem necessidades especiais de sedimentação	Longos tempos de operação sem perda de biomassa

Fonte: Adaptado de Barber e Stuckey, (1999).

Cabe ressaltar que o sistema em câmaras proporciona ao reator um caráter multifásico, possibilitando a mais significativa vantagem do RCA em relação aos outros sistemas: a separação parcial entre as etapas do processo anaeróbio, hidrólise/ acidogênese e metanogênese, permitindo que o reator se comporte como um sistema de duas fases (WEILAND; ROZZI, 1991). Tal separação permite que diferentes populações de bactérias dominem cada câmara, onde a hidrólise e acidogênese são predominantes nos compartimentos iniciais e a metanogênese nos compartimentos finais, nos quais condições favoráveis a cada espécie pode prevalecer (GROBICKI; STUCKEY, 1992).

Substratos contendo elevada concentração de carboidratos, como o melaço de soja, ao serem consumidos pelos microrganismos, são convertidos em uma alta concentração de ácidos voláteis durante a primeira etapa da digestão anaeróbia (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008). Logo, a operação em duas fases proposta pelo esquema compartimentado pode aumentar a atividade acidogênica, responsável pela conversão dos carboidratos, e, ao mesmo tempo, não inibir os microrganismos metanogênicos. Diversos autores ressaltam as vantagens oferecidas pela operação em duas fases (COHEN et al., 1980; KE; SHI; FANG, 2005), tais como maior estabilidade de operação, maiores taxas de conversão e eficiência de tratamento, possível

geração de hidrogênio durante a fase fermentativa (ALGAPANI et al., 2019), possibilidade de recirculação do efluente final para diluição da concentração dos ácidos (LUO; WONG, 2019).

Com relação à hidrodinâmica do RCA, Grobicki e Stuckey (1992) conduziram uma série de estudos de distribuição do tempo de residência (DTR) para diferentes TDH em um reator de quatro a oito compartimentos com e sem biomassa inoculada. Os autores concluíram que o modelo hidrodinâmico do RCA pode ser considerado o de fluxo em pistão ideal de acordo com o modelo desenvolvido por Levenspiel (1999). Além disso, os autores concluíram que o RCA apresenta menores níveis de zonas mortas (hidráulicas e biológicas) quando comparado a outros reatores anaeróbios (filtro biológico e reator de mistura perfeita (CSTR)).

Embora o RCA seja considerado um promissor reator de alta taxa, em quatro décadas após sua proposição, não conquistou visibilidade como opção de tratamento biológico. Entretanto nos últimos anos, suas inúmeras vantagens têm se destacado, mas ainda não é possível encontrar muitas unidades em grande escala e em funcionamento quando empregado para efluentes industriais (ZHU et al., 2015).

Segundo uma revisão da literatura conduzida por Reynaud e Buckley em 2016, a empresa alemã *Rotaria Energie und Umwelt-technik GmbH* instalou aproximadamente quarenta unidades de tratamento na América do Sul, as quais empregam o RCA como uma etapa de pré-tratamento de esgoto sanitário. Ainda segundo os autores, a organização não governamental *Bremen Overseas Research and Development Association* (BORDA) implementou mais de dois mil RCAs em comunidades de baixa renda do sul e sudeste asiático e sudoeste africano.

No Brasil, o primeiro RCA em escala real foi implantado por Barros e Campos, (1992) em Cosmópolis-SP, em um sistema que tratava esgoto sanitário em reator composto por três câmaras, e, segundo os autores, a separação entre as etapas da digestão anaeróbia foi perceptível, onde no primeiro compartimento a hidrólise e acidogênese foram predominantes, enquanto nas câmaras restantes prevaleceu a metanogênese.

Diversos estudos demonstraram a potencialidade do sistema compartimentado para o tratamento de efluentes de baixa e média concentração de matéria orgânica (500 – 1000 mgO₂ L⁻¹). Langenhoff et al., (2000) e Manariotis (2002) obtiveram eficiências de remoção de DQO entre 80 a 95%, sob condições ideais, no tratamento de efluente sintético simulando esgoto sanitário (300 – 500 mgO₂ L⁻¹) em RCAs de oito e três câmaras, respectivamente. Na Tabela 4 estão compilados alguns exemplos de reatores compartimentados utilizados no tratamento de efluentes com média e baixa carga orgânica.

Tabela 4. Tratamento de efluentes de baixa e média carga orgânica em reatores compartimentados anaeróbios.

Tipo de água residuária	TDH (h)	COV* (kgDQO m⁻³ dia⁻¹)	V_{reator} (L)	Número de compartimentos	Eficiência de remoção (%)	Período de operação (dias)	Referência
Esgoto sanitário ¹	12	1,02 ± 0,8	1.000*	4	43 ± 15	730	Hahn e Figueroa, (2015)
Esgoto doméstico	24 - 8	0,68 – 2,05	15	5	68 - 82	400	Nasr et al., (2009)
Efluente sintético diluído ²	80 - 10	0,15 – 1,2	10	8	80	260	Langenhoff et al., (2000)
Solução sintética ³	20 - 8	0,6 – 1,5	10	8	>90	544	Krishna et al., (2009)
Efluente diluído de abatedouro	26 - 2,5	0,44 – 7,2	12	4	75	NM***	Polprasert e Tran, (1992)
Efluente industrial ⁴	25 - 3,33	0,64 ± 0,05	100**	6	77	121	Torabian et al., (2010)
Esgoto sintético ⁵	24 - 12	0,3 – 0,8	14,7	3	87 - 91	730	Manariotis e Grigoropoulos, (2002)
Esgoto sanitário	16 - 13	0,77 – 0,95	750	4	78 - 83	365	Bodík et al., (2002)
Esgoto sanitário	22	0,78 ± 0,06	3000**	8	72	100	Lalbahadur et al., (2005)
Esgoto doméstico	33 - 8	0,07 – 1,14	597**	3	55	210	Da Silva et al., (2017)

* Valores calculados.

** Reatores em escala piloto.

*** Não mencionado.

Fonte: Autora, 2019.¹ Reator operado a baixas temperaturas (12 – 23°C).² Reator operado a baixas temperaturas (10 °C). Efluente consistia em uma solução diluída de leite semidesnatado pasteurizado.³ Efluente consistia em uma solução de sacarose + peptona (9:1), elementos traçadores e alcalinizante.⁴ Efluente coletado de um complexo industrial iraniano que agrega indústrias têxteis e de papel e papelão e frigorífico, juntamente com esgoto sanitário.⁵ Efluente consistia em uma solução sintética (açúcar, leite em pó, amido de milho, peptona, extrato de levedura).

Nota-se na Tabela 4 que diversos autores obtiveram um tratamento eficiente de efluentes de baixa carga orgânica, principalmente esgoto sanitário e doméstico, mesmo com baixas temperaturas, com valores de remoção variando de 43% até maiores que 90% (LANGENHOFF; STUCKEY, 2002; HAHN; FIGUEROA, 2015). Inclusive, nos estudos apresentados, é possível observar que baixos TDH foram aplicados, que variaram de 33 a 3 horas. Barber e Stuckey, (1999) sugerem que a capacidade de se utilizar menores TDH ao se tratar tais efluentes está relacionada a maior retenção de biomassa no reator, que, por sua vez, é favorecida devido à baixa produção de biogás. Além disso, elevadas vazões de alimentação proporcionam um aumento da carga hidráulica, a qual acarreta na redução dos valores da constante de saturação do substrato (K_s) e conseqüentemente, promove maiores eficiências de tratamento (NACHAIYASIT; STUCKEY, 1997).

Entretanto, o oposto é observado no tratamento de efluentes com maiores cargas orgânicas ou concentrações de substrato ($DQO > 1000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), no qual maiores TDH são necessários, como pode ser observado na Tabela 5. Segundo Boopathy e Tilche, (1991), a elevada mistura promovida pela geração de biogás resulta na expansão do leito de lodo, alterando a dinâmica de transferência de massa, reduzindo a eficiência do reator quando se aplica menores TDH. Ao se considerar a cinética microbiana, elevadas concentrações de substrato promove o desenvolvimento dos microrganismos de crescimento rápido, como as bactérias acidogênicas, e outros com elevados valores de K_s (BARBER; STUCKEY, 1999). Uma estratégia atualmente desenvolvida para se contornar tal problema envolve o uso de um primeiro compartimento maior em relação aos compartimentos posteriores do reator, que favorece o crescimento do consórcio acidogênico, sem inibir os microrganismos metanogênicos (SILVA, 2015).

Além disso, a recirculação do efluente é outra estratégia adotada para redução dos efeitos negativos causados pela elevada concentração do substrato. Recentemente, Vuitik, (2017) estudou os efeitos da recirculação em um RCA no tratamento de vinhaça. O autor concluiu que o reciclo do efluente possivelmente atenuou problemas associados à alcalinização do sistema, devido a vinhaça se tratar de um efluente tóxico e recalcitrante, que acarreta a formação de altos níveis de ácidos orgânicos em termos de concentração. Em outro estudo conduzido por Sayedin et al., (2019) também aplicado ao tratamento da vinhaça (no caso da produção de etanol a partir do milho), os autores avaliaram diferentes taxas de recirculação (20, 15 e 10%). Segundo os autores, embora a eficiência de remoção da carga orgânica seja reduzida com o aumento da taxa de reciclo, a redução da concentração de ácidos voláteis foi promovida. Por fim, para ambos os trabalhos, a recirculação tornou o reator mais resistente ao acúmulo de ácidos.

Tabela 5. Tratamento de efluentes de alta carga orgânica em reatores compartimentados anaeróbios.

Tipo de água residuária	TDH (dias)	COV* (kgDQO m ⁻³ dia ⁻¹)	V _{reator} (L)	Número de compartimentos	Eficiência de remoção (%)	Produção de biogás (L d ⁻¹)	Referência
Alimentícia ⁶	30	0,58 ± 0,17	53,5	4	85,3	4,8	Ahamed et al., (2015)
Suinocultura	2 – 0,75	5,82 – 15,52	530*	3	42 - 68	0,261 - 0,454	Oliveira et al., (2015)
Papel e celulose	1	1,58 ± 0,33	45	4	60	NM**	Alighardashi et al., (2015)
Farmacêutico ⁷	2,5 – 1,25	0,4 – 16,0	12.000*	5	77 - 91	0,281 – 0,311	Zhou et al., (2006)
Destilaria de uísque	10 - 2	0,95 – 4,75	35	10	80 - 92	10 a 20	Akunna e Clark, (2000)
Fécula de mandioca	4 – 3,5	0,5 – 2,0	4	4	83 - 92	NM**	Ferraz et al, (2009)
Fermentação ⁸	1,5	2,97 – 6,00	8	4	88	0,16 - 0,25	Zhang et al., (2011)
Vinhaça	40	0,45 ± 0,04	20	4	90 - 95	NM**	Vuitik et al., (2019)
Amido de trigo	3 – 2,5	1,33 – 2,4	13,5	5	40-67	NM**	Movahedyan et al., (2007)
Biodiesel ⁹	10	0,5 – 3,0	22	5	99	2,1 - 14,1	Phukingngam et al., (2011)
Madeira ¹⁰	2,5	1,66 ± 0,07	20	5	49 – 82,5	3,4 ± 0,23	Laohaprapanon et al., (2014)
Laticínio	3-0,5	1 – 6	25	5	>90	0,5 - 2	Santos, (2016)

* Reatores em escala piloto.

** Não mencionado.

Fonte: Autora, 2019.

⁶ Resíduos coletados junto a cantina da universidade onde o estudo ocorreu. Após a desintegração dos sólidos, os resíduos eram diluídos em água de abastecimento público.

⁷ Água residuária contendo os seguintes antibióticos: ampicilina e aereomicina. Produção de biogás em termos de L gDQO_{removida}⁻¹.

⁸ Água residuária contendo acetona, butanol e etanol em proporções de 1:1:5. Produção de biogás em termos de L gDQO_{removida}⁻¹.

⁹ Água residuárias contendo elevada concentração de metanol, óleos e graxas e glicerol na proporção de 10:1:1.

¹⁰ Água residuária contendo elevadas concentrações de formaldeído e nitrogênio.

Efluentes recalcitrantes e tóxicos são caracterizados pela difícil degradação em meio anaeróbio devido à baixa biodegradabilidade (SPEECE, 1996). O RCA, devido principalmente a sua compartimentação, foi estudado no tratamento de compostos de difícil degradação como por exemplo os efluentes de indústrias têxteis (OZDEMIR et al., 2013), solução de óleo pesado/água (JI et al., 2009), tintas (CHEN et al., 2011), antibióticos (SPONZA; DEMIRDEN, 2010), entre outros. Bell e Buckley, (2003) avaliaram o potencial de um RCA de oito câmaras no tratamento de efluente sintético de indústria têxtil (DQO ~ 40.000 mgO₂ L⁻¹) operado com um TDH de 20 h, no qual variaram a concentração de corante (*CI Reactive Red 141*) de 100 a 500 mg L⁻¹, durante 160 dias. Ao final do estudo, foi observada uma remoção média de DQO e cor de 90% e 86%, respectivamente.

Contudo, apesar da eficácia do reator compartimentado no tratamento de uma ampla gama de águas residuárias, o efluente final gerado geralmente não possui as características necessárias para se enquadrar nos padrões de qualidade de lançamento exigida pelas agências reguladoras ambientais (ZHU et al., 2015). Principalmente em se tratando de substratos com elevada concentração de matéria orgânica, tal como o melaço de soja, o RCA pode ser utilizado como uma unidade de pré-tratamento associado a um sistema aeróbio, que pode atuar como etapa final de polimento do efluente anaeróbio.

2.3.2. Tratamento combinado anaeróbio + aeróbio

Conforme apresentado na Tabela 2 do item 2.3, os sistemas de tratamento anaeróbio e aeróbio apresentam diferentes vantagens e desvantagens quando comparados isoladamente. A integração de ambos os processos permite agregar as vantagens, ao mesmo tempo que as limitações dos mesmos são reduzidas. Segundo Vera et al. (1999), processos anaeróbio-aeróbio podem reduzir em até três vezes os custos de operação quando comparados com tratamento aeróbio somente, enquanto simultaneamente resultam em alta eficiência de remoção de matéria orgânica e reduzida geração de lodo, em função da presença do tratamento anaeróbio.

Dentre as principais vantagens do sistema integrado, é possível citar (CERVANTES; PAVLOSTATHIS; VAN HAANDEL, 2015):

- Alta eficiência global do tratamento, devido ao polimento final dado ao efluente geralmente pelo processo aeróbio;
- Grande potencial de recuperação de recursos, como o biogás e lodo estabilizado, por meio do processo anaeróbio;

- Menor geração de lodo, em virtude da possibilidade de biodigestão do excesso produzido pelo processo anaeróbico, resultando também em menores custo de disposição de lodo;
- Baixo consumo de energia, sendo que o sistema de pré-tratamento anaeróbico atua como tanque de equalização do afluente, reduzindo flutuações na alimentação e levando a menor consumo de oxigênio, reduzindo a aeração do processo aeróbico.

Além disso, Callado (2001) afirma que o sistema combinado anaeróbico-aeróbico tem se mostrado como uma opção viável para o tratamento de águas residuária devido principalmente ao fato desse sistema promover a oxidação carbonácea, nitrificação, desnitrificação, remoção biológica de fósforo e remoção de organismos patogênicos. E, portanto, permite que sejam atingidos os padrões ambientais de lançamento de efluentes.

Sistemas combinados que empregam reatores anaeróbios de alta taxa seguido por reatores aeróbios estão sendo cada vez mais utilizados no tratamento de efluentes municipais e industriais (CHAN et al., 2009). De fato, o tratamento combinado anaeróbico/aeróbico não é uma proposta recente. Indústrias alimentícias, cujas águas residuárias são caracterizadas pela presença elevada de compostos orgânicos, utilizam, há tempos, sistemas combinados, devido à melhor eficiência global do processo integrado (ECKENFELDER, 1989).

Em se tratando de esgoto sanitário, diversos estudos têm obtido sucesso e grande parte dos sistemas são associações de tecnologias consolidadas no tratamento biológico como reatores UASB seguidos de lodos ativados, filtros biológicos seguidos de lodos ativados, entre outros (GRADY, JR. et al., 2011).

Inclusive, diversas estações de tratamento de esgoto sanitário (ETE) no Brasil já empregam reatores anaeróbios combinados com aeróbios em suas unidades, principalmente reatores convencionais (sistemas de lagoas). Múltiplos exemplos podem ser citados, tais como, a ETE da cidade de Matão-SP utiliza um reator UASB seguido por um sistema de lodos ativos, ETE – Piracicamirim - SP (UASB+ lodo ativados por ar difuso); ETE de Dourado - SP (UASB + Filtro biológico aerado submerso); ETE de Conchas-SP (UASB + Filtro biológico aerado submerso); ETE de Chapadão do Sul-MS (UASB+ filtro percolador aeróbico); ETE de Aparecida do Taboado – MS (UASB+ biofiltro aerado submerso), entre outros.

Em relação aos efluentes de elevada carga orgânica, em um estudo conduzido por Bustillo-Lecompte e Mehrvar, (2017) para o tratamento de efluente de abatedouro (DQO de 87 a 2000 mgO₂ L⁻¹ e 161 – 255 mgN L⁻¹), os autores empregaram um sistema combinado de um reator compartimentado anaeróbico de cinco câmaras (volume útil de 36 L) seguido de um sistema de lodos ativados (volume útil de 14 L). Foram avaliados os efeitos de vazão, pH,

concentração do afluente relacionados a eficiência de remoção e rendimento da produção de biogás. Os autores obtiveram uma produção de biogás, remoção de matéria orgânica e nitrogênio total (NT) de 117 ml min^{-1} , 85% e 72%, respectivamente.

Sistemas de reatores de alta taxa que incorporam os processos anaeróbio e aeróbio em uma única planta estão sendo desenvolvidos e testados para reduzir custos e otimizar os processos. Estudos são focados, principalmente, em efluentes de unidades industriais, que geralmente apresentam elevada carga orgânica, alta concentração de sólidos e nutrientes, além de compostos recalcitrantes e tóxicos (LERNER; STAHL; GALIL, 2007).

A combinação das vias metabólicas anaeróbia e aeróbia em um único reator pode promover o aumento da eficiência global de degradação biológica. Reatores integrados geralmente apresentam melhor custo-benefício, maiores eficiências e menores pegadas ecológicas (*foot prints*) quando comparados aos sistemas não integrados (TARTAKOVSKY; MANUEL; GUIOT, 2005). Tais reatores podem ser divididos em duas categorias: sem ou com separação física dos processos biológicos. Alguns exemplos são apresentados na Tabela 6, na qual é possível observar que elevadas eficiência de remoção de matéria orgânica foram obtidas, variando de 84 até 99,7%, mesmo para baixos TDH (6 horas).

Yang e Zhou, (2008) avaliaram o tratamento de chorume, efluente caracterizado pela elevada concentração de compostos de difícil degradação, em um reator simultâneo anaeróbio–aeróbio em escala piloto (volume útil de 600 L + 200 L). Os autores obtiveram uma alta eficiência de remoção de compostos orgânicos tóxicos presentes no chorume, como compostos aromáticos, alcanos saturados e refratários que foram 100% removidos.

A investigação sobre tratamentos que integram o processo anaeróbio e aeróbio em um único reator integrado, seja com ou sem separação, são limitados a poucos estudos e conseqüentemente reduzida implantação em escala industrial. No entanto, conforme pode ser observado na Tabela 6, os resultados obtidos, seja em escala de laboratório ou piloto, indicam que tais reatores podem ser utilizados no tratamento de uma ampla variedade de efluentes (CHAN et al., 2009).

Tabela 6. Reatores integrados com e sem separação física entre as fases anaeróbia e aeróbia.

Reator integrado		Tipo de água residuária	DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	Eficiência de Remoção geral (%)	Eficiência Anaeróbio (%)	Eficiência Aeróbio (%)	TDH (dias)	Referência
Com separação física	Reator radial anaeróbio/aeróbio com biomassa imobilizada	Esgoto sanitário	345 ± 33	84	NM*	NM	0,3 - 0,8	Garbossa et al., (2005)
	Reator integrado anaeróbio – aeróbio	Óleo de palma	13.700 - 68.550	99,7	92,6	7,1	13	Chan; Chong; Law, (2012)
	Reator de membranas compartimentado anaeróbio/aeróbio	Cervejaria	700 - 1200	NM	74	NM	0,9 - 1,8	Liu et al., (2017)
	Reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo	Esgoto sanitário	389 ± 70	76	65	30	0,25 – 0,5	Abreu; Zaiat, (2008)
	Reator simultâneo anaeróbio - aeróbio	Chorume diluído	1000 - 3000	94	NM	NM	2,5 - 1,7	Yang; Zhou, (2008)
Sem separação física	Reator integrado de leito fixo anaeróbio – aeróbio	Abatedouro	1190 - 2800	93	0,6-1,2	97	0,94 - 3,8	Del Pozo; Diez, (2005)
	Reator de leito fluidizado anaeróbio-aeróbio ¹¹	Esgoto municipal	350	> 80	NM	NM	1	Fdez-Polanco; Real; Garcia, (1994)
	Reator de membranas anaeróbio-aeróbio	Sintética	1300-10500	>99	60-80	95	1,6	Zhang et al., (2005)
	Reator de leito fixo de fluxo ascendente integrado anaeróbio-aeróbio	Sintética	365 - 3500	95-98	27-70	37-92	0,375	Moosavi et al., (2005)

* Não mencionado.

Fonte: Autora, 2019.

¹¹ Reator em escala real, com volume total de 5,3 m³, utilizado no tratamento de esgoto municipal.

2.3.3. *Reator compartimentado anaeróbio/ aeróbio*

Reator compartimentado anaeróbio/aeróbio (RCAA) é um exemplo de reator integrado com separação física entre as fases. Porém, poucos exemplos são encontrados na literatura. Os principais estudos focaram no tratamento de esgoto sanitário (baixa a média carga orgânica), como em Zanella (1999), Silva (2001), Bodík et al. (2002) e Silva (2015).

Zanella (1999) avaliou a partida de um RCAA em escala piloto com o volume total de 2,5 m³ sem inoculação prévia para o tratamento de esgoto sanitário proveniente da rede pública da cidade de Limeira – SP. O reator era composto por quatro câmaras, sendo a última aeróbia. Variando o TDH de 30 a 10 horas, o autor concluiu que o reator apresentou boa eficiência de remoção de matéria orgânica (72% para DQO e 76% para DBO) e de sólidos totais (62%). Inclusive, o autor afirma que a câmara aeróbia proporcionou a obtenção de um efluente com bom aspecto visual e melhor odor quando comparado ao efluente anaeróbio.

Silva (2001) estudou um RCAA de quatro câmaras em escala piloto (2,5 m³) por um período total de 444 dias. Após a quarta câmara (aeróbia), foi instalado um decantador do tipo laminar, no qual o excesso de lodo gerado foi recirculado à última câmara. O TDH aplicado variou de 7 a 16 horas, no qual os melhores valores de remoção de DBO₅ (56,9 a 95,7%), DQO total (31,4 a 95,6%) e sólidos totais (21,0 a 97,3%) foram obtidos para o TDH de 8 horas. O autor pôde concluir que a configuração do sistema em compartimentos promove adequado tratamento do esgoto aliado a uma produção de lodo aeróbio de fácil gerenciamento.

Bodík et al. (2002) desenvolveram dois RCAA de sete câmaras (escala piloto) para o tratamento de esgoto sanitário e remoção de nitrogênio. A primeira câmara consistia em um tanque de sedimentação preliminar com um volume útil de 0,25 m³. As quatro câmaras anaeróbias foram preenchidas com um material plástico (tubos de diâmetro de 2 a 4 cm para o reator 1 e 8 cm para o reator 2). As duas últimas câmaras foram aeradas com um ar proveniente de um compressor, sendo que a última câmara atuou como um decantador. Os autores avaliaram a influência da temperatura, a qual variou de 4,5 a 23°C. Como resultado, 78,6 a 83% de eficiência de remoção de DQO foi obtida, além de intenso processo de nitrificação, mesmo para baixas temperaturas (5,9°C), no qual a remoção média de amônia variou de 46,4 a 87,3%.

Silva (2015) desenvolveu uma nova configuração de RCAA de quatro câmaras para o tratamento de esgoto sanitário proveniente de banheiros públicos e lavatórios do campus da Universidade de Bauru- SP. A carga orgânica aplicada variou de 0,06 a 0,61 kgDQO m³ d⁻¹. O reator foi construído com tubulação de policloreto de vinila (PVC), no qual a primeira câmara possuía um volume maior quando comparado às câmaras subsequentes (405 L e 96 L), sendo que na última câmara (aeróbia) foi adicionado anéis de bambu como meio suporte. A autora

avaliou quatro TDH (33; 22; 16,5 e 8,25 horas) e obteve uma eficiência média de remoção de DQO, DBO e sólidos em suspensão de 77%, 70% e 90%, respectivamente.

Em se tratando de efluente sanitário, os autores demonstraram que o RCAA é bastante promissor, e vantajoso, principalmente para o uso em pequenas comunidades, devido principalmente às vantagens citadas anteriormente (Item 2.3.2).

Com relação a efluentes com alta carga orgânica, como o melaço de soja, Wang et al. (2009) avaliaram o tratamento de efluente de indústria alimentícia ($1000 - 4500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) em um RCAA modificado com 3 compartimentos anaeróbios e 1 compartimento aeróbio, no qual a biomassa aeróbia foi imobilizada em carvão vegetal. Foi observada a remoção máxima de DQO de 98%, além de redução da concentração de ácidos voláteis ao longo do reator. Devido à câmara aeróbia, foi possível, segundo o autor, obter um efluente final com concentração de DQO menor que $200 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, dentro dos padrões de emissão da legislação local.

Deng et al., (2019) desenvolveram um RCAA híbrido com quatro compartimentos aplicado no tratamento de água residuária de suinocultura, caracterizada pela elevada concentração de nitrogênio amoniacal e baixa concentração de material carbonácea (baixa relação DQO/NTK). O reator possuía um volume total de 24 L, sendo que os quatro compartimentos foram preenchidos com anéis de PVC de porosidade em torno de 98% como material suporte e o TDH foi mantido em 36 h. As duas últimas câmaras do reator foram supridas com oxigênio por meio de um compressor de ar controlado por um rotâmetro para manter a concentração de OD em $2,5 \text{ mg L}^{-1}$. Os autores obtiveram eficiências médias de remoção de DQO, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e NT de 87%, 100% e 91,3%, respectivamente.

3. OBJETIVOS

3.1. *Objetivo geral*

O objetivo principal desta pesquisa foi investigar o emprego de reator compartimentado anaeróbio/ aeróbio (RCAA) no tratamento de melaço de soja, subproduto da produção de proteína concentrada de soja, visando à remoção de matéria orgânica e produção de biogás.

3.2. *Objetivos específicos*

- ✓ Operação e monitoramento das unidades de tratamento para analisar a viabilidade da aplicação no tratamento do melaço de soja e a produção de metano para várias condições em termos de tempo de detenção hidráulica (48 e 36 h) e cargas orgânicas em função da concentração de demanda química de oxigênio ($500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ a $6000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$);
- ✓ Avaliar a influência da recirculação do efluente final em reator compartimentado anaeróbio/aeróbio tratando melaço de soja ($500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ a $6000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) em termos de eficiência de remoção de matéria orgânica para o controle da concentração de ácidos voláteis;
- ✓ Verificação de regime de escoamento e determinação de características hidrodinâmicas (volume de zonas mortas, presença de curtos-circuitos hidráulicos) nas diferentes condições operacionais do reator, com e sem recirculação do efluente, por meio do estudo hidrodinâmico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento dos ensaios experimentais desta pesquisa foi dividido em duas etapas, sendo que as condições operacionais aplicadas ao reator se mantiveram iguais (tempo de detenção hidráulica e concentração de matéria orgânica), tais como concentração de matéria orgânica, vazão de alimentação e tempo de detenção hidráulica. A primeira etapa do experimento consistiu na avaliação do desempenho do reator com lodo do tipo granular e teve duração de 103 dias. A segunda etapa teve duração de 190 dias, na qual foi implementada a recirculação do efluente final, além de alteração do tipo de lodo empregado (tipo floculento).

4.1. Substrato (melaço de soja)

O melaço de soja “in natura” foi utilizado como principal fonte de matéria orgânica (DQO) para o processo de digestão anaeróbia e aeróbia no reator RCAA. As principais características do melaço de soja estão apresentadas na Tabela 7. Tais características foram disponibilizadas pela Companhia Selecta S/A, produtora de farelo de soja que também forneceu o melaço de soja.

Tabela 7 - Principais características do melaço de soja.

Composição Básica		Açúcares		Minerais	
Parâmetro	Valor (g kg ⁻¹)	Parâmetro	Valor (g kg ⁻¹)	Parâmetro	Valor (mg kg ⁻¹)
Proteína bruta	50	Estaquiose	119	Sulfito	500
Umidade	250	Rafinose	50	Manganês	5,5
Cinzas	150	Sacarose	199	Cálcio	100
Lipídios	5	Frutose	26	Ferro	462
Fibras	3	Galactose	0,4	Sódio	400
pH	5,45	Glicose	6	Cobalto	0,74
		Açúcares totais	400	Magnésio	1300
		Carboidratos totais	5,32	Fósforo	4150

Fonte: SELECTA S/A, 2018.

Análises preliminares em relação à concentração a ser aplicada no reator foram obtidas por meio de análises de DQO, sendo realizadas 8 análises para verificar que 1,01 g L⁻¹ de melaço bruto correspondem a um valor médio de 816,9 mgO₂ L⁻¹. Tal informação foi utilizada para a composição do substrato de alimentação do reator RCAA.

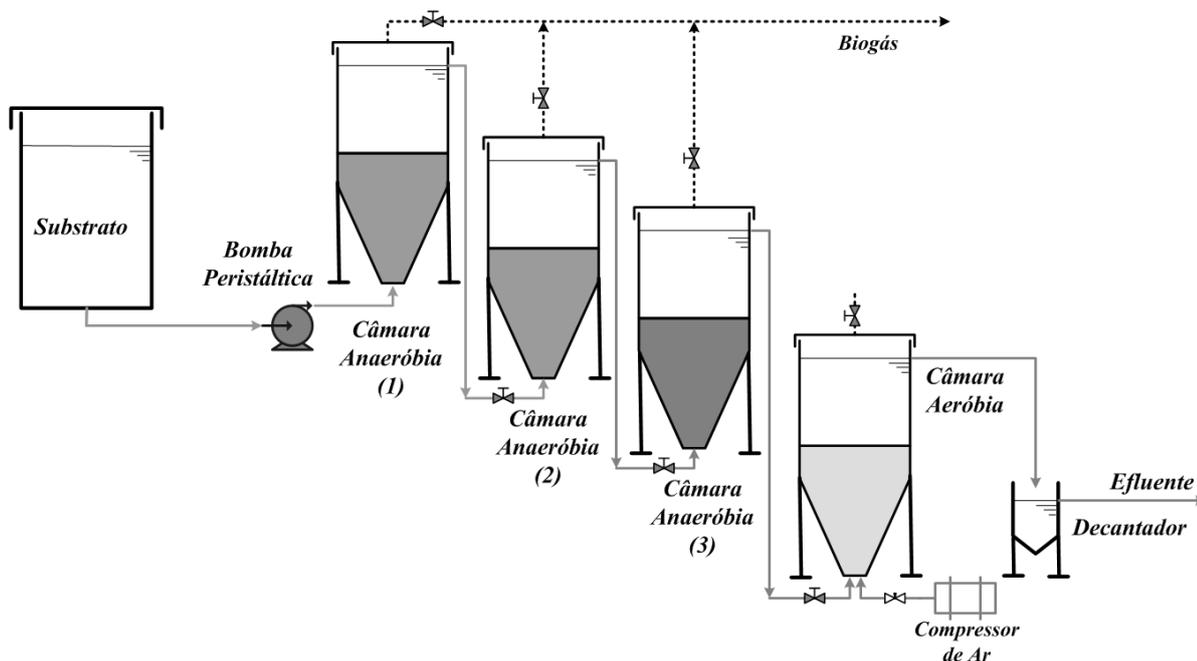
O substrato do reator foi composto, além do melaço de soja, de bicarbonato de sódio, como alcalinizante (1 a 3 g L⁻¹), e gotas de detergente, cerca de 0,04 mg L⁻¹ (fonte de fósforo). O

melaço de soja foi diluído em água de abastecimento público e acondicionado em tanque de alimentação de 20 L (vidro). As diluições foram realizadas para obtenção dos valores de DQO entre de 500 e 6000 mgO₂ L⁻¹ de acordo com a carga orgânica a ser aplicada ao reator.

4.2. Aparato experimental

O sistema completo, conforme Figura 6, consistia em um tanque de alimentação de substrato (20 L), uma bomba dosadora, reator compartimentado anaeróbio/aeróbio (RCAA), decantador (0,6 L), compressor de ar e o tanque de recepção de efluente (20 L).

Figura 6. Representação esquemática do aparato experimental.



Fonte: Autora, 2019.

O reator foi montado e instalado nas dependências do laboratório de pesquisas n° 4 do IPBEN (Instituto de Pesquisas em Bioenergia), integrado ao Instituto de Química da UNESP – Araraquara. O RCAA era composto por três câmaras anaeróbias (C1, C2 e C3) e uma aeróbia (C4), de 5 L cada, perfazendo o volume útil total de 20 L. As quatro câmaras de polietileno apresentam dimensões idênticas (formato e volume), forma cilíndrica e com fundo cônico, sendo esta última característica essencial para melhor sedimentação do lodo biológico. Estas câmaras foram conectadas por mangueiras (diâmetro de 3/4”) de plástico transparente que permitia visualizar o volume das mesmas.

Nos primeiros dias de operação do RCAA (etapa I), notou-se visualmente no efluente final a presença, após a câmara aeróbia, de grande quantidade de sólidos sedimentáveis. Tal fato está relacionado com a rápida formação e baixa retenção de biomassa nessa câmara aeróbia. Para a

solução deste problema, foi necessário instalar um decantador, de formato cônico, com o volume útil de 0,6 L, após a saída da câmara aeróbia conforme metodologia de Silva, (2001).

Pontos de coleta do efluente de cada câmara foram instalados na interconexão entre elas, logo após a saída de cada uma, na parte superior da mesma. Após a instalação do decantador, o efluente final foi coletado na sua saída.

O sistema foi mantido em temperatura ambiente e para a alimentação do RCAA foi utilizada bomba dosadora da marca Grundfos e modelo DDE 6-10B. A alimentação foi mantida de forma contínua na primeira câmara anaeróbia de maneira ascendente, ou seja, pelo fundo da câmara C1, sendo as câmaras subsequentes (C2, C3 e C4) alimentadas por gravidade. As câmaras foram mantidas com uma diferença de altura de 30 cm (cota) cada para promover o fluxo por gravidade com reduzida perda de carga, conforme Figura 7.

O fornecimento de oxigênio para a câmara aeróbia foi realizado por meio de compressor de ar da marca Maxxi e modelo Pro-2000 ($0 - 5\text{L min}^{-1}$) para manutenção de concentração oxigênio dissolvido (OD) entre $2,0$ e $2,5\text{ mg L}^{-1}$. Este valor foi monitorado constantemente por um medidor de OD portátil da marca Lutrom e modelo DO 5519.

Figura 7. Vista geral do RCAA em funcionamento.



Fonte: Autora, 2018.

Na parte superior das três câmaras anaeróbias (C1, C2 e C3) foi adaptado o sistema de coleta e medição de biogás. Tais câmaras foram conectadas entre si, a fim de promover equilíbrio de pressão no sistema. A partir da saída superior da câmara 1 (C1) foi adaptado o sistema de coleta e medição de biogás. O biogás ao ser gerado foi direcionado para a coleta no selo hídrico (Kitasato-500 ml) e depois o volume produzido foi aferido por meio de medidor confeccionado de acordo com a metodologia proposta com modificações por Neto et al., (2014) e Falk, (2011).

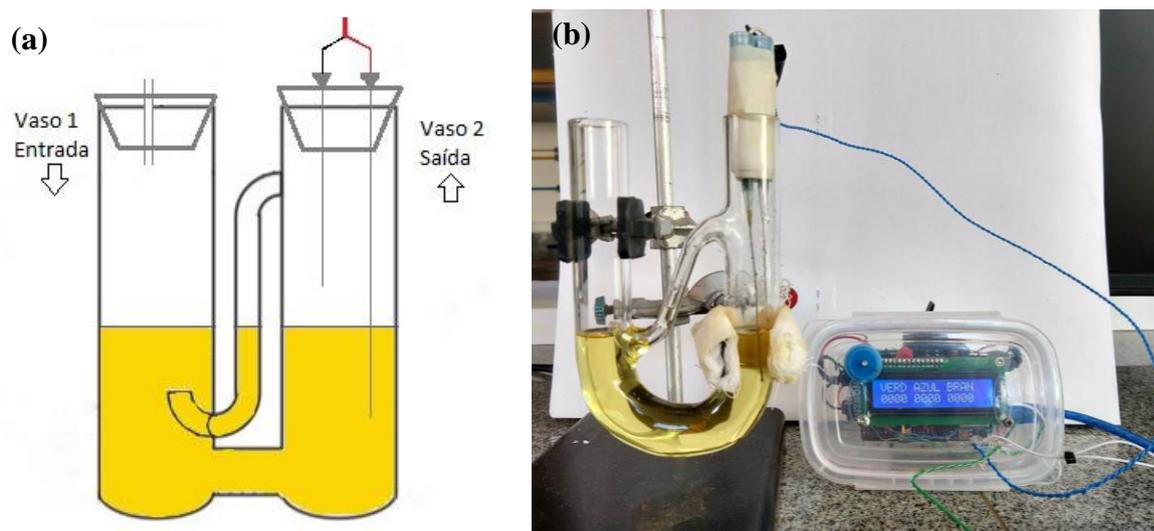
Este medidor, previamente calibrado, consistiu em um tubo em “U” de vidro com uma válvula hidráulica para deslocamento de líquido e outra eletrônica por meio de placa *Arduíno* com aquisição de dados (Figura 8), o que permitiu registrar a quantidade de gás necessário gerado para pressurizar o sistema e promover um ciclo de deslocamento de líquido. O tubo foi preenchido com solução de iodeto de potássio para exercer funções selante e ponte salina. Nele foram ainda inseridos dois elétrodos de titânio, separados fisicamente e utilizados como eletroválvulas ligados à placa para aquisição de dados. Tal placa consiste em uma plataforma de prototipagem eletrônica de código aberto com interface amigável, hardware e software de fácil utilização.

De modo geral, essa configuração de vasos comunicantes permitiu mensurar o volume de biogás produzido a partir do princípio de deslocamento de líquido. A saída do selo hídrico foi ligada ao medidor na entrada do vaso 1 do tubo em “U”, o qual era vedado para a atmosfera (Figura 8. a). A pressão crescente exercida pelo biogás no vaso 1 proporcionou o deslocamento da coluna de líquido no interior do tubo até entrar em contato com os elétrodos, os quais foram alocados no vaso 2 (aberto para a atmosfera). No caso, quando o líquido atinge os elétrodos, simultaneamente ocorria a recirculação pela válvula hidráulica (“J”) e um volume fixo de biogás era liberado para a atmosfera pela mesma válvula e o sistema voltava ao equilíbrio, ou seja, mesmo volume de líquido nos vasos do tubo em “U”. Assim, o sistema estava pronto para o próximo ciclo de deslocamento, sendo o ciclo completo estipulado para o deslocamento de 2,5 mL no tubo “U” (RODRIGUES; ARAUJO; SARTI, 2018).

A partir do simples contato do líquido com os elétrodos, a plataforma “*Arduíno*” fazia o controle eletrônico registrando cada ciclo (Figura 8. b). A calibração do sistema de medição foi feita conforme proposto por Neto et al. (2014), sendo a vazão de biogás máxima e mínima definidas entre 0,1 e 70 mL min⁻¹, respectivamente.

Houve grandes dificuldades na obtenção de valores de produção de biogás. Foram realizados testes de estanqueidade no início de operação. Não foi detectado vazamentos nas tampas, nem nas conexões entre as câmaras do reator. Mas, ao longo de toda a operação, não se conseguiu medir a produção de biogás com confiabilidade.

Figura 8. Representação esquemática (a) e foto (b) do medidor de biogás em tubo de vidro em "U" conectado a placa Arduino.



Fonte: a) Neto et al. (2014) com adaptações e b) Autora, (2019).

4.3. Inóculo

O inóculo biológico (lodo) utilizado contém biomassa complexa e rica em microorganismos responsáveis pela digestão anaeróbia. Na primeira etapa do trabalho, o lodo utilizado foi do tipo granular, proveniente de reatores UASB da Estação de tratamento de esgotos do abatedouro de uma avícola localizada em Tiete/SP. As três primeiras câmaras foram inoculadas com lodo biológico granular, aproximadamente 2 L, totalizando 6L no sistema anaeróbio. A câmara aeróbia não foi inoculada.

Na segunda etapa, após a lavagem de todo sistema, a câmara 1 (C1) não recebeu inóculo prévio. O mesmo foi obtido pelo processo de fermentação biológica natural do meio de alimentação, preparado com água de abastecimento público juntamente com uma solução diluída de melão de soja (1 g L^{-1}), totalizando 5 litros, o qual foi deixado em repouso durante sete dias, na própria C1 mantida aberta. Tal processo favorece a fermentação natural por meio de microrganismos presentes na atmosfera (LEITE et al., 2008). Já as câmaras 2 e 3 (C2 e C3) receberam aproximadamente 2 L de lodo cada, totalizando 4 L. O lodo utilizado foi do tipo floculento, proveniente de reatores UASB da estação de tratamento de esgotos da cidade de Matão – SP. A câmara aeróbia (C4) não foi inoculada.

Em ambos os casos, o processo de inoculação ocorreu da seguinte forma: as câmaras foram preenchidas com 2 L de lodo, e o volume total da câmara (5 L) foi complementado com água de abastecimento público, juntamente com uma solução diluída de melão de soja (DQO menor

que 500 mg L⁻¹). As câmaras inoculadas permaneceram em repouso por aproximadamente 24 horas, antes de dar início à alimentação do reator.

4.4. Operação do Reator Compartimentado anaeróbio/aeróbio

4.4.1. Etapa I: RCAA sem reciclo do efluente final

De acordo com Barber e Stuckey, (1999) a carga orgânica inicial aplicada durante a partida do reator deve ser suficientemente baixa, para garantir uma partida ideal do reator, e assim, prevenir que os microrganismos não sejam sobrecarregados com cargas excessivas. Além disso, é recomendando pelos autores que seja utilizado também alto valor de TDH. Logo, para iniciar o sistema, tais estratégias foram tomadas ao se aplicar um elevado TDH (48 horas) e uma baixa concentração de matéria orgânica de 874 mgO₂ L⁻¹ (aproximadamente 20 g de melaço “in natura” para 20 L de água de abastecimento público), juntamente com 1 g L⁻¹ de alcalinizante. Para manter o TDH de 48 h, a vazão do sistema foi mantida em aproximadamente 0,42 L h⁻¹. Vale ressaltar que em cada câmara mantinha-se um TDH de 12 h.

Em relação à operação do sistema durante toda a primeira etapa da pesquisa, aplicou-se tempo de detenção hidráulica de 48 horas durante as fases de 1 a 5 e 36 horas para a fase 6. As cargas orgânicas volumétricas aplicadas (COV) variaram entre 0,43 e 3,86 kgDQO m⁻³ d⁻¹, conforme é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8. Condições operacionais aplicadas ao RCAA durante a etapa I.

Fase	Período (dias)	TDH (h)	Vazão (L h ⁻¹)*	DQO _T (mgO ₂ L ⁻¹)*	COV aplicada (kgDQO m ⁻³ d ⁻¹)*
1	17	48	0,42±0,04	862,4±65,8	0,43±0,03
2	9	48	0,41±0,03	1625,4±50,9	0,81±0,02
3	26	48	0,41±0,03	3178,8±354,0	1,59±0,17
4	21	48	0,42±0,04	3907,9±436,2	1,95±0,20
5	16	48	0,42±0,04	6224,7±437,5	3,10±0,22
6	14	36	0,55±0,06	5791,1±442,1	3,86±0,29

*Valores médios e desvio padrão.

Fonte: Autora, 2019.

A primeira condição foi considerada como sendo de adaptação do inóculo ao substrato com aplicação de concentração com valor teórico de 800 mgO₂ L⁻¹ e TDH de 48h (fase 1). Para as condições subsequentes foi previsto o aumento da concentração de 1500 mgO₂ L⁻¹ (fase 2) até 6000 mgO₂ L⁻¹ (fase 5) com mesmo TDH de 48h. Na fase 6, o TDH foi reduzido para 36h e mantida a DQO em 6000 mgO₂ L⁻¹. A mudança de condição operacional foi realizada a partir da estabilização do sistema com relação à eficiência de remoção de DQO. Em outras palavras,

quando o desvio padrão da eficiência de remoção estava abaixo de 10% para 3-5 medições, a COV foi aumentada para próxima fase.

4.4.2. Etapa II: RCAA com reciclo do efluente final

Para a segunda etapa do experimento, foram feitas alterações na configuração operacional do RCAA, que consistiu na implementação da recirculação do efluente final imediatamente após a saída da câmara 1 (C1). Tal medida foi proposta para promover a redução do uso de alcalinizante, além de controlar a concentração de ácidos voláteis totais (AVT) proveniente da primeira câmara, que neste caso tornou-se nessa configuração ser estritamente fermentativa (fermentação natural prevista).

Em relação à operação do sistema durante a segunda etapa experimental, aplicou-se TDH de 48 horas durante as fases de 1 a 5 e fase 7 e de TDH de 36 horas para a fase 6. As cargas orgânicas volumétricas aplicadas (COV) mantiveram-se entre 0,43 e 3,86 kgDQO m⁻³ d⁻¹, conforme é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9. Condições operacionais aplicadas ao RCAA durante a etapa II.

Fase	Período (dias)	DQO _T (mgO ₂ L ⁻¹)*	COV _{alimentação} (kgDQO m ⁻³ d ⁻¹)*	COV _{total} (kgDQO m ⁻³ d ⁻¹)*
1	15	622,9±241	0,31±0,12	0,47±0,18
2	23	1718,5±257	0,87±0,13	1,29±0,19
3	39	3021,2±127	1,52±0,06	2,27±0,10
4	21	4096,0±272	2,06±0,14	3,07±0,20
5	30	5860,1±556	2,95±0,28	4,40±0,42
6	19	5645,2±460	3,76±0,31	5,64±0,46
7	43	6266,7±602	3,16±0,30	4,70±0,45

*Valores médios e desvio padrão.

Fonte: Autora, 2019.

A razão de recirculação (R) pode ser definida pela Equação 1 como a relação entre a vazão de recirculação da fase líquida (Q_R) e a vazão de alimentação do reator (Q), sendo:

$$R = \frac{Q_R}{Q} \quad (1)$$

Neste caso foi adotada uma razão de recirculação de 50% do efluente final em todas as fases. A recirculação foi mantida por uma bomba dosadora da marca Grundfos e modelo DDE 6-10B, sendo que esta bombeava o efluente do tanque final (após decantador) até ponto instalado entre a conexão das câmaras 1 (C1) e 2 (C2).

Com a adoção do reciclo, o TDH do sistema foi alterado de tal modo que a C1 possuía um valor de TDH superior em relação as câmaras seguintes, conforme é apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Valores médios das vazões de alimentação, recirculação e total relativo aos TDHs médios aplicados durante a etapa II.

Fases 1 – 5 e 7		Fase 6	
Vazão de alimentação (L h ⁻¹)	0,417	Vazão de alimentação (L h ⁻¹)	0,556
Vazão de recirculação (L h ⁻¹)	0,208	Vazão de recirculação (L h ⁻¹)	0,278
Vazão total (L h ⁻¹)	0,625	Vazão total (L h ⁻¹)	0,833
TDH para C1 (h)	12	TDH para C1 (h)	9
TDH para C2, C3 e C4 (h)	8	TDH para C2, C3 e C4 (h)	6
TDH total (h)	36	TDH total (h)	27

Fonte: Autora, 2019.

Da mesma forma como foi desenvolvido na etapa I, a primeira condição na fase 1 foi considerada também como fase de adaptação do inóculo ao substrato, já que o reator RCAA foi novamente inoculado nas câmaras C2 e C3 (lodo floculento). Nas condições subsequentes houve o incremento da concentração de DQO 1500 mgO₂ L⁻¹ (fase 2) até 6000 mgO₂ L⁻¹ (fase 5), para TDH de 48h. Na fase 6, o TDH foi reduzido para 36h e mantida a DQO em 6000 mgO₂ L⁻¹. Já a fase 7 considerou-se esta como uma fase de teste para a produção de biogás.

Similar à etapa I, cada mudança de condição operacional foi realizada a partir da estabilização do sistema com relação à eficiência de remoção de DQO.

4.5. Métodos analíticos

O monitoramento e o desempenho do sistema foram avaliados por meio de análises da fase líquida, fase gasosa e do lodo conforme é apresentado na Tabela 11. Tais análises de monitoramento foram feitas a partir da coleta de afluente e efluente de todas as quatro câmaras para as diferentes condições impostas ao RCAA, bem como do efluente final após o decantador. Em relação ao lodo, foi analisado a concentração de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) do inóculo inicial conforme APHA (2005).

Ao final de cada fase, amostras de todas as câmaras e do afluente foram coletadas para quantificação dos ácidos produzidos no processo por meio de cromatografia líquida de alta performance (HPLC). As amostras foram previamente filtradas em membranas de 0,45 e 0,22 µm e posteriormente foram utilizados cartuchos C18 para purificar estas amostras e remover possíveis contaminantes. As amostras foram então analisadas pelo HPLC Shimadzu (modelo LC – 20 AT), utilizando uma coluna Aminex HPX-87X. Foram utilizados ácido sulfúrico 0,01

N como fase móvel a uma vazão de $0,6 \text{ ml min}^{-1}$, forno a uma temperatura de 60°C e detector de índice de refração (modelo Rid-10A).

Tabela 11. Parâmetros analisados, seus respectivos métodos, frequência e bibliografia utilizada.

Parâmetros	Método de análise	Frequência	Referência
Temperatura	Termômetro de mercúrio	3x/semana	-
Vazão	Volumétrico	3x/semana	-
pH	4500 H+B	3x/semana	APHA (2005)
Alcalinidade	Titulação	3x/semana	Ripley et al., (1986)
Ácidos voláteis	Titulação	3x/semana	Dilallo e Albertson, (1961)
	Cromatografia líquida	1x/fase	-
DQO	5220-B	3x/semana	APHA (2005)
Sólidos em suspensão totais	2540-C	2x/semana	APHA (2005)
Sólidos em suspensão voláteis	2540-E	2x/semana	APHA (2005)
Sólidos totais	2540 - B	Inóculo	APHA (2005)
Sólidos totais voláteis	2540 -D	Inóculo	APHA (2005)
Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})	Sonda portátil	3x/semana	APHA (2005)
Composição de biogás	Cromatografia gasosa	1x/fase	Adorno et al., (2014)

Fonte: Autora, 2019.

A fase gasosa foi coletada periodicamente e ao final de cada fase, armazenada em frascos a vácuo e conservados em freezer para posterior análise. A composição em termos de percentual de metano e dióxido de carbono contido no biogás foi analisada por cromatografia gasosa, utilizando cromatógrafo a gás pertencente ao Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da Universidade de São Paulo (USP – São Carlos) e ao Departamento de Engenharia Rural da Universidade Estadual Paulista (UNESP – Jaboticabal). As amostras (volume $500 \mu\text{L}$) foram analisadas pelo cromatógrafo Shimadzu GC 2021®, utilizando uma coluna capilar Carboxen 1010 (comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,53 mm e espessura da coluna de $0,30 \mu\text{m}$). Foram utilizados gás Argônio como gás de arraste a uma vazão de $1,2 \text{ ml min}^{-1}$, temperatura inicial do injetor e detector de 200°C e 230°C , respectivamente, e detector de condutividade térmica.

4.6. Estudos hidrodinâmicos

Foram realizados estudos hidrodinâmicos ao final da operação do reator, ou seja, após a etapa II. Primeiramente foi realizado estudo com o RCAA preenchido ainda com a biomassa

ativa nas suas câmaras e posteriormente com o reator sem a presença de lodo biológico. Tal estudo nas mesmas condições com e sem recirculação teve como intuito avaliar os parâmetros relacionados ao tipo de escoamento, tempo de detenção hidráulica real aplicado ao sistema, modelo que representa o desempenho global do sistema, além de comparar as mudanças nas características do padrão de escoamento na presença de biomassa.

Cloreto de sódio (sal de cozinha comum) na concentração de 5 a 10 g L⁻¹ foi utilizado como traçador, o qual foi aplicado no reator na forma de estímulo degrau (LEVENSPIEL, 2000). Os ensaios foram realizados para o reator com e sem recirculação, com as vazões de 0,42 L h⁻¹ (TDH = 48 h) e 0,55 L h⁻¹ (TDH = 36 h).

O procedimento consistiu em instalar, na saída do efluente líquido do reator, uma sonda para detecção de condutividade, acoplada a um condutivímetro (CB-820 – Instrutherm), que por sua vez foi conectado a um driver coletor de dados em tempo real desenvolvido em linguagem *Java*. A cada minuto, o programa registrava o valor da condutividade do efluente, e cada ensaio, durou cerca de 3 vezes o tempo de detenção hidráulica teórico.

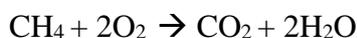
Previamente, construiu-se uma relação linear entre a condutividade e a concentração do sal. Os dados de condutividade coletados foram convertidos em valores de concentração do traçador, e a partir disso, foi construída curva C (Concentração x Tempo), a partir da qual foram calculados os parâmetros hidráulicos do sistema (Apêndice).

A partir da curva C foi possível avaliar qualitativamente o comportamento hidráulico do reator, além de se obter informações quantitativas que mensuram a condição hidráulica do reator, como as curvas de distribuição do tempo de detenção hidráulica (curva E), o tempo de detenção hidráulica real (θ_h) e o modelo do escoamento (mistura perfeita ou pistonado). Todos os cálculos foram realizados com o auxílio do software *Origin 9*®.

4.7. Estimativa da produção de biogás

Conforme citado anteriormente (item 4.2), em virtude da dificuldade em quantificar a produção volumétrica de biogás ao longo da operação do RCAA por métodos de descolamento de líquido, a produção de metano foi estimada por meio de cálculos teóricos segundo Chernicharo, (2007).

Inicialmente, é necessário estimar a produção de metano por meio de conversão da DQO degradada no reator, de acordo com a seguinte reação:



Ou seja, para cada mol de metano, são necessários dois mols de oxigênio para a completa oxidação a dióxido de carbono e água. Em condições normais de temperatura e pressão, 350 mL de CH₄ são produzidos por grama de DQO removida. A Equação 2 apresenta a expressão geral de produção teórica de metano.

$$V_{\text{metano}} = \frac{\text{DQO}_{\text{metano}}}{K(t)} \quad (2)$$

Onde:

V_{metano} – Volume teórico de metano produzido (L);

$\text{DQO}_{\text{metano}}$ – Carga de DQO removida no reator e convertida em metano (gO₂);

$K(t)$ – Fator de correção para a temperatura operacional do reator (gO₂ L⁻¹).

O fator de correção $K(t)$ foi obtido para a temperatura de operação do reator a partir da Equação 3.

$$K(t) = \frac{P K}{R T} \quad (3)$$

Onde:

P – Pressão atmosférica (1atm);

K – DQO correspondente a 1 mol de CH₄ (1 mol CH₄/ 64gDQO);

R – Constante dos gases ideais (0,08206 atm L mol⁻¹ K⁻¹);

T – Temperatura operacional do reator (K).

Para o cálculo de conversão do metano produzido em biogás foi considerada a concentração de metano analisada via cromatografia gasosa, e para as fases nas quais não foi possível analisar o biogás, considerou-se, como referência, o biogás com uma concentração de 80% de metano (METCALF; EDDY, 2003).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Etapa I: RCAA sem reciclo do efluente final

A primeira etapa experimental concentrou-se na análise do desempenho do reator compartimentado sem o reciclo do efluente final. Para isso, o reator foi mantido em operação contínua por 103 dias e em temperatura ambiente ($22,6 \pm 1,1^\circ\text{C}$), sendo que seis diferentes cargas orgânicas foram aplicadas de 0,43 até 3,86 kgDQO $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$.

5.1.1. Desempenho e monitoramento do RCAA sem reciclo

Após a montagem de todo aparato experimental, as três primeiras câmaras do reator receberam, cada uma, aproximadamente 2 L de inóculo. O lodo foi analisado quanto à concentração de sólidos, tendo sido encontrados os seguintes valores: sólidos totais: 49,2 g L^{-1} ; sólidos fixos: 7,9 g L^{-1} ; sólidos voláteis: 41,1 g L^{-1} . A relação SV/ST indica, genericamente, a porcentagem de material orgânico presente nos sólidos totais e está relacionado a qualidade do lodo, sendo valores ótimos entre 0,7 – 0,8 (CHERNICHARO, 2007). Para o lodo utilizado foi obtida uma relação de 0,8, que se mostra ideal para o processo biológico.

A Tabela 12 apresenta os valores médios (M) e desvio padrão (dp) de DQO_T, DQO_F, SST e SSV obtidos durante todo o período de operação para o afluente e efluente final.

Tabela 12. Valores médios e desvio padrão do afluente e efluente durante a etapa I.

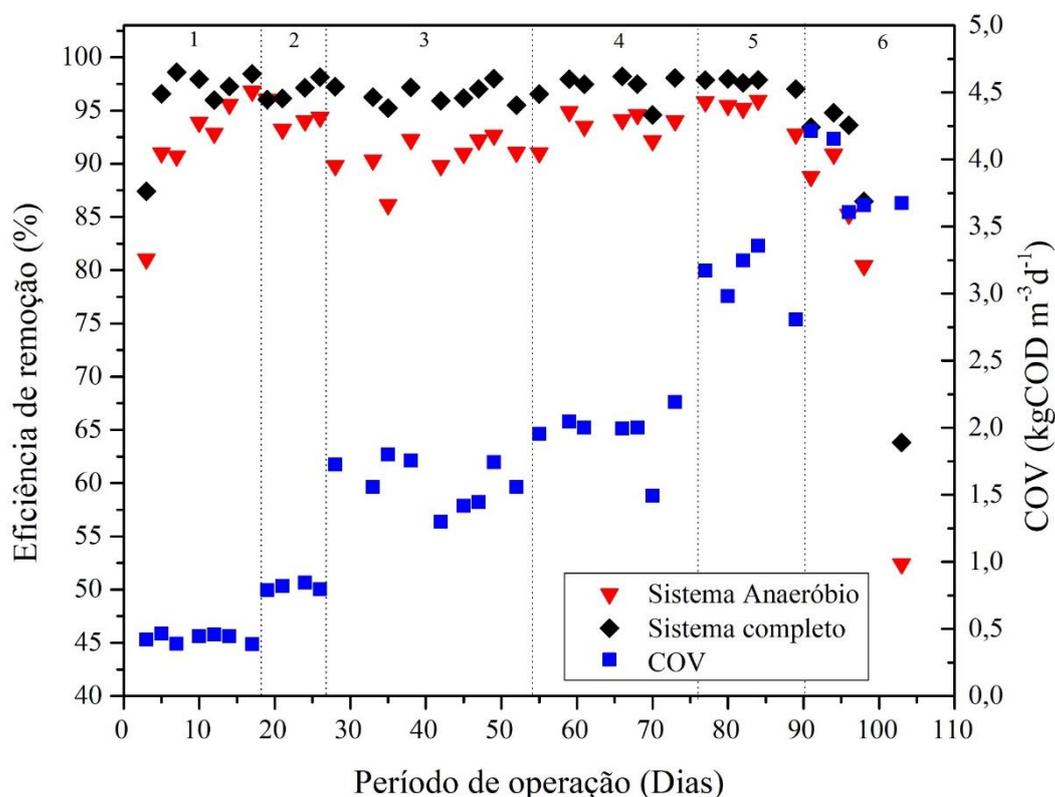
Parâmetros (mg L^{-1})	Fase (TDH)					
	1 (48 h)	2 (48 h)	3 (48 h)	4 (48 h)	5 (48 h)	6 (36 h)
	Afluente					
	<i>M±dp</i>	<i>M±dp</i>	<i>M±dp</i>	<i>M±dp</i>	<i>M±dp</i>	<i>M±dp</i>
DQO _T	862±66	1625±51	3179±354	3908±436	6225±438	5791±442
DQO _F	740*	1403±216	2714±375	3010±395	4717±739	4544±214
SST	322±223	317±220	503±312	955±314	586±395	1664±107
SSV	288±196	301±204	465±294	888±332	522±327	1445±869
	Efluente final					
	<i>M±dp</i>	<i>M±dp</i>	<i>M±dp</i>	<i>M±dp</i>	<i>M±dp</i>	<i>M±dp</i>
DQO _T	34±33	47±17	110±30	105±32	145±18	764±708
DQO _F	29±26	41±22	77±22	76±22	115±15	540±595
SST	12±4	16±0	44±19	28±10	35±6	108±11
SSV	8±4	14±0	36±18	27±9	25±13	98±14

*Devido aos valores próximos entre a DQO_T e DQO_F do afluente foi realizada somente 1 análise.

Fonte: Autora, 2019.

Em termos de resultados, é possível observar na Tabela 12 que a crescente carga orgânica aplicada pouco influenciou a qualidade do efluente final, cuja DQO se manteve com valores médios abaixo de $150 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e a concentração de SST menor que 45 mg L^{-1} até a fase 5. Com relação à eficiência do sistema completo, desde a fase de adaptação (fase 1) até a fase 5, obteve-se elevados valores de remoção de DQO, tanto bruta, quanto filtrada conforme apresentado na Figura 9. Já na fase 6, caracterizada pela redução do TDH de 48 para 36 h, tal diminuição afetou o sistema, levando-o a sua “falência” conforme será discutido em detalhes no item 5.1.2. Vale ressaltar que nesta fase 6, cada câmara passou a operar com TDH de 9h.

Figura 9. Carga orgânica volumétrica (COV) aplicada e eficiência de remoção de DQO_T do RCAA durante as fases de operação.



Fonte: Autora, 2019.

A partir das análises de monitoramento na fase 1, constatou-se que o sistema demonstrou uma excelente adaptabilidade do inóculo ao substrato. Neste período, foram obtidos valores médios de eficiência de remoção em termos de DQO_T acima de 90% para o sistema anaeróbio e acima de 95% para o sistema combinado anaeróbio + aeróbio. Após 5 dias de operação, obteve-se uma eficiência de remoção de DQO_T de 91% para o sistema anaeróbio, o que demonstra rápida e efetiva adaptação do inóculo ao substrato. Tal fato pode ser atribuído ao alto TDH e baixa concentração de matéria orgânica aplicados durante a partida do reator.

No entanto, outros estudos sem a presença da câmara aeróbia, não obtiveram tão rápida partida do reator, tal como o estudo de Saritpongteeraka & Chaiprapat, (2008), que utilizaram um RCA de 23 L para o tratamento de efluente da indústria de borracha ($DQO = 5430 \pm 2046 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), no qual o período de partida durou 120 dias, sendo que os autores utilizaram inóculo já adaptado ao efluente. Em outro estudo conduzido por Feng et al., (2008), a partida do reator durou 38 dias, no qual eficiências de remoção de DQO atingiram valores médios de 69 a 79%, ao tratar efluente de baixa carga orgânica ($305 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) em um RCA de 17 L adaptado com meio suporte. No presente estudo com o RCAA, a rápida adaptação do inóculo granular, proveniente do tratamento de água residuária de avícola, ao melaço de soja diluído demonstra a potencialidade de tratamento do reator em conjunto com a boa qualidade do lodo utilizado.

Desde a fase 1 até 5, o sistema apresentou elevadas médias de remoção de matéria orgânica, mesmo com o aumento da COV aplicada. Durante todo o período de operação, a eficiência média de remoção de DQO_T variou de 91,7%, com a COV de $0,43 \text{ kgDQO m}^{-3}\text{d}^{-1}$ até 79,6% com $3,86 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ para o sistema anaeróbio. Inclusive, na fase 5, as câmaras anaeróbias atingiram uma remoção média de 95,1%, o que evidencia uma das principais vantagens agregadas ao sistema compartimentado

Na Tabela 13 estão resumidos os valores médios de eficiência de remoção para o sistema anaeróbio, aeróbio e completo durante as 6 fases. Nota-se que, em termos de DQO_F , o sistema completo chegou a atingir a remoção de até 98% para a alimentação com $6000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ (fase 5). Com base nessa elevada eficiência, reduziu-se o TDH para 36 horas (fase 6), ao se confirmar que o RCAA suportava elevada carga orgânica para o TDH de 48 h na fase 5.

Tabela 13. Valores médios de eficiência de remoção de DQO_T e DQO_F para os sistemas anaeróbio, aeróbio e completo para a etapa I.

Fase	Sistema anaeróbio		Sistema aeróbio		Sistema completo	
	DQO_T	DQO_F	DQO_T	DQO_F	DQO_T	DQO_F
1	91,7%	95,1%	52,0%	67,9%	96,0%	97,2%
2	94,4%	95,3%	54,1%	60,2%	96,9%	97,5%
3	90,6%	94,1%	62,7%	73,8%	96,5%	97,5%
4	93,5%	96,2%	57,7%	69,3%	97,2%	98,0%
5	95,1%	97,0%	51,8%	61,7%	97,7%	98,1%
6	79,6%	84,8%	39,2%	61,0%	86,4%	90,3%

Fonte: Autora, 2019.

Com relação à sistema aeróbio, sua eficiência de remoção foi relativamente menor que as câmaras anaeróbias, variando de 39,2% a 62,7%. Isso se deve à baixa concentração de substrato

que a C4 recebeu ao longo do período de operação (fases 1-5), sendo estes de $71,6 \pm 43,9 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ na fase 1; $91,1 \pm 21,2 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ na fase 2; $253,9 \pm 82,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ na fase 3; $252,0 \pm 47,6 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ na fase 4; $304,3 \pm 58,8 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ na fase 5. Mesmo apresentando eficiências relativamente baixas, essa unidade teve importância fundamental, como uma etapa de polimento do efluente anaeróbio, ao garantir baixa concentração de DQO no efluente final, mantidos entre os valores médios de $34,4 \text{ mg L}^{-1}$ na fase 1 até 763 mg L^{-1} na fase 6 conforme apresentado na Tabela 12.

O desempenho de cada câmara ao longo do período da etapa I de operação está apresentada na Tabela 14. Em relação à contribuição de cada câmara anaeróbia, até a fase 4, a C1 foi responsável por remover, em média, 61,2% da DQO (total) alimentada ao reator.

Tabela 14. Valores médios de eficiência de remoção de DQO_T e DQO_F de cada câmara anaeróbia durante a etapa I.

Fase	C1		C2		C3	
	DQO_T	DQO_F	DQO_T	DQO_F	DQO_T	DQO_F
1	68,2%	75,8%	56,4%	76,6%	42,0%	67,5%
2	69,9%	79,0%	61,1%	79,6%	48,9%	60,3%
3	55,0%	68,2%	55,4%	74,7%	53,5%	71,5%
4	59,7%	71,7%	65,4%	80,0%	55,8%	73,7%
5	41,7%	61,5%	72,1%	83,1%	63,2%	77,3%
6	11,4%	42,8%	36,7%	63,5%	46,1%	61,6%

Fonte: Autora, 2019.

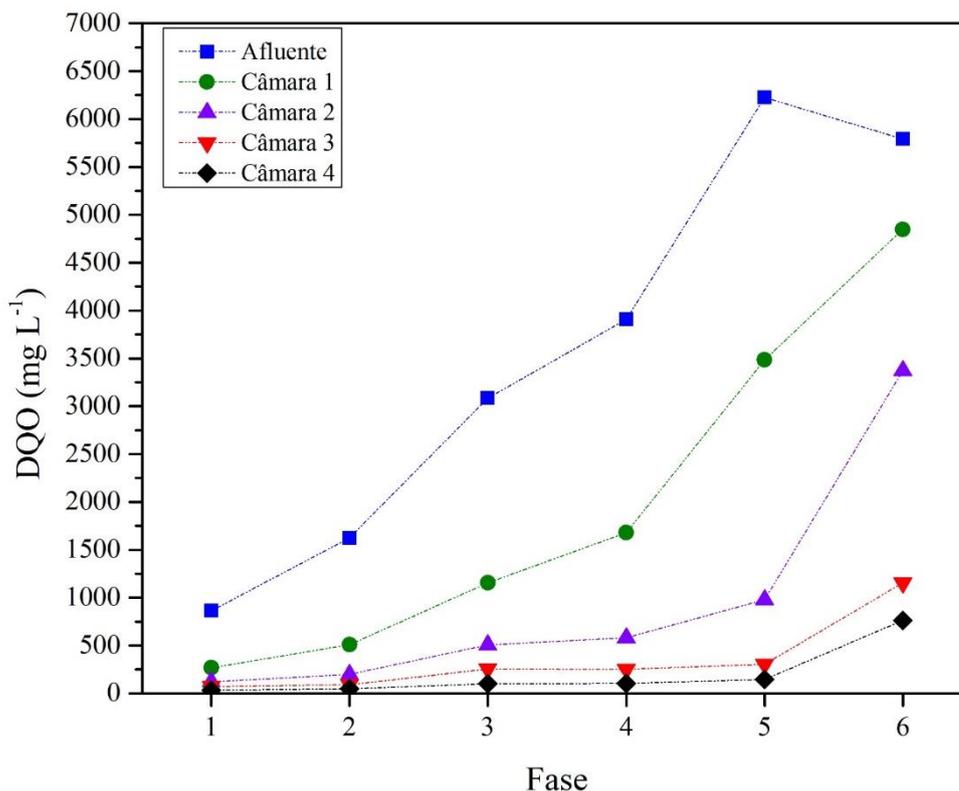
De fato, no presente estudo, é possível observar que até a fase 4 (Tabela 14), a C1 foi responsável pela maior remoção da matéria orgânica. Inclusive, ao se avaliar e calcular a COV individual da C1 (5 L), nota-se que essa câmara operou em COV entre de 2,3 (fase 1) a $10,4 \text{ kg DQO m}^{-3}\text{d}^{-1}$ (fase 4), valor este interessante quando se almeja o aumento de escala deste tipo de reator. Em suma, aproximadamente 65% da eficiência global do reator foi obtida por 1/3 do volume do sistema anaeróbio. Relato similar pode ser observado no trabalho desenvolvido por Vuitik (2017) para o tratamento de vinhaça de cana de açúcar ($\text{DQO} \sim 18,0 \pm 1,4 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$) em um RCA de quatro câmaras idênticas. Segundo o autor, a primeira câmara do reator operou em COV máxima de aproximadamente $9 \text{ gDQO L}^{-1}\text{d}^{-1}$, e foi obtida uma eficiência média de remoção de aproximadamente 70%.

A partir da Fase 5, a C1 apresentou redução significativa em termos de eficiência de remoção, devido principalmente a perda de biomassa, quando a concentração de SSV do efluente desta câmara atingiu valor máximo de $1,7 \text{ g L}^{-1}$ (Tabela 15). Logo, a C2 se tornou o

compartimento mais eficiente do RCAA, chegando a remover até 72% e 83% de toda a carga orgânica aplicada, em termos de DQO_T e DQO_F , respectivamente (Tabela 14).

Os dados referentes ao monitoramento de desempenho do RCAA em termos de concentração de DQO_T para cada câmara ao longo do período de operação, está apresentado na Figura 10. Neste caso, é possível observar que a concentração de DQO foi decrescente ao longo das câmaras do reator.

Figura 10. Valores médios de DQO_T obtidos durante as 6 fases de operação.



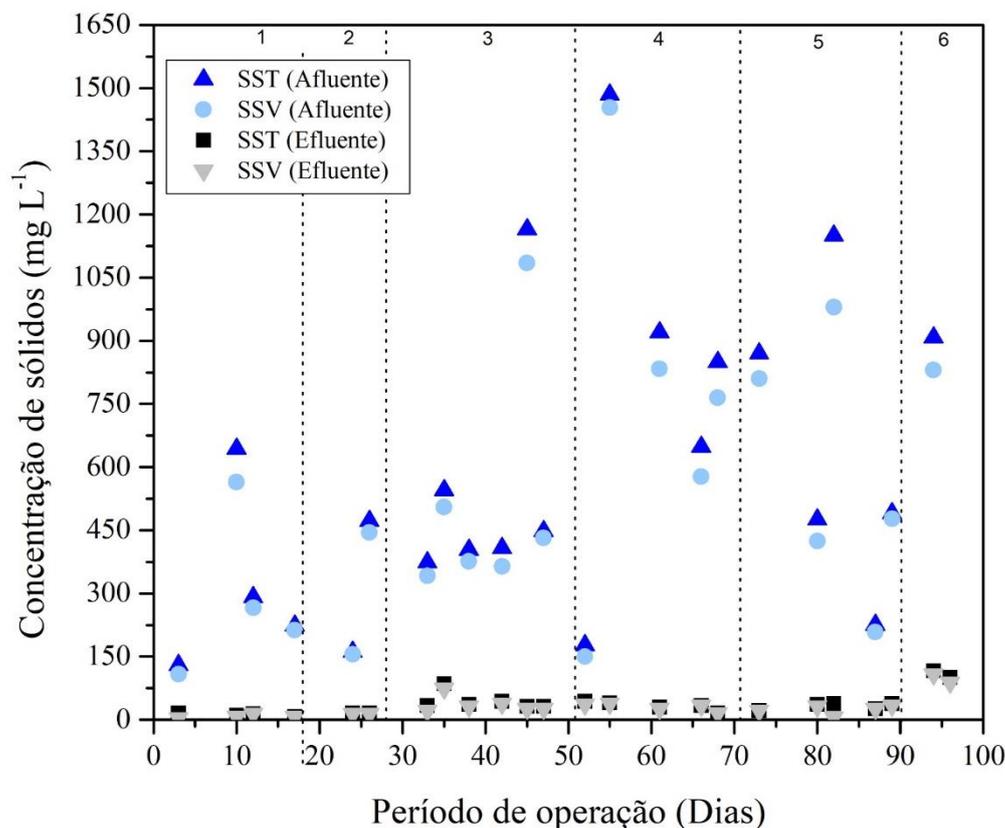
Fonte: Autora, 2019.

Wang et al. (2009) obtiveram resultados similares em um RCAA adaptado (37 L de volume útil) de três câmaras anaeróbias seguida por um decantador e posterior câmara aeróbia no tratamento de água residuária da indústria processadora de batata, no qual a primeira câmara removeu 72% da concentração de DQO aplicada ($2711,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), e as duas câmaras seguintes 81%, sendo que o sistema anaeróbio foi capaz de reduzir até 93,2% da matéria orgânica presente no efluente.

Na Figura 11 apresenta-se o comportamento das concentrações de SST e SSV no afluente e no efluente final ao longo do período de operação (etapa I). Durante o experimento, o sistema demonstrou boa retenção da biomassa, com concentrações médias de SST no efluente entre 85,0 e 353,0 mg L^{-1} , no sistema anaeróbio, e entre 12,0 e 108,0 mg L^{-1} para o sistema aeróbio,

sendo que as maiores concentrações de sólidos, tanto no efluente, quanto no afluente foram observadas durante a fase 6 (Figura 11). Os baixos valores obtidos indicam estabilidade e boa assimilação do substrato por parte da biomassa inoculada.

Figura 11. Variação temporal da concentração de SST e SSV no afluente e efluente final durante as fases da etapa I.



Fonte: Autora, 2019.

Os valores médios da concentração de sólidos (SST e SSV) de cada fase para o efluente de cada compartimento do RCAA estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Valores médios e desvio padrão da concentração de SST e SSV para o efluente das câmaras anaeróbias durante as fases da etapa I.

Fase	C1		C2		C3	
	SST (mg L ⁻¹)	SSV (mg L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)	SSV (mg L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)	SSV (mg L ⁻¹)
1	86±36	70±26	77±44	63±32	85±104	70±82
2	100±0	94±0	134±0	114±0	111±10	86±0
3	921±332	791±278	290±83	243±83	186±136	160±125
4	876±214	783±192	227±60	202±53	135±20	114±16
5	1543±521	1397±484	399±66	313±98	136±31	102±27
6	1405±0	1261±0	708±0	668±0	353±112	280±54

Fonte: Autora, 2019.

Observa-se que a C1 foi a câmara que apresentou maior perda de biomassa durante todo o período de operação, apresentando uma perda equivalente, em termos de SSV, de $70,0 \pm 1261,0 \pm \text{mg L}^{-1}$ na fase 1 à fase 6. Tal fato pode ser explicado devido a C1 ser a primeira câmara do reator, ou seja, a que recebe o choque de carga orgânica e hidráulica aplicado ao sistema. Somente a biomassa adaptada foi capaz de ser retida na câmara, onde a condição acidogênica provavelmente prevaleceu à parte da elevação da concentração do substrato.

De acordo com Reynaud & Buckley (2016), a separação do reator em compartimentos se mostra como fator importante para o processo de tratamento, no qual flutuações ou mudanças bruscas na alimentação podem ser absorvidas ao longo das câmaras sem afetar as câmaras finais anaeróbias, nas quais geralmente a diversidade microbiana é composta em sua maioria por arqueias metanogênicas, que predominam para o tratamento biológico.

Em termos de concentração de sólidos em suspensão para as câmaras anaeróbias durante as fases 5 e 6, os valores obtidos assemelham-se aos reportados no trabalho de Conceição (2016), que utilizou um RCA de quatro câmaras para o tratamento de vinhaça (SST de $1,40 \pm 0,84 \text{ g L}^{-1}$). Segundo o autor, foi observado perda de sólidos do sistema, principalmente em C1, que apresentou concentração de SST de aproximadamente $1,5 \text{ g L}^{-1}$, provavelmente decorrente do arraste de biomassa pelas bolhas de biogás formadas no interior do reator. Além disso, as menores concentrações de sólidos foram obtidas para as últimas câmaras, tal como no presente trabalho, pois grande parcela do material particulado ter sido retida nos primeiros compartimentos. Vale ressaltar que o autor trabalhou com COV entre $0,5 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ até $2,5 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$.

Controle do oxigênio dissolvido

Como melhoria no polimento do efluente anaeróbio, torna-se interessante a presença de uma câmara aeróbia nesta configuração de reator. Neste contexto, o oxigênio dissolvido é um fator importante para promoção e desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pela digestão aeróbia da matéria orgânica, que deve ser mantido entre $1,0$ a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2015). Os valores médios e desvio padrão da concentração de OD obtida durante todas as fases para a efluente final estão apresentados na Tabela 16. Durante a fase 5 não foi possível acompanhar a concentração de OD devido a problemas de calibração do medidor.

Tabela 16. Valores médios e desvio padrão de OD para a câmara aeróbia em todas as fases na etapa I.

OD (mg L ⁻¹)	Fase					
	1	2	3	4	5	6
Média	3,08	3,77	1,94	2,10	-	0,75
Desvio padrão	0,45	1,34	0,60	0,89	-	0,10

Fonte: Autora, 2019.

Outro importante fator pertinente à concentração de OD no efluente final está relacionado ao seu descarte em corpos d'água. Segundo a legislação federal vigente (CONAMA 357/2005 e 430/2011), a concentração de OD deve estar na pior condição acima de 2 mg L⁻¹ para descarte em corpos d'água Classe 4 (águas que podem ser apenas destinadas a navegação e a harmonia paisagística).

Pode-se observar que foram obtidos resultados superiores ao mínimo permitido durante as fases 1 a 4, e somente na fase 6 foi obtido um valor muito abaixo do mínimo. Tal fato pode estar relacionado ao aumento da carga orgânica recebida na C4 durante a fase 6 (DQO = 1154,3 mgO₂ L⁻¹), o que ocasionou um rápido e contínuo aumento da concentração de lodo e consumo excessivo do OD. Mesmo assim, para os padrões de qualidade do Estado de São Paulo, o valor obtido na fase 6 está de acordo com Decreto Estadual nº 8468/76, que permite um valor de OD superior a 0,5 mg L⁻¹ para efluentes a serem descartados em rios Classe 4 (SÃO PAULO, 1976).

pH

Em relação ao monitoramento em termos de pH, os valores médios obtidos para o afluente e efluente de todas as câmaras durante as 6 fases de operação pode ser observado na Tabela 17.

Tabela 17. Valores médios do pH do afluente e efluente de cada câmara durante todas as fases da etapa I.

Fase	pH				
	Afluente	C1	C2	C3	C4
1	6,88	7,13	7,37	7,31	8,44
2	7,20	7,44	7,61	7,77	8,52
3	6,67	7,28	7,58	7,88	8,55
4	6,18	6,72	7,37	7,66	8,45
5	5,76	6,69	7,11	7,63	8,45
6	5,51	5,90	6,46	7,61	8,23

Fonte: Autora, 2019.

De acordo com Von Sperling & Chernicharo, (2015), os microrganismos produtores de metano possuem crescimento ótimo na faixa de pH que varia de 6,6 até 7,4, embora a estabilidade do processo anaeróbio pode ser atingida para formação de metano em uma faixa maior de pH (6,0 - 8,0). O melaço de soja bruto possui pH relativamente baixo, em torno de 5,7, e mesmo com a adição de água como forma de diluição e o bicarbonato de sódio, o meio de alimentação apresentou pH abaixo do ideal para uma digestão anaeróbia.

Ainda segundo os autores, valores de pH inferior a 6 devem ser evitados, pois podem ocasionar a inibição das arqueias metanogênicas. Entretanto, mesmo com o pH do meio de alimentação abaixo do valor ideal, foram obtidos valores de pH, durante as fases 1 – 5, dentro da faixa ótima de operação para os efluentes de todas as câmaras. Segundo Mosey, (1983), processos anaeróbios produzem alcalinidade na conversão da matéria orgânica e essa alcalinidade pode ser empregada para controlar o pH do sistema. Tal fato, ressalta a excelente estabilidade do processo, promovendo elevadas eficiências de conversão da matéria orgânica.

Vale ressaltar que durante as fases 1 a 4, por meio da análise dos valores de pH (Tabela 17), não é possível notar a separação entre as fases do processo anaeróbio (acidogênese e metanogênese) conforme esperado para o reator compartimentado. Segundo Speece (1983), os valores de pH ideal para o processo acidogênico está entre a faixa de 4 – 6, ao contrário dos valores obtidos para as câmaras, que situou na faixa entre 6 – 8. De fato, de acordo com Ahring, et al. (1995), sistemas altamente tamponados apresentam pequenas variações do valor do pH, como é o caso do sistema em estudo, no qual foi utilizado um alcalinizante no meio de alimentação.

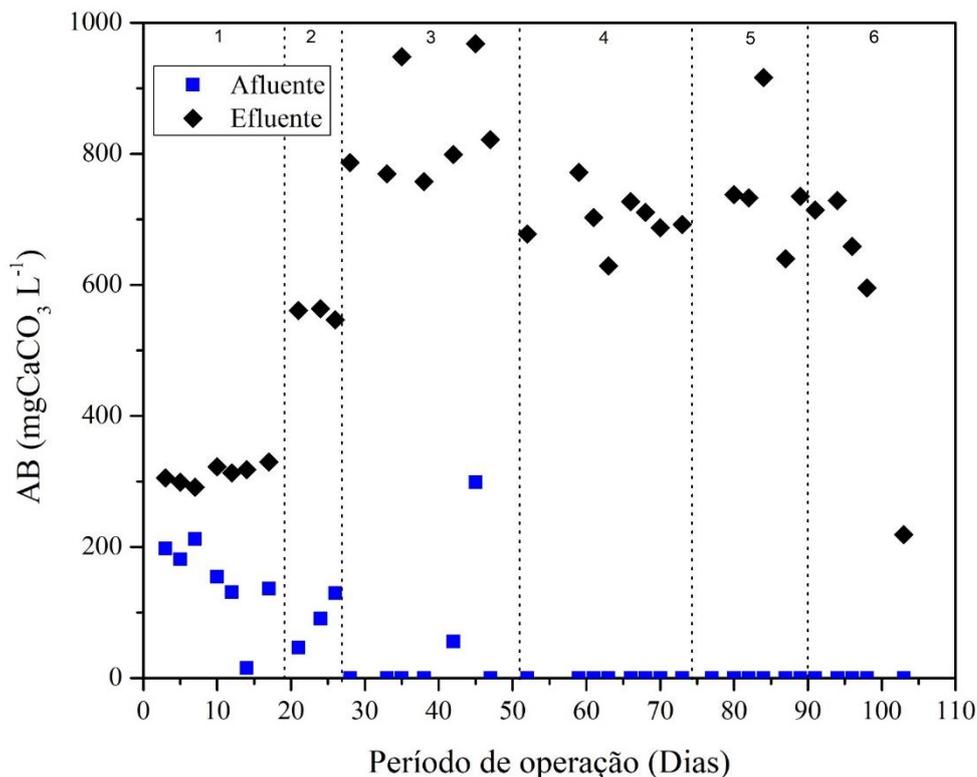
Porém, durante a fase 5, pode-se observar que a C1 passou a apresentar um comportamento com prevalência de acidogênese devido a redução do valor de pH de 6,18 a 5,76 (Tabela 17). Foi a partir da fase 5 que o sistema compartimentado começou a apresentar leve indício de separação de fases, sendo que durante a acidogênese ocorre a conversão dos compostos de cadeia longa para produção de ácidos graxos. Como consequência, o valor de pH é reduzido e estes ácidos, por sua vez, são consumidos durante metanogênese, ocasionando um incremento do valor de pH nas câmaras seguintes conforme pode ser observado na Tabela 17.

A partir da fase 6, devido ao desequilíbrio do sistema causado pela redução do TDH, as C1 e C2 passaram a exibir menores valores de pH, causado, principalmente, pelo acúmulo de ácidos e redução da capacidade de tamponamento do meio, mesmo com a adição de maiores concentrações de alcalinizante, a qual foi elevada de 1 g L^{-1} a 3 g L^{-1} .

Alcalinidade

De acordo com Speece (1983), alcalinidade é um dos principais parâmetros relacionado aos tratamentos de águas residuárias porque está diretamente ligado ao controle do pH do sistema, sendo, também, a medida de capacidade de neutralização do meio na presença de ácidos. Na Figura 12 estão apresentados os valores de alcalinidade a bicarbonato (AB) para o afluente e efluente final.

Figura 12. Valores de AB do afluente e efluente final em todas fases durante a etapa I.



Fonte: Autora, 2019.

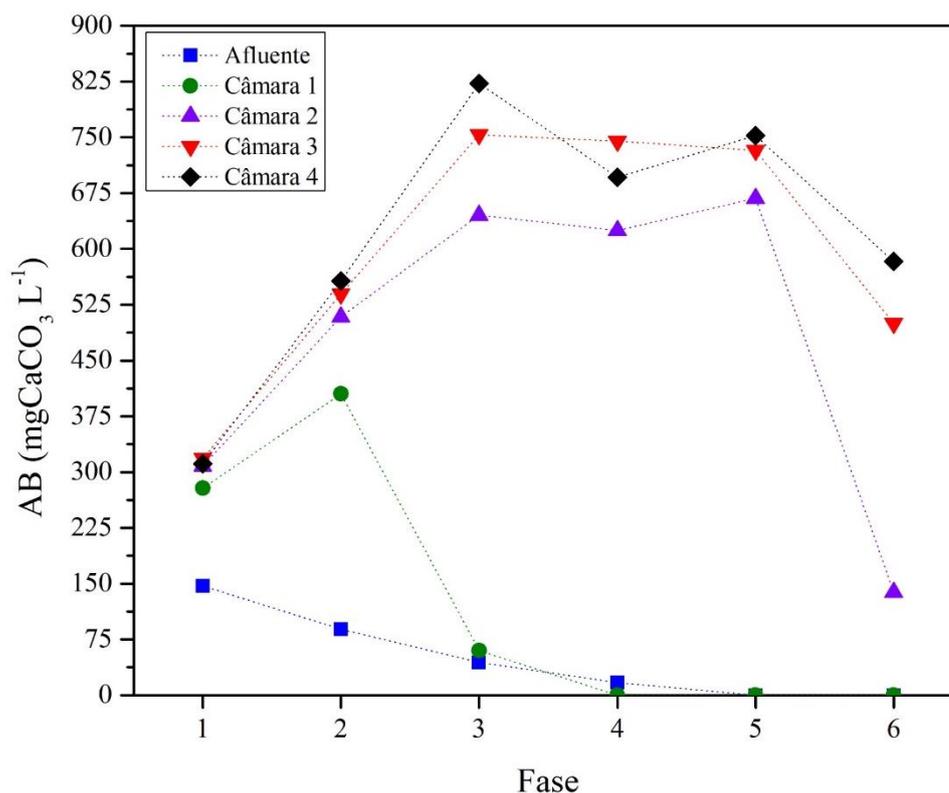
É possível analisar que o meio de alimentação, mesmo com a adição de alcalinizante, apresentou baixos valores de concentração de AB, variando de $146,9 \pm 65 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ na fase 1 até $16,9 \pm 47 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ na fase 4. As fases 5 e 6, nas quais a concentração de DQO chegou a 6000 mg L^{-1} , a alcalinidade a bicarbonato no afluente praticamente foi inexistente. A presença de grande quantidade de melaço no meio de alimentação e a sua provável degradação no frasco de alimentação pode explicar o consumo prévio de alcalinidade via bicarbonato de sódio.

No entanto, foram obtidas elevadas concentrações de AB em todas as fases para o efluente final, que variaram de $311,1 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (fase 1) até o máximo de $822,4 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ na fase 3, comprovando que o sistema anaeróbico foi capaz de produzir alcalinidade durante a conversão de ácidos, de acordo com Mosey (1983).

O tamponamento do substrato contendo melaço de soja com bicarbonato de sódio (1 a 4 g $\text{NaHCO}_3 \text{L}^{-1}$) foi também realizado no trabalho inicial desenvolvido por Rodrigues, et al. (2018) que utilizou este subproduto para produção de biogás utilizando um reator UASB (12 L). Os autores concluíram que o uso de alcalinizante foi fundamental para o processo de degradação anaeróbia ocorresse adequadamente. Embora os processos anaeróbios gerem alcalinidade na conversão de ácidos voláteis intermediários, a adição de um agente alcalinizante é extremamente recomendada para a digestão anaeróbia com alta taxa de carboidratos (CHERNICHARO, 1997), como é o caso do melaço de soja utilizado em ambos os estudos.

O comportamento da alcalinidade a bicarbonato ao longo das câmaras do RCAA está apresentado na Figura 13. Nota-se que a concentração de AB foi crescente ao longo dos compartimentos relativa as fases (1-5), com exceção ao efluente da C1, que a partir da fase 4, não apresentou concentração de AB, tal como o afluente.

Figura 13. Valores médios de AB do afluente e efluente das câmaras durante as fases de operação da etapa I.



Fonte: Autora, 2019.

Com relação às demais câmaras, destacam-se os valores de AB para o efluente da C3 e da C4. Tais efluentes apresentaram valores próximos, nos quais foram obtidas as concentrações médias de $625,9 \pm 172,2 \text{ mgCaCO}_3 \text{L}^{-1}$, para a C3, e $636,9 \pm 182,1 \text{ mgCaCO}_3 \text{L}^{-1}$ para a C4, em todo o período de operação. Tal fato está relacionado devido o processo aeróbio não gerar

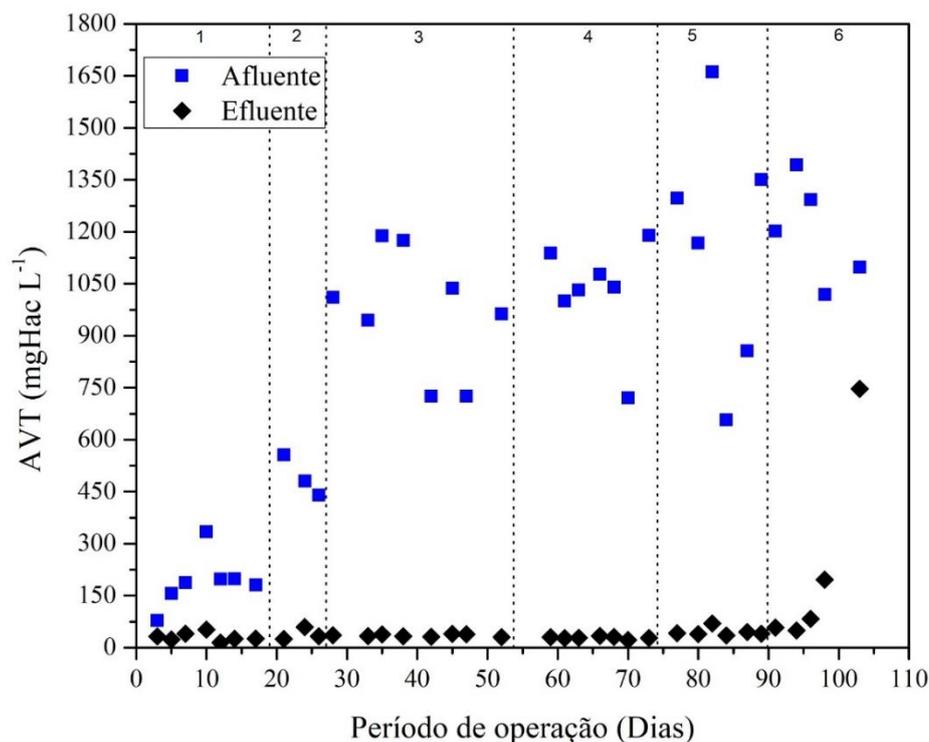
alcalinidade. Segundo Speece (1996), sistemas aeróbios também necessitam de alcalinidade adequada para neutralizar o excesso de H_2CO_3 produzido pelos microrganismos aeróbios, principalmente em sistemas onde ocorre efetiva transferência de oxigênio (elevada concentração de oxigênio dissolvido no meio).

Portanto, o RCAA apresentou condições efetivas de geração de alcalinidade nas câmaras anaeróbias, promovendo estabilidade do processo durante as fases 1 a 5, sendo estas fases nas quais foram obtidas elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica. Somente na fase 6, o sistema não suportou o choque hidráulico promovido pelo aumento da vazão do afluente, na qual a geração de AB foi drasticamente reduzida em todas as câmaras do reator, perdendo a capacidade de tamponamento do sistema, proporcionando o acúmulo de ácidos orgânicos.

Ácidos voláteis

Ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade e pH estão relacionados entre si e influenciam igualmente a digestão anaeróbia (CHERNICHARO, 2007). Além disso, o equilíbrio na concentração dos ácidos voláteis é um bom indicador de adequado funcionamento de um reator anaeróbio e sua concentração é de grande importância no acompanhamento da atividade das bactérias (SPEECE, 1996). Na Figura 14 estão apresentados os valores obtidos de AVT para o afluente e efluente final para as 6 fases.

Figura 14. Valores de AVT do afluente e efluente final nas fases de operação da etapa I.

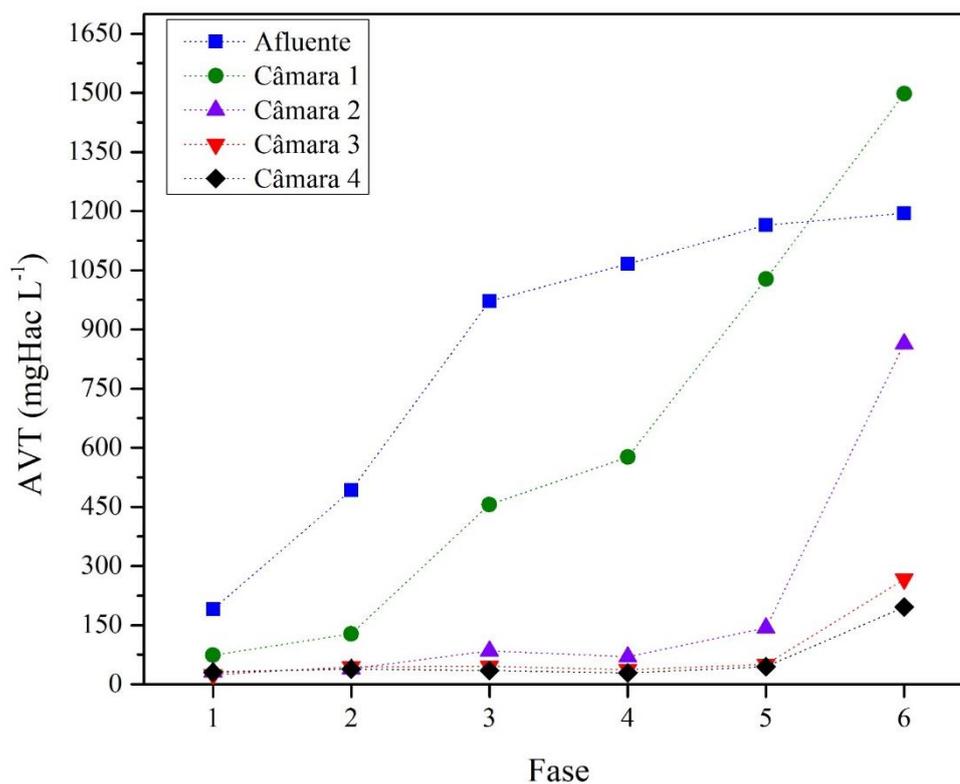


Fonte: Autora, 2019.

Durante todas as fases foram obtidos elevados valores de concentração de AVT no afluente, com variação de $190,6 \pm 76 \text{ mgHac L}^{-1}$ na fase 1 até $1194,8 \pm 134 \text{ mgHac L}^{-1}$ na fase 6. Nota-se que o incremento da concentração de ácidos no afluente está diretamente relacionado ao aumento da concentração de matéria orgânica ao longo das fases de operação e seu posterior consumo para obtenção de baixas concentrações no final. No entanto, para o efluente final, foram obtidos valores relativamente baixos, entre $30,6 \pm 12,2 \text{ mgHac L}^{-1}$, na fase 1 até $44,9 \pm 12,4 \text{ mgHac L}^{-1}$ na fase 5. Somente na fase 6, na qual o sistema apresentou elevado acúmulo de AVT, o efluente final apresentou valores acima de 700 mgHac L^{-1} .

O comportamento da concentração de AVT ao longo do RCAA está apresentado na Figura 15. De uma forma geral, a concentração de AVT diminuiu desde a C1 até a saída do reator. Com o aumento da carga orgânica, houve um significativo aumento da concentração de AVT do afluente, atingindo valores superiores a $1000 \text{ mgHac L}^{-1}$ a partir da fase 3.

Figura 15. Valores médios de AVT do afluente e efluente das câmaras durante as fases de operação da etapa I.



Fonte: Autora, 2019.

Pela análise do perfil de AVT ao longo das câmaras do reator é possível observar que houve separação entre as fases do processo anaeróbio, principalmente a partir da fase 4. De fato, a primeira câmara do reator (C1) apresenta uma maior concentração de AVT entre os

compartimentos, ao passo que a C3 tem a menor concentração de AVT em todas as fases de operação. A diferença entre os compartimentos cria diferentes condições ambientais, o que o torna favorável para um tipo específico de microrganismo no processo anaeróbio (BARBER; STUCKEY, 1999).

Similarmente, ressalta-se o estudo desenvolvido por Oliveira et al., (2015) para o tratamento de águas residuárias de suinocultura (concentração de AVT: 735 a 1108 mgHAc L⁻¹) utilizando um RCA (530L) de três câmaras aplicando uma carga orgânica volumétrica de 5,0 a 10,1 g DQO L d⁻¹. Os autores reportaram que o efluente da câmara 1 do RCA apresentou as maiores concentrações de AVT em relação as outras, com valores entre 185 a 587 mgHAc L⁻¹, 123 a 188 mgHAc L⁻¹ e de 104 a 170 mgHAc L⁻¹ nas câmaras 1, 2 e 3, respectivamente. Esses resultados indicam maior produção de ácidos orgânicos na câmara 1, que pode ser em decorrência de maior atividade das bactérias hidrolíticas e acidogênicas do que nos demais compartimentos do reator, confirmando a possibilidade de separação parcial da fase metanogênica nas câmaras posteriores.

Diversos outros estudos envolvendo o reator compartimentado evidenciaram a separação de fases ao longo do reator com base nos valores de AVT, principalmente em trabalhos empregados no tratamento de efluentes de alta carga orgânica tais como água residuária do processamento de soja (Zhu et al., 2008); produção de biodiesel (Phukingngam et al., 2011); e vinhaça (Sayedín et al., 2018).

Além disso, observa-se na Figura 15, que a C1 foi responsável por consumir aproximadamente 60% do AVT presente no substrato, mesmo quando a concentração no afluente apresentou elevados valores (AVT > 1000 mgHAc L⁻¹), sem desestabilizar as demais câmaras, o que ressalta a capacidade do reator em absorver choques de carga orgânica. As câmaras subsequentes foram capazes de consumir o AVT restante, sendo que o efluente final apresentou baixas concentrações durante as fases 1 até 5.

Comportamento similar foram obtidos por Saritpongteeraka e Chaiprapat, (2008) que avaliaram o tratamento de água residuária da produção de látex, caracterizada pela elevada concentração de AVT e sulfato. Ao empregar um RCA (23 L) de quatro câmaras, os autores observaram que aproximadamente 75% da concentração de AVT no afluente, em torno de 970 ± 101 mgHAc L⁻¹ foi reduzida para 249 ± 25 mgHAc L⁻¹ no primeiro compartimento do reator. A eficácia da primeira câmara em consumir o AVT presente no substrato, permitiu que a concentração de AVT fosse reduzida a valores que possibilitam a digestão anaeróbia eficaz nos demais compartimentos do reator.

Na Tabela 18 estão apresentados os vários ácidos orgânicos, e suas concentrações, obtidas por meio da análise de cromatografia líquida do afluente e efluente das câmaras C1 e C2. Foram analisadas as fases 1, 3, 4 e 5. O efluente das câmaras C3 e C4 não apresentaram concentrações detectáveis de ácidos em nenhuma das fases analisadas. Durante a fase 1 somente o afluente apresentou concentrações detectáveis dos seguintes ácidos: fórmico (HFo), acético (HAc) e propiônico (HPr), cuja soma total das concentrações é próxima ao calculado via titulação (181 mg L⁻¹ para 190,6 mg L⁻¹). Ácido fórmico foi detectado apenas no afluente, com concentração crescente ao decorrer das fases. De acordo com Hayes et al., (2006), o ácido fórmico detectado no afluente em elevadas concentrações, pode ser originário de resíduos lignocelulósicos presentes no melaço de soja.

Tabela 18. Caracterização e quantificação dos ácidos voláteis totais presentes no afluente (A) e efluentes das C1 e C2 durante a etapa I.

Fase	Concentração (mg L ⁻¹)									
	Fórmico		Acético		Propiônico			Butírico		Valérico
	A	A	C1	C2	A	C1	C2	A	C1	C1
1	86,0	86,4	N/D	N/D	8,6	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
3	188,3	136,8	37,0	N/D	12,9	61,8	N/D	N/D	N/D	N/D
4	247,3	493,3	287,7	N/D	72,8	171,9	22,6	13,2	184,2	27,5
5	431,1	366,7	620,7	61,4	52,2	171,2	50,5	43,0	194,2	38,3

N/D – Não detectável.

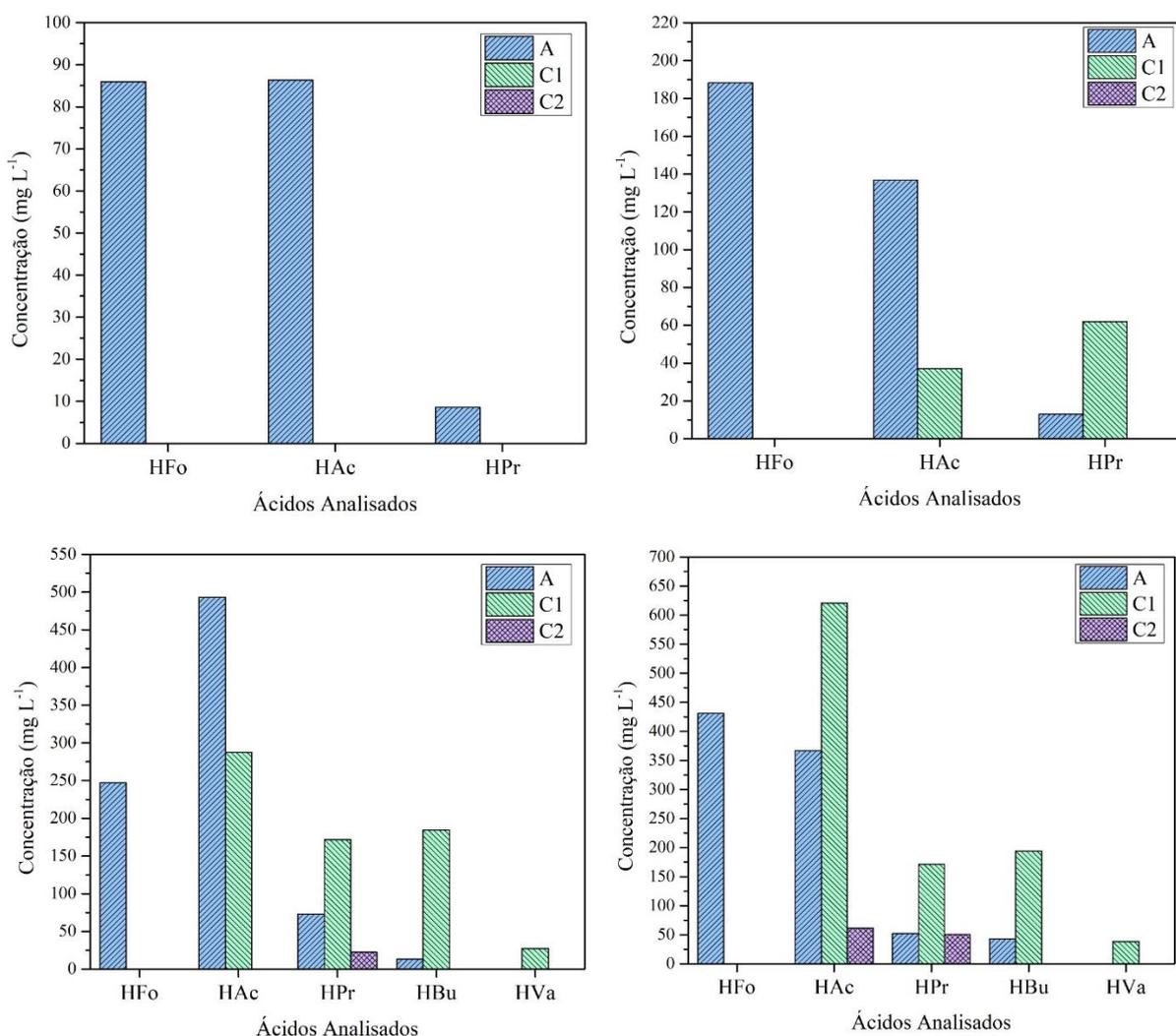
Fonte: Autora, 2019.

Ácido acético foi detectado em todas as fases no afluente e após a fase 3 no efluente da C1, ressaltando que a partir da fase 4, seus valores de concentração foram superiores ao do afluente, o que evidencia o caráter acidogênico da C1. Enquanto, na fase 5, o ácido acético foi detectado na C2, que provavelmente se tornaria acidogênica.

Ácido propiônico foi detectado em todas as fases no afluente, após a fase 3 no efluente da C1 e no efluente da C2 nas fases 4 e 5. Nas fases 4 e 5 também foi encontrado ácido butírico (HBu) no afluente e efluente da C1. Por fim, ácido valérico (HVa) esteve presente somente no efluente da C1.

Na Figura 16 está apresentado o comportamento dos ácidos orgânicos para o afluente e efluente das câmaras C1 e C2 ao longo das fases analisadas. Observa-se que o aumento da concentração de DQO (matéria orgânica) no afluente ao decorrer das fases de operação está diretamente relacionado ao aumento da geração de ácidos orgânicos nas duas primeiras câmaras do reator.

Figura 16. Perfis de ácidos orgânicos no afluente e do efluente das câmaras C1 e C2 durante as fases 1 (a), 3 (b), 4 (c) e 5(d) da etapa I do experimento.



Fonte: Autora, 2019.

Os ácidos orgânicos detectados são considerados metabólitos produzidos pela fermentação de compostos orgânicos presentes no substrato de alimentação do reator (SPEECE, 1996). A presença principalmente de ácido acético no afluente evidencia a degradação do melão antes mesmo de entrar no reator.

Na fase 1 (Figura 16.a), foram detectados ácidos de cadeia curta (1 a 3 carbonos) somente no afluente que foram prontamente consumidos já na C1. Nota-se na fase 3 (Figura 16.b) aumento acentuado da concentração de ácido fórmico, acético e propiônico no afluente de 86,0 a 188,3 mg L⁻¹, 86,4 a 136,8 mg L⁻¹ e 8,6 a 12,4 mg L⁻¹, respectivamente. A C1 removeu 100% e 73% dos ácidos fórmico e acético, respectivamente. Porém, a concentração de ácido propiônico foi superior na C1, o que pode estar relacionado ao aumento da carga orgânica no

sistema. Todos os ácidos produzidos na C1 foram totalmente consumidos na C2, que não apresentou concentrações detectáveis.

A partir da fase 4 e 5 (Figura 16. c e d) houve incremento na quantidade de ácidos orgânicos, principalmente acético e butírico, em virtude do aumento da carga orgânica aplicada ao sistema. Tal fato implica na maior disponibilidade de matéria orgânica para ser consumida pelos possíveis microrganismos acidogênicos presente nas câmaras 1 e 2, cujos efluentes apresentaram concentrações superiores de ácido propiônico.

Estes ácidos orgânicos são considerados produtos de fermentação ideais para a fase metanogênica, devido à facilidade de serem metabolizados pelas arqueias metanogênicas em metano (TARTAKOVSKY; GUIOT, 1997). Vale ressaltar que o ácido acético e butírico não apresentaram quantidades detectáveis no efluente da C3 em nenhuma das fases, e desta forma, tal como os ácidos propiônico e valérico, foram possivelmente convertidos a biogás.

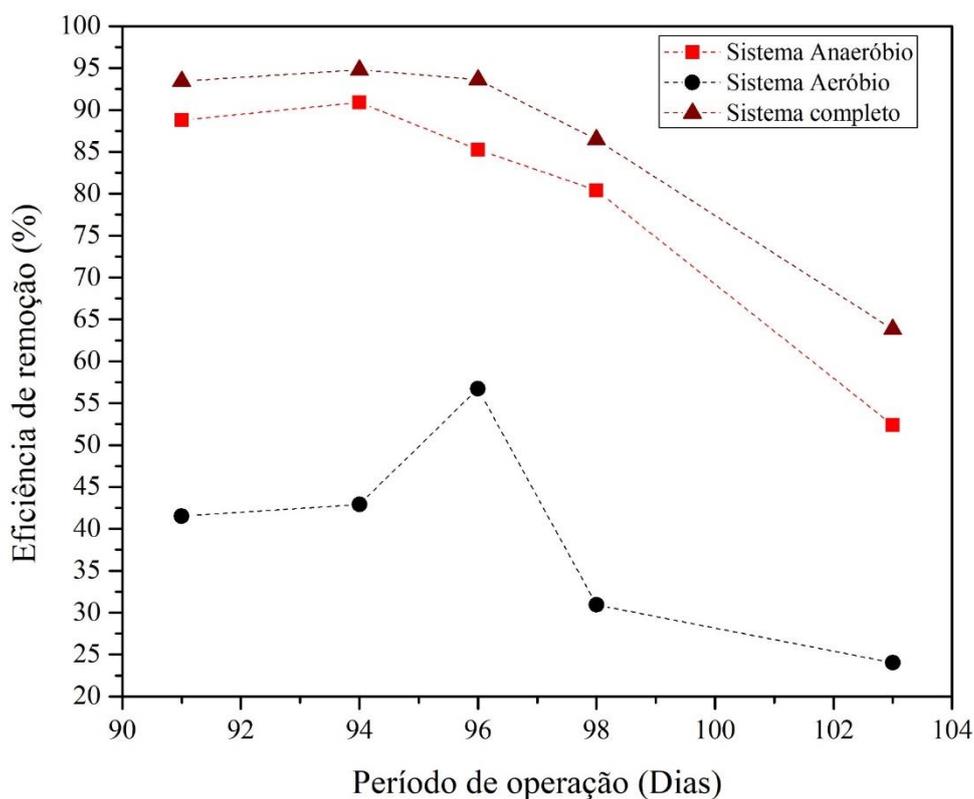
Durante a etapa I, a predominância de acetato e butirato para valores relativamente altos de pH (Tabela 17) nas câmaras 1 e 2 está relacionado com a configuração do reator em compartimentos. Tal fato, pode estimular a produção de produtos intermediários na fase acidogênica favoráveis aos microrganismos da fase metanogênica, similarmente ao demonstrado por Baloch et al., (2006). De acordo com Speece et al., (1997), o projeto do reator pode desempenhar um papel realmente importante na seleção de populações microbianas no interior do sistema.

5.1.2. Fase 6

Após a confirmação da potencialidade do RCAA no tratamento de melaço de soja em diferentes concentrações (fases 1 a 5) para um TDH relativamente alto de 48h, optou-se em reduzir o TDH para 36 horas. Portanto, a vazão de alimentação foi incrementada de $0,42 \text{ L h}^{-1}$ para $0,55 \text{ L h}^{-1}$, sendo mantida a concentração de substrato ($\text{DQO} = 6000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$).

Inicialmente, o sistema se mostrou estável, apresentando elevada eficiência de remoção (88% e 94% para o sistema anaeróbio e completo, respectivamente), conforme apresentado na Figura 17. Porém, após 9 dias de operação, foi verificado elevada perda de biomassa, principalmente nas duas primeiras câmaras (Tabela 15), o que ocasionou diversos problemas de entupimento, transbordamentos e outros problemas operacionais. Inclusive, nota-se o sistema aeróbio foi afetado a partir do 98º dia de operação.

Figura 17. Valores diários de eficiência de remoção obtidos durante a fase 6 da etapa I para o RCAA



Fonte: Autora, 2019.

A partir disso, todas as câmaras foram afetadas conforme pode ser verificado na Tabela 19, devido ao acúmulo de ácidos voláteis em todo o sistema ocasionando realmente a “falência” do reator. De acordo com Sawyer e McCarty (1978), o acúmulo de ácidos voláteis pode ter um efeito negativo sobre a digestão anaeróbia se a capacidade de tamponamento for extrapolada e o pH decrescer para níveis desfavoráveis para a biomassa ativa no reator.

Tabela 19. Valores diários de concentração de ácidos voláteis para a fase 6 da etapa I.

Dia	Ácidos Voláteis (mgHac L ⁻¹)				
	Afluente	C1	C2	C3	C4
91	1201,7	-	-	74,1	57,4
94	1392,7	-	-	68,2	49,0
96	1293,1	1574,7	466,3	132,1	82,5
98	1018,7	-	-	328,2	196,1
103	1097,6	1892,2	1982,7	945,2	747,0

Fonte: Autora, 2019.

Devido a todos os problemas encontrados durante esta fase, o reator foi parado e seu conteúdo descartado e interior limpo. Neste caso, foi possível constatar que elevadas

concentrações de AVT se caracterizaram como um dos principais aspectos limitantes que afetam a conversão anaeróbia do melaço de soja. De modo geral, é possível concluir que são necessários tempos de detenção elevados para viabilizar a etapa da hidrólise. A aplicação de elevados TDHs está em acordo com o trabalho de Rodrigues, 2019, no qual não foram obtidos resultados satisfatórios ao se aplicar TDH inferior a 24 h para tratamento de melaço de soja.

No presente estudo, possivelmente a primeira câmara do reator deveria apresentar um volume maior, e TDH relativamente superior em comparação as demais câmaras, para favorecer a hidrólise completa dos compostos orgânicos presentes no melaço de soja conforme discutido por Silva et al., (2016).

5.2. Etapa II: RCAA com reciclo do efluente final

A segunda etapa do trabalho apresentou modificações no aparato experimental, devido principalmente as dificuldades de operação para baixo TDH (36 h). Foi proposto o reciclo do efluente final anteriormente a entrada da C2, para a diluição e ajuste de pH do efluente da C1 de acordo com o proposto por Fujihira et al., (2018).

Outra modificação feita foi que a primeira câmara não recebeu inóculo prévio, sendo que foi realizada a fermentação natural da porção líquida constituída por melaço de soja e água de abastecimento público. Tal modificação possuía como principal objetivo o desenvolvimento de uma câmara estritamente fermentativa para a possível conversão dos carboidratos presentes em ácidos voláteis.

Devido ao baixo pH do efluente proveniente da câmara fermentativa, aliado a retirada de alcalinizante do afluente, o reciclo foi necessário para promover condições ideais para o desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios presentes nas câmaras 2 e 3. Além disso, alterou-se o tipo de inóculo utilizado. Neste caso empregou-se o lodo do tipo floculento com boa característica de sedimentabilidade (Teste em cone Imhoff) ao invés de granular, para assim evitar entupimentos e perdas por arraste.

O reator foi monitorado continuamente por 190 dias e em temperatura ambiente ($23,1 \pm 1,8^{\circ}\text{C}$) sendo que sete diferentes cargas orgânicas foram aplicadas ($0,20$ e $4,6 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$). Os resultados obtidos nesta etapa II do projeto serão apresentados e discutidos conforme os resultados da etapa I, e ao longo da discussão, ambas as etapas serão comparadas.

5.2.1. Desempenho e monitoramento do RCAA com reciclo

Para reiniciar a operação do reator nesta etapa, as câmaras C2 e C3 receberam, cada uma, aproximadamente 2 L de inóculo. O lodo utilizado foi do tipo floculento, o qual apresentou as

seguinte concentrações em termos de sólidos totais de $96,4 \text{ g L}^{-1}$, sólidos fixos de $50,0 \text{ g L}^{-1}$ e sólidos voláteis de $46,4 \text{ g L}^{-1}$.

A Tabela 20 apresenta os valores médios (M) e desvio padrão (dp) de DQO_T , DQO_F , SST e SSV obtidos durante todo o período de operação para o afluente e efluente final.

Tabela 20. Valores médios e desvio padrão dos principais parâmetros analisados para o afluente e efluente durante a etapa II.

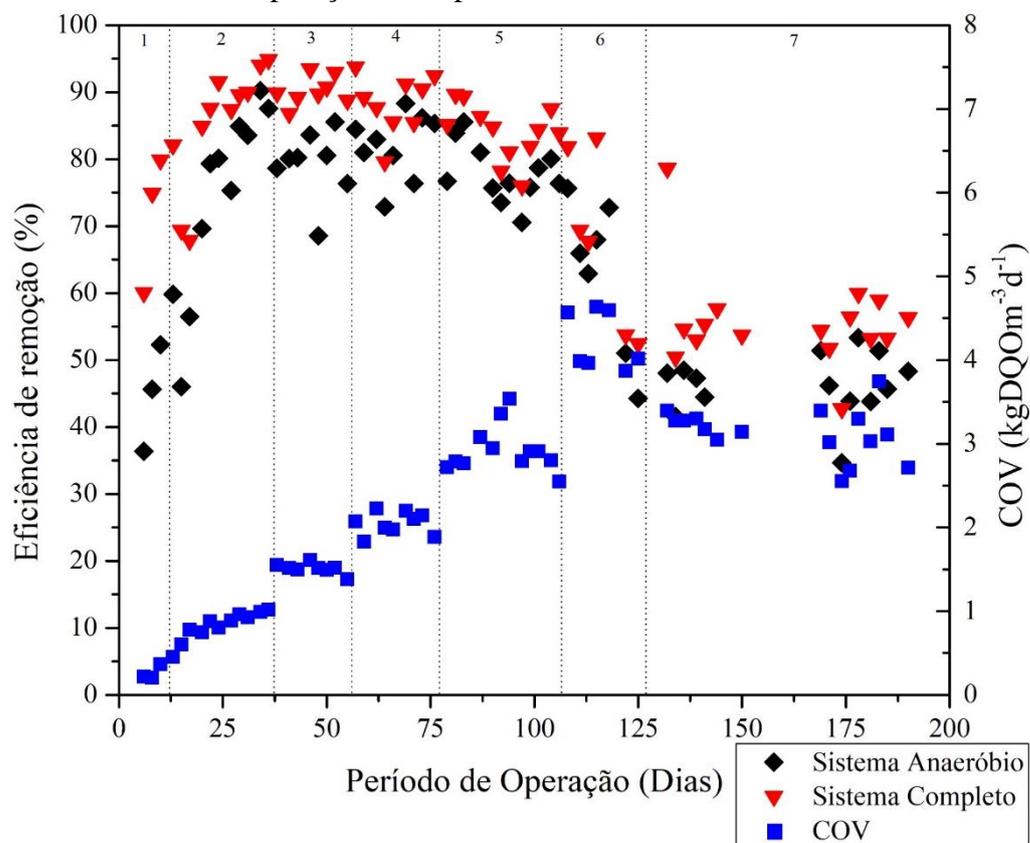
Parâmetro (mg L^{-1})	Fase (TDH)						
	1 (48 h)	2 (48 h)	3 (48 h)	4 (48 h)	5 (48 h)	6 (36 h)	7 (48h)
Afluente							
	<i>M±dp</i>						
DQO_T	623±240	1718±256	3021±127	4096±272	5975±555	5645±460	6267±602
DQO_F	543±237	1224±212	2317±328	2487±333	4349±322	4607±550	5057±760
SST	85±69	390±347	650±225	985±482	755±435	266±183	928±753
SSV	59±43	381±349	619±206	920±491	713±421	255±181	875±715
Efluente							
	<i>M±dp</i>						
DQO_T	147±30	227±121	294±68	475±176	1039±296	1736±628	2719±454
DQO_F	77±31	142±75	233±59	343±171	869±307	1480±686	2309±551
SST	50±42	72±69	59±23	98±47	120±32	162±27	234±117
SSV	49±42	60±57	48±14	75±37	105±26	147±22	210±95

Fonte: Autora, 2019.

Em termos de resultados, é possível observar na Tabela 20 que o incremento de carga orgânica aplicada influenciou a qualidade do efluente final, cuja DQO e a concentração de SST aumentaram gradativamente com a COV aplicada. Já nas fases 6 e 7 nota-se que o efluente final apresentou elevada concentração de DQO, devido principalmente ao acúmulo de ácidos ($909 \pm 409 \text{ mgHAc L}^{-1}$) ocasionado pela redução do TDH de 48h para 36h, sendo que o sistema passou a operar com um TDH total de 27h. Com relação à eficiência do sistema, desde a fase de adaptação (fase 1) até a fase 5, obteve-se valores de remoção de DQO superiores a 80%, tanto bruta, quanto filtrada conforme é apresentado na Figura 18.

Tendo em vista que na primeira etapa do projeto, o RCAA apresentou elevada capacidade de tratamento do melaço de soja, a etapa II foi voltada para a conversão de carboidratos (açúcares de cadeia longa) para ácidos (C1) e subsequente remoção nas C2 e C3, juntamente com avaliação do desempenho do reator sem a utilização de alcalinizante no meio de alimentação.

Figura 18. Carga orgânica volumétrica (COV) aplicada e eficiência de remoção de DQO_T do RCAA durante as fases de operação da etapa II.



Fonte: Autora, 2019.

Durante a fase 1, o sistema apresentou dificuldades de adaptação ao substrato devido, principalmente, ao caráter fermentativo da C1 e ao tipo de lodo utilizado, conforme será discutido a seguir. Foram obtidas baixas médias de eficiências de remoção de carga orgânica, tanto para as câmaras anaeróbias (C2 e C3), quanto ao sistema completo, de 48,5% e 74,2%, respectivamente. Ao se comparar com os resultados da etapa I (Figura 9), no qual a fase de adaptação foi relativamente rápida, e elevadas eficiências de remoção foram prontamente alcançadas, sendo superiores a 90%, a partir do 5º dia de operação.

A partir da fase 2, o sistema apresentou melhora em termos de estabilidade, com maiores eficiências, conforme é apresentado na Tabela 21, na qual estão resumidos os valores médios de eficiência de remoção para o sistema anaeróbio, aeróbio e completo durante as 7 fases. Após a fase 2 até 5, o RCAA apresentou satisfatória eficiência de remoção de DQO, tanto bruta, quanto filtrada, mesmo com o aumento da COV aplicada.

Tabela 21. Valores médios de eficiência de remoção de DQO_T e DQO_F para os sistemas anaeróbio, aeróbio e completo obtidos na etapa II.

Fase	Sistema anaeróbio		Sistema aeróbio		Sistema completo	
	DQO_T	DQO_F	DQO_T	DQO_F	DQO_T	DQO_F
1	48,5%	67,1%	51,0%	72,9%	74,2%	85,1%
2	75,3%	82,0%	43,4%	63,0%	85,7%	91,2%
3	79,2%	83,2%	51,9%	61,7%	90,2%	92,2%
4	82,0%	88,5%	36,0%	55,0%	88,4%	91,6%
5	77,9%	82,3%	28,4%	41,6%	84,0%	86,8%
6	62,9%	68,6%	19,3%	31,6%	68,0%	72,6%
7	46,3%	55,1%	17,4%	28,5%	55,6%	62,2%

Fonte: Autora, 2019.

A eficiência média de remoção de DQO_T manteve-se em torno de 75%, com a COV de $0,9 \text{ kgDQO m}^{-3}\text{d}^{-1}$ de 77,9% com $3,0 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ para o sistema anaeróbio. Vale ressaltar que, em termos de DQO_F , as câmaras anaeróbias atingiram remoção de até 89,4% para DQO de $6000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ (fase 5). Além disso, pode-se observar que cerca de 50 a 80% da matéria orgânica era removida já nas câmaras anaeróbias, permanecendo apenas a matéria orgânica recalcitrante para ser removida na câmara aeróbia, atingindo altos valores de remoção e superiores a 90% na fase 4.

Agora, comparando-se as eficiências de remoção de DQO_T obtidas na etapa II com as da etapa I (Tabela 13), nota-se que a qualidade, em termos da relação ST/SV, do lodo utilizado na etapa II estava na faixa de 0,5, o que pode ter afetado o desempenho do sistema das câmaras 2 e 3. Segundo Chernicharo, (1997), tal relação deve se estar dentro da faixa ideal de 0,7 a 0,8 (tal como na etapa I), onde uma maior quantidade de biomassa está disponível para o consumo de substrato.

Além disso, o lodo granular utilizado na etapa I era proveniente do tratamento de águas residuária de um abatedouro de frangos, caracterizadas pela elevada concentração de matéria orgânica (DEL NERY et al., 2007), ao contrário do lodo floculento da etapa II, proveniente de uma unidade de tratamento de esgoto sanitário (baixa concentração $\sim 500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$). Portanto, pode-se inferir também que o lodo utilizado na primeira etapa já apresentava maior viabilidade de tratamento de substrato de alta DQO, como o melão de soja, ao contrário do inóculo floculento, pouco adaptado a alta carga orgânica.

Comparando-se ambos os tipos de biomassas, os resultados obtidos neste trabalho, são compatíveis aos obtidos em Sabry (2008), que conduziu um estudo para avaliar o comportamento de dois reatores UASB (3,75 L), inoculados com lodo granular e floculento,

para o tratamento de esgoto doméstico sintético ($700-1000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$). Aplicando um TDH de 10h, o reator inoculado com lodo granular apresentou uma eficiência de remoção de DQO superior ao reator com lodo floculento, com valores médios de 94% para o primeiro e 59% para o segundo.

Ao se analisar de maneira isolada o sistema de pós-tratamento (C4), observa-se que foram obtidas menores médias de eficiência de remoção ao se comparar com as câmaras anaeróbias, com valores entre 17,4% e 51,0%. Entretanto, a câmara aeróbia se apresentou como etapa de polimento do efluente anaeróbio, ao garantir menores concentrações de DQO_T no efluente final, que permaneceram entre $147 \pm 31 \text{ mg L}^{-1}$ na fase 1 até $475 \pm 177 \text{ mg L}^{-1}$ na fase 5, conforme apresentado na Tabela 20.

No entanto, a partir da fase 6 (TDH total de 27 h), o sistema aeróbio passou a apresentar menores eficiências, principalmente devido ao acúmulo de lodo anaeróbio proveniente de C3. Provavelmente, o aumento da vazão de alimentação e recirculação durante a fase 6 promoveu o arraste de lodo das câmaras anaeróbias para a câmara aeróbia. Observa-se que, a concentração de sólidos em suspensão no efluente final apresentou uma pequena elevação entre as fases 5, 6 e 7, de 120 ± 33 , 163 ± 327 e $237 \pm 117 \text{ mgSST L}^{-1}$, respectivamente. Porém, foi necessário a retirada constante de lodo da C4 (aeróbia) e a limpeza contínua do decantador. Inclusive, a partir do 119º dia de operação (fase 6), foi preciso realizar o descarte e limpeza do sistema aeróbio para sua posterior operação.

Outra variável que também teve sua parcela prejudicial ao desempenho do sistema completo foi a recirculação do efluente final. Principalmente nas duas últimas fases de operação (fase 6 e 7), nas quais o efluente final passou a apresentar uma baixa qualidade e elevada concentração de matéria orgânica, com valores de até $3000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.

Neste caso, o reciclo do efluente acarretou o acúmulo de DQO e ácidos em detrimento da diluição da corrente proveniente da C1. Logo, o efeito de tamponamento que era esperado, foi drasticamente reduzido, sendo necessária a suplementação ao meio de alimentação de composto alcalinizante, na forma de bicarbonato de sódio (2 g L^{-1}). Além disso, a partir do 125º dia de operação, a recirculação do efluente foi pausada e a vazão de alimentação reduzida para se manter um TDH no reator de 48h, a fim propiciar a recuperação das câmaras anaeróbias.

Embora o reciclo de efluente tratado seja uma estratégia comumente empregada na operação de reatores anaeróbios que tratam efluentes concentrados, no presente estudo, foi verificado que, para elevadas concentração de matéria orgânica e ácidos no afluente do reator a recirculação tendeu a reduzir a eficiência do tratamento.

O desempenho de cada câmara ao longo do período de operação está apresentado na Tabela 22.

Tabela 22. Valores médios de eficiência de remoção de DQO_T e DQO_F de cada câmara anaeróbia durante a etapa II.

Fase	C1		C2		C3	
	DQO _T	DQO _F	DQO _T	DQO _F	DQO _T	DQO _F
1	9,4%	34,4%	24,9%	48,4%	20,1%	55,0%
2	19,7%	36,4%	50,6%	58,7%	59,6%	69,4%
3	16,7%	37,2%	44,3%	54,9%	54,8%	64,9%
4	16,2%	39,3%	45,3%	55,0%	52,2%	65,4%
5	15,2%	31,4%	43,0%	51,2%	48,2%	58,5%
6	12,7%	25,1%	29,2%	37,6%	23,9%	33,2%
7	15,7%	35,2%	26,0%	36,2%	12,3%	25,1%

Fonte: Autora, 2019.

Conforme pode ser observado, a C1 apresentou baixos valores de eficiência de remoção de carga orgânica. Obviamente devido ao seu caráter fermentativo, a hidrólise e acidificação dos carboidratos de cadeia longa presentes no substrato de alimentação ocorreu nessa câmara, que apresentou elevadas concentrações de ácidos voláteis (1376 ± 271 mgHac L⁻¹).

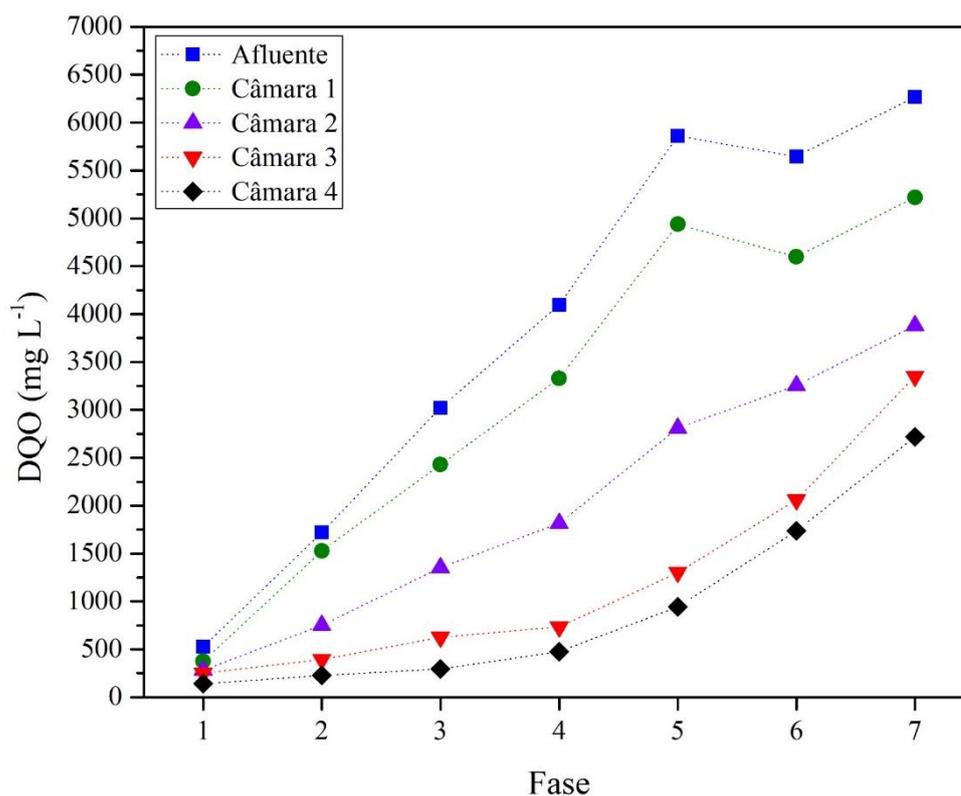
Analisando a etapa fermentativa de conversão do melão de soja na C1, das fases 1 a 4, as análises de cromatografia líquida de alta eficiência detectaram a presença de etanol no efluente da C1 nas concentrações de 14,6 mg L⁻¹ para a fase 1; 13,1 mg L⁻¹ para a fase 2; 21,1 mg L⁻¹ para fase 3; e 26,3 mg L⁻¹ para a fase 4. A partir da fase 5 o efluente da C1 não apresentou quantidades detectáveis de etanol.

Em relação ao desempenho das câmaras anaeróbias, a C2 pode ser considerada uma câmara de transição entre as fases fermentativa-acidogênica e a fase acetogênica-metanogênica do processo anaeróbio. Tal câmara operou com COV superior a C1 devido a recirculação do efluente tratado, totalizando uma vazão média de 0,625 L h⁻¹ nas fases 1 a 5 e 7 e 0,833 L h⁻¹ na fase 6.

De fato, ao se avaliar a COV aplicada em C2, nota-se que a mesma operou com carga entre 1,1 kg DQO m⁻³d⁻¹ (fase 1) até o máximo de 18,3 kg DQO m⁻³d⁻¹ na fase 6, valores relativamente altos. Porém, a câmara demonstrou moderada capacidade de remoção, variando de 25%, na fase de adaptação, até o máximo de 50,6% na fase 4. No caso da C3, esta apresentou a capacidade de reduzir o restante da carga orgânica proveniente das câmaras anteriores, permitindo que o sistema anaeróbio alcançasse satisfatórias médias de remoção, conforme foi apresentado na Tabela 21.

Os dados referentes ao monitoramento de desempenho do RCAA em termos de valores médios de concentração de DQO para cada câmara ao longo do período de operação, estão apresentados na Figura 19. Nela pode-se observar que a concentração de DQO foi decrescente ao longo do reator, apresentando comportamento similar ao obtido durante a etapa I do estudo (Figura 10).

Figura 19. Valores médios de DQO_T obtidos para as câmaras do reator durante as 7 fases de operação da etapa II.

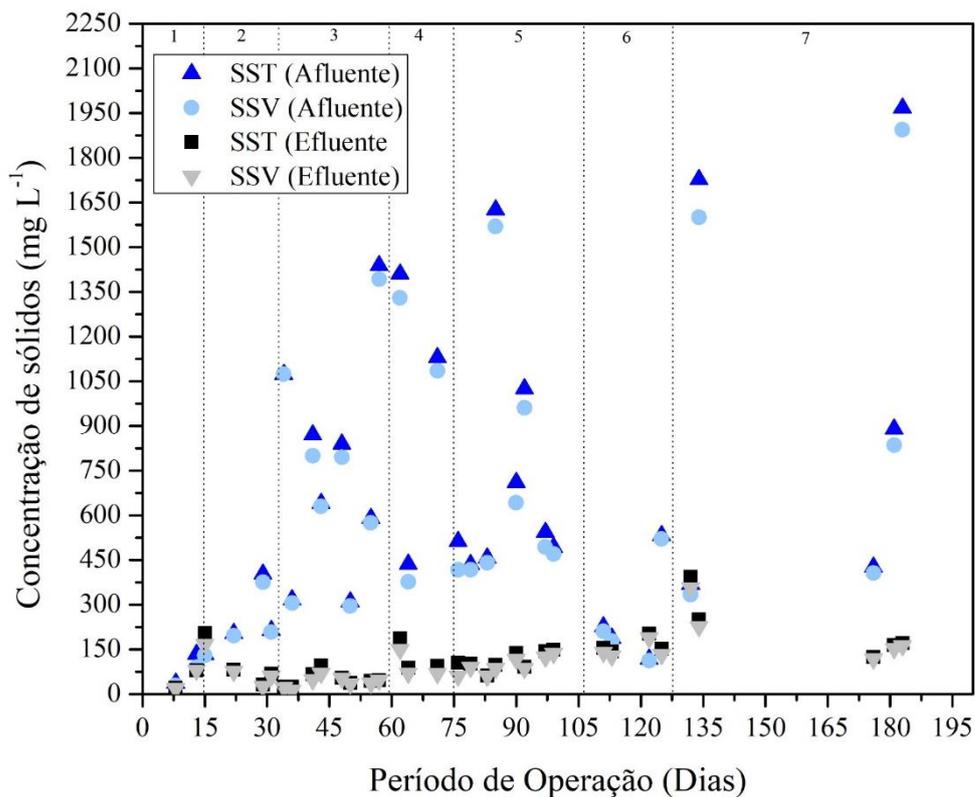


Fonte: Autora, 2019.

Comportamento similar ao RCAA do presente estudo foi também observado por Nasr et al., (2014) ao analisar o desempenho de um RCA modificado com 5 compartimentos (76 L) no tratamento de águas residuárias de laticínio ($DQO \sim 4620 - 8380 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$). Os autores verificaram que a concentração de DQO permaneceu estável no primeiro compartimento do reator, com uma elevada concentração de ácidos voláteis e baixo pH (5,79 – 5,84). Este fato pode ser indicativo do comportamento fermentativo deste compartimento. No entanto, após o segundo compartimento do reator, a concentração de DQO tendeu a decrescer, sendo possível obter eficiências globais de remoção de 72,5 %.

Na Figura 20 está apresentado o comportamento das concentrações de SST e SSV no afluente e no efluente final ao longo do período de operação.

Figura 20. Variação temporal da concentração de SST e SSV no afluente e efluente final durante as 7 fases da etapa II.



Fonte: Autora, 2019.

Ao decorrer da operação, o sistema demonstrou boa retenção da biomassa durante as primeiras fases de operação (fase 1 a 5), com concentrações de SST no efluente entre $182,0 \pm 138$ e $274,8 \pm 86$ mg L⁻¹, no sistema anaeróbio, e entre $50,0 \pm 42$ e $237,0 \pm 117$ mg L⁻¹ para o sistema aeróbio. As maiores concentrações de sólidos em suspensão, tanto no efluente, quanto no afluente podem ser observadas durante a fase 7, nos quais os valores médios foram 237 mgSST L⁻¹ e 928 mgSST L⁻¹, respectivamente.

Os valores médios da concentração de sólidos em suspensão (SST e SSV) de cada fase para o efluente de cada compartimento do RCAA estão apresentados na Tabela 23.

Observa-se que a C1 foi a câmara que apresentou maior perda de biomassa durante todo o período de operação, apresentando uma perda equivalente, em termos de SST, de 30 ± 0 a 430 ± 144 mg L⁻¹ de biomassa na fase 1 a fase 6. Tal fato pode ser explicado devido a C1 ser a primeira câmara do reator, recebendo todo choque orgânico e hidráulico aplicado ao sistema. Além disso, elevadas concentrações de substrato favorecem a fermentação e a reprodução de bactérias de rápido crescimento, como as acidogênicas que possivelmente estavam presentes na primeira câmara do reator, sendo que periodicamente era necessário fazer o descarte da biomassa em excesso.

Tabela 23. Valores médios e desvio padrão da concentração de SST e SSV para o afluentes das câmaras anaeróbios para a etapa II.

Fase	C1		C2		C3	
	SST (mg L ⁻¹)	SSV (mg L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)	SSV (mg L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)	SSV (mg L ⁻¹)
1	30±0	30±0	80±0	58±0	182±139	127±89
2	129±57	125±59	164±93	125±63	134±95	99±67
3	189±30	178±35	180±38	139±25	278±117	185±82
4	147±72	224±76	103±37	206±26	148±66	141±31
5	246±65	227±67	267±39	208±18	286±85	220±61
6	206±18	198±16	484±341	414±291	218±32	180±25
7	431±144	420±136	378±72	335±81	275±86	235±71

Fonte: Autora, 2019.

Como pode ser verificado, em termos de concentração de sólidos em suspensão, os valores obtidos apresentam comportamentos similares ao se comparar os resultados de ambas as etapas do presente estudo, nos quais, as menores concentrações de sólidos foram obtidas para as últimas câmaras.

Controle do oxigênio dissolvido

Os valores médios e desvio padrão da concentração de OD obtida durante todas as fases para a efluente final estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Valores médios e desvio padrão de OD para a câmara aeróbia nas 7 fases da etapa II.

OD (mg L ⁻¹)	Fase						
	1	2	3	4	5	6	7
Média	4,9	2,3	1,8	1,5	1,4	0,4	1,7
Desvio padrão	2,9	1,2	0,9	1,2	1,6	0,2	1,3

Fonte: Autora, 2019.

Como pode ser observado, durante fase 6 da etapa II, a queda dos valores de OD durante as fases 5 a 7, ocorreu devido ao aumento da carga orgânica recebida na C4, tal como na fase da etapa I. De mesma forma, houve um rápido e contínuo aumento da quantidade de lodo e consumo excessivo do OD. Além disso, o arraste de lodo anaeróbio das C2 e C3 provocado pelo aumento da vazão de alimentação e recirculação, promoveu o acúmulo de biomassa e consequente aumento do consumo do OD, que atingiu valores abaixo do permitido pela legislação vigente, principalmente durante a fase 6.

pH

A Tabela 25 apresenta os valores médios do pH obtido para o afluente e efluente de todas as câmaras durante as 7 fases de operação. É possível verificar que houve elevação do pH ao longo do reator, sendo que a C1 e C4 apresentaram os menores e maiores valores de pH, respectivamente, tal como na observado na etapa I deste estudo (Tabela 17).

Tabela 25. Valores médios do pH do afluente e efluentes de cada câmara durante todas as fases da etapa II.

Fase	pH				
	Afluente	C1	C2	C3	C4
1	5,41	5,38	6,78	7,1	7,65
2	4,90	4,56	6,64	6,85	7,55
3	4,67	4,43	6,32	6,95	7,86
4	4,76	4,32	5,62	7,04	7,74
5	4,38	4,10	5,77	7,15	7,88
6	4,27	4,26	5,60	6,87	7,80
7	5,01	4,82	5,78	6,55	7,85

Fonte: Autora, 2019.

Nota-se que o afluente apresentou um valor de pH abaixo do ideal (6,0 – 8,0) para a digestão anaeróbia durante todo o período de operação, devido principalmente a retirada do alcalinizante do meio de alimentação e ao baixo pH do melaço de soja bruto.

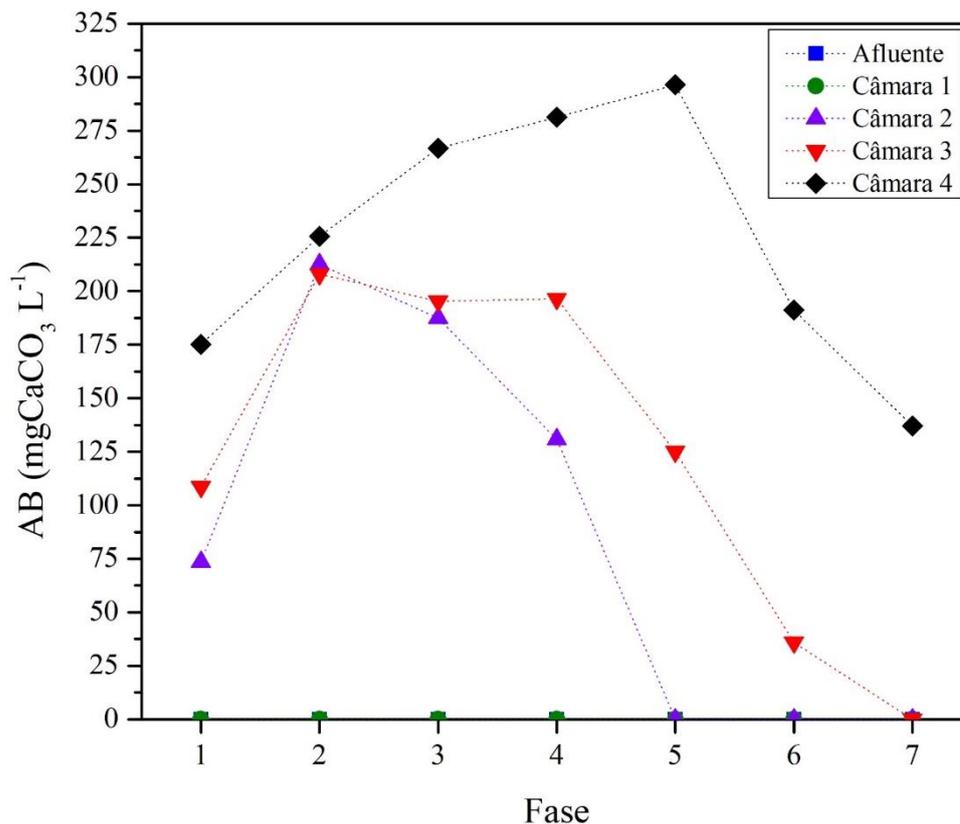
Ao se analisar as demais câmaras, nota-se que a C2 e a C3 apresentaram valores médios de pH dentro da faixa ótima para o desenvolvimento dos microrganismos metanogênicos durante as fases 1 a 4. Pode-se inferir que as condições favoráveis de pH estabelecidas nas câmaras 2 e 3 foram devidas principalmente ao reciclo do efluente tratado, que atuou como um meio de diluição da concentração elevada de ácidos da corrente da C1.

Vale ressaltar que, por meio da análise dos valores de pH, é possível notar a separação entre as fases do processo anaeróbio (acidogênese e metanogênese) conforme esperado para o reator compartimentado, ao contrário do observado durante a etapa I do estudo (Tabela 17). O desenvolvimento na primeira câmara de biomassa estritamente fermentativa pode ter sido essencial para o comportamento em duas fases do sistema nesta segunda etapa do estudo.

Alcalinidade

Durante a etapa II do estudo, não se utilizou alcalinizante no meio de alimentação, exceto em períodos de grande instabilidade e na ausência do reciclo do efluente tratado (Fase 7). A recirculação do efluente tratado foi utilizada para promover o retorno da alcalinidade ao reator, o que ocasionaria o tamponamento para o sistema anaeróbio (C2 e C3).

Figura 22. Valores médios de AB do afluente e efluentes de câmaras durante as fases de operação da etapa II.



Fonte: Autora, 2019.

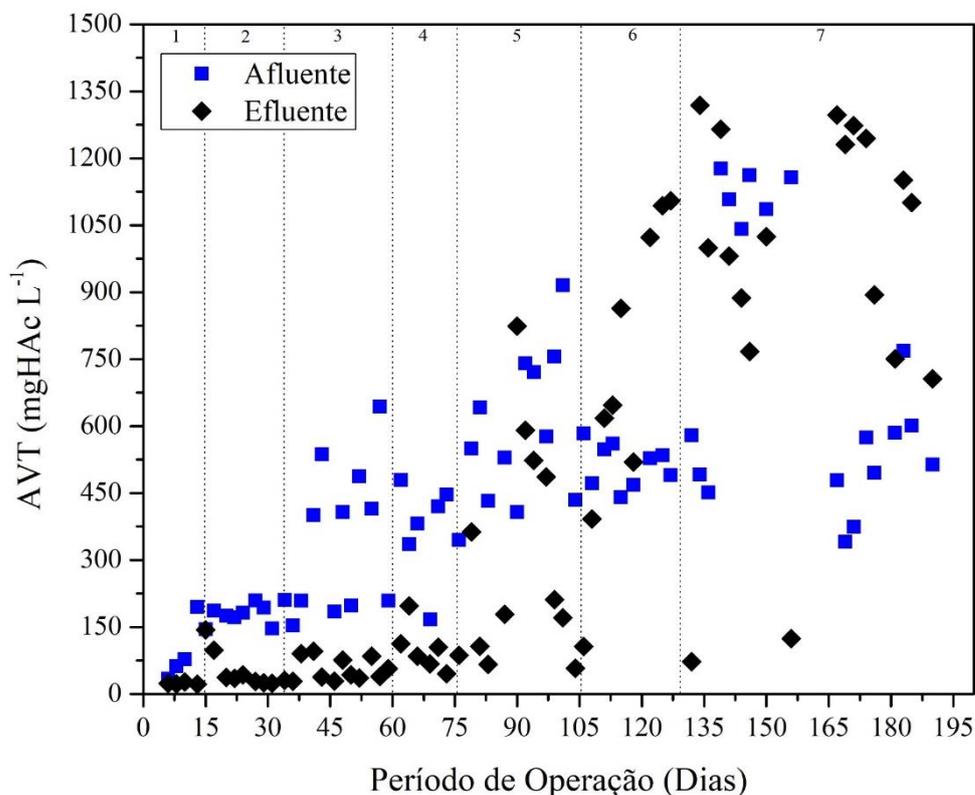
A partir da fase 6, devido ao desequilíbrio causado pelo acúmulo de ácidos, ocorreu uma redução brusca da alcalinidade dos efluentes das câmaras 2 e 3, chegando a ser inexistente no efluente do sistema anaeróbio na fase 7. O RCAA começou a apresentar indícios de desequilíbrio entre as fases acidogênicas e metanogênicas. Segundo Ripley et al., (1986), uma das principais evidências de desestabilização de sistemas metanogênicos compreendem não somente a redução da geração de alcalinidade, mas também a súbita redução do pH, como foi verificado a partir da fase 6 (Tabela 25).

Ao se comparar os resultados obtidos na etapa II com a etapa I do presente estudo, nota-se que foram obtidas maiores concentrações de AB no efluente final ao se utilizar um agente alcalinizante no meio de alimentação (Figura 13). A utilização do efluente tratado, por meio da recirculação, para promover o retorno da alcalinidade ao reator, não foi suficiente para o tamponamento do sistema quando foi aplicada uma carga orgânica superior a 3,0 kg DQO m⁻³d⁻¹ (fase 5). Inclusive, foi necessário adicionar bicarbonato de sódio ao meio de alimentação quando foi retirada a recirculação do efluente para evitar a “falência” do reator na fase 7.

Ácidos voláteis

Os valores obtidos para a concentração de ácidos voláteis totais para o afluente e efluente final ao longo do período de operação estão apresentados na Figura 23.

Figura 23. Valores de AVT do afluente e efluente final em todas durante o período de operação da etapa II.



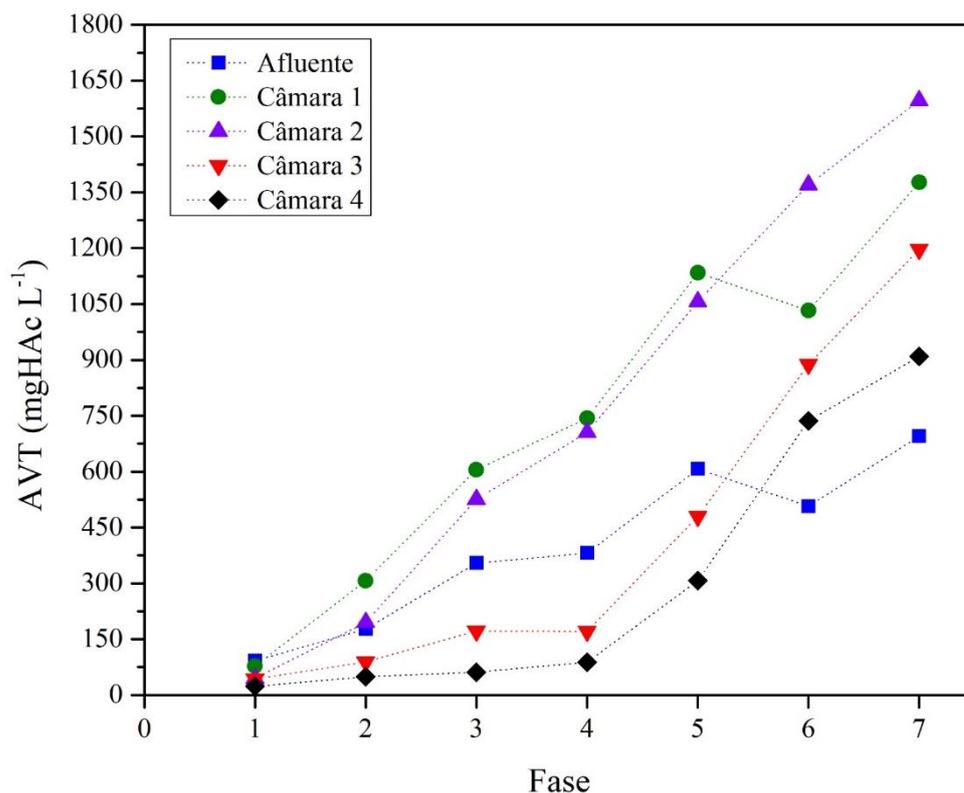
Fonte: Autora, 2019.

Durante todas as fases foram obtidas crescentes concentrações de AVT no afluente, em torno de $91,9 \pm 61,5$ mgHAc L⁻¹ na fase 1 até $695,5 \pm 301$ mgHAc L⁻¹ na fase 7. Nota-se que o incremento da concentração de ácidos no afluente está diretamente relacionado ao aumento da COV aplicada no RCAA ao longo das fases de operação. Da mesma forma como foi observado na etapa I (Figura 14).

No entanto, principalmente nas fases 1 a 4, o efluente final, apresentou valores relativamente baixos, variando de $23,8 \pm 5$ mgHAc L⁻¹ (fase 1) até $88,4 \pm 49$ mgHAc L⁻¹ (fase 4). Mas, a partir da fase 6, na qual o sistema apresentou elevado acúmulo de AVT nas câmaras anaeróbias, o efluente final apresentou valores acima de 700 mgHAc L⁻¹ na saída da C3.

O comportamento da concentração de AVT ao longo do RCAA está apresentado na Figura 24. De forma geral, tal como na etapa I, a concentração de AVT diminuiu desde a C1 até a saída do reator.

Figura 24. Valores médios de AVT do afluente e efluentes de câmaras durante as fases de operação durante a etapa II.



Fonte: Autora, 2019.

Pela análise do perfil de AVT ao longo do reator é possível observar que houve separação entre as fases do processo anaeróbio em todas as fases de operação. De fato, a primeira câmara do reator apresenta uma maior concentração de ácidos entre os demais compartimentos até a fase 5, ao passo que a C3 tem a menor concentração de AVT em todas as fases de operação. Da mesma forma como foi observado a partir da fase 4 da etapa I, a diferença entre os compartimentos cria diferentes condições ambientais, o que o torna favorável para um tipo específico de microrganismos, fermentativos/ acidogênicos na C1 e metanogênicos na C2 e C3.

No entanto, a partir da fase 6, nota-se que a concentração de AVT na C2 passou a ser superior à C1, passando a afetar o desempenho dessa câmara, e, conseqüentemente, todo o reator. A segunda câmara do reator representava a etapa de transição entre as fases do processo anaeróbio, sendo essencial para o equilíbrio do sistema. Sabe-se que o desequilíbrio de reatores anaeróbios está frequentemente associado ao desbalanceamento entre as populações acidogênicas e as metanogênicas, fato que leva ao acúmulo de ácidos orgânicos devido à rápida velocidade de acidificação do substrato (Ahring et al., 1995).

Grover et al., (1999) estudaram um RCA de 3 compartimentos (10 L) sob o efeito de diferente pH, temperatura, TDH e COV, para o tratamento de águas residuárias de fábrica de

papel ($4031 \pm 22 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$). Os autores observaram que, ao se aplicar uma elevada COV, acima de $6 \text{ kg DQO m}^{-3}\text{d}^{-1}$, verificou-se o acúmulo de ácidos voláteis, além de um decréscimo na produção de biogás e do teor de metano.

A Figura 25 apresenta o comportamento dos ácidos orgânicos para o afluente e efluente de todas as câmaras ao longo das fases analisadas (fases 2 a 7). A partir de análises de cromatografia líquida, foram detectados os mesmos compostos – ácido acético, fórmico, propiônico, butírico, láctico e valérico - tanto na etapa I quanto na etapa II deste estudo, com exceção do ácido láctico, detectável somente na segunda.

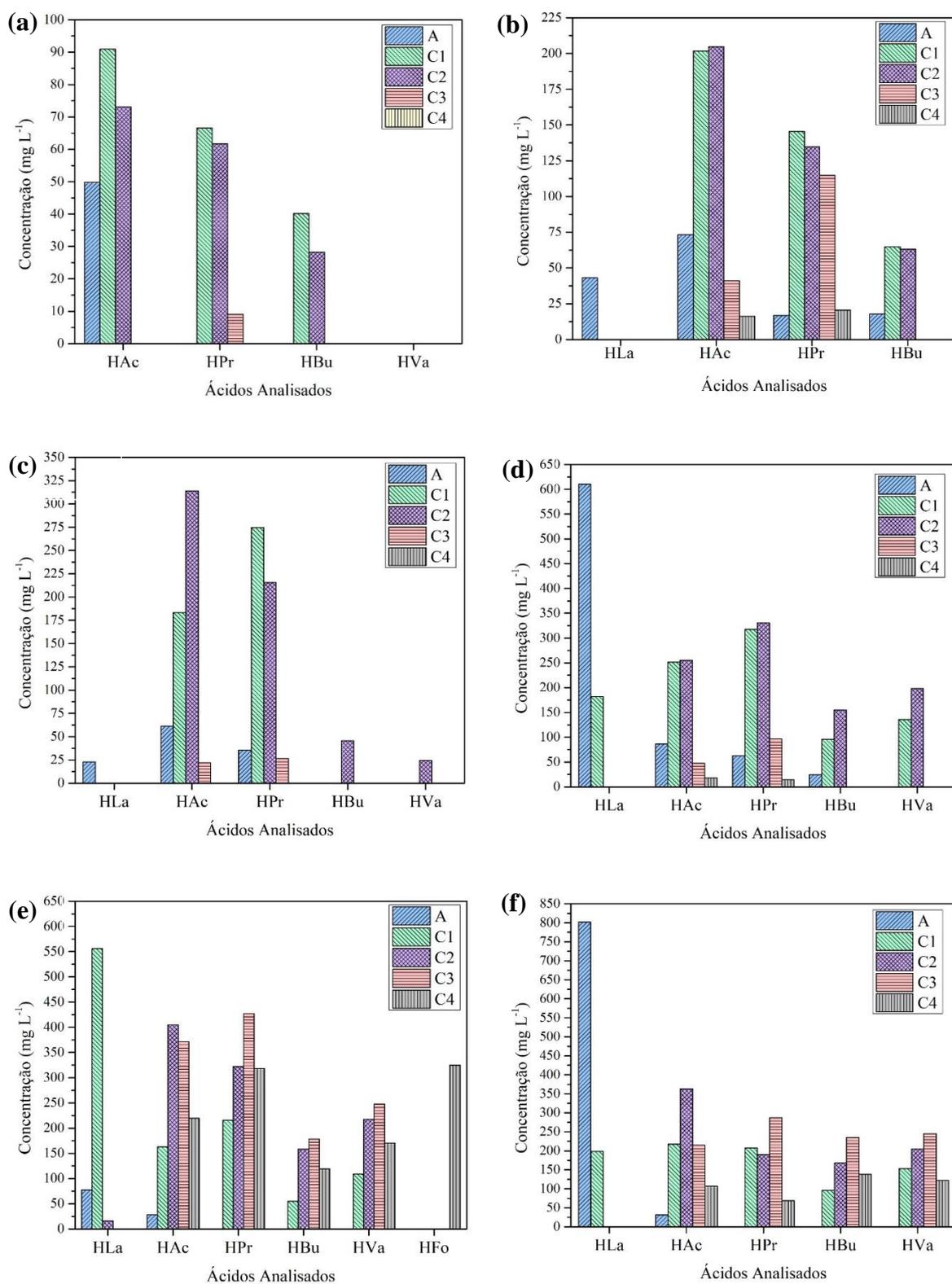
Ao contrário da etapa I, foram detectadas elevadas concentrações de ácido láctico no meio de alimentação e no efluente da C1 durante as fases 3 a 7. Pode-se supor que, devido a retirada do bicarbonato de sódio do meio de alimentação durante a etapa II, a formação de ácido láctico pode ter sido promovida a partir da hidrólise dos carboidratos presente no melaço de soja por meio dos microrganismos fermentativos presentes na C1.

Ácido acético esteve presente em todas as fases no afluente e efluente da C1 e C2, e com o aumento da concentração do substrato, nas câmaras finais. Pode-se observar que a C2 apresentou a maior concentração deste ácido ao longo do período de operação, com valores de $73,1$ a $404,8 \text{ mg L}^{-1}$. Logo, é possível supor que microrganismos acetogênicos foram predominantes nesta câmara, responsáveis por converter compostos orgânicos simples provenientes da câmara fermentativa C1 a ácido acético, que em seguida é possivelmente consumido na C3 e convertido a metano.

As análises cromatográficas da composição dos ácidos orgânicos, apresentadas na Figura 25, ajudam a elucidar as razões pelas quais as câmaras 2 e 3 não se mostraram capazes de remover a DQO efluente de C1 quando ocorreu acúmulo de ácidos a partir da fase 6.

O estudo conduzido por Jiménez et al., (2003) aponta que um dos parâmetros que mostra que o sistema está em equilíbrio é a concentração de ácidos voláteis tais como ácido fórmico, propiônico, butírico, valérico. Quando o sistema está em equilíbrio as *arqueias* metanogênicas consomem os ácidos intermediários tão rapidamente quanto eles são formados e presentes no meio líquido. Tal fato ser observado nos perfis a, b, c e d apresentados na Figura 25, nos quais a C3 e C4 apresentam baixas concentrações de tais compostos.

Figura 25. Perfis de ácidos orgânicos no afluente e dos efluentes das câmaras do reator durante as fases 2 (a), 3 (b), 4 (c), 5 (d), 6 (e) e 7 (f) da etapa II do experimento.



Fonte: Autora, 2019.

Entretanto, se as metanogênicas não estão presentes em quantidades suficientes, o que possivelmente pode ter acontecido com o consórcio microbiano presente na C2, há o aumento na concentração de ácidos voláteis, como pode ser observado nos perfis e) e f) da Figura 25. Os microrganismos presentes na C3 foram sobrecarregados, não sendo capazes de consumir a grande quantidade de ácidos provenientes da C2, que por fim se acumularam até mesmo na câmara aeróbia, produzindo um efluente final com elevada concentração de ácidos.

Além disso, a presença de compostos de cadeia longa sendo gerados em elevadas concentrações, tais como ácido butírico, valérico e propiônico na C2 e C3 certamente contribuiu para a redução da eficiência de remoção, principalmente porque a degradação dos ácidos de cadeia longa exigiria grandes quantidades de energia com conseqüente redução e atraso na produção de metano e eficiência do sistema. O aumento constante na concentração de ácido propiônico observada ao longo do reator provavelmente está relacionado à redução da conversão deste ácido em acetato ou hidrogênio, que são os doadores de elétrons para a formação de metano.

5.4. Potencial de produção de metano e composição do biogás

Como citado anteriormente no item 4.7, foram encontradas diversas dificuldades em mensurar a produção volumétrica de biogás por meio do deslocamento de líquido com medidor tubo em “U”. Ressalta-se que foi necessário fazer mudanças na estrutura do reator, por meio da interligação de todos os compartimentos anaeróbios para estabelecer equilíbrio de pressão.

A fase 7 da etapa II, foi totalmente voltada para avaliar a produção volumétrica de biogás. Para isso, o reator foi mantido totalmente fechado por duas semanas consecutivas para o teste de despressurização, pois se suspeitava que durante a retirada de amostras das câmaras anaeróbias, todo o gás era perdido, quebrando o equilíbrio de pressão no interior do reator. No entanto, tal teste não se obteve resultados em termos de medição de biogás.

Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Conceição (2016), que reportou a dificuldade em mensurar a produção de biogás ao operar um RCA com 4 câmaras separadas (20 L) no tratamento de vinhaça. Inclusive, o autor não conseguiu quantificar a geração de biogás, mesmo com a utilização de um medidor de vazão comercial muito empregado em reatores de pequena escala (Ritter ®). Tal como o autor, no presente estudo optou-se por determinar a produção de biogás por meio de cálculo da produção teórica de metano gerado por grama de DQO média removida em cada fase da etapa I.

Para o cálculo da conversão de metano a biogás, foi considerado como referência, o biogás com uma concentração de 80% de metano conforme descrito por Metcalf & Eddy (2003) para as fases nas quais não foi determinada a concentração de metano (fase 2 e 5 da etapa I e todas as fases da etapa II). Vale ressaltar que o laboratório de pesquisa não possui cromatógrafo para acompanhamento contínuo da concentração de metano no biogás.

Os dados referentes ao monitoramento da produção de metano teórica calculada para o RCAA no decorrer do período de operação durante as fases experimentais (etapa I e II) são apresentados na Tabela 26. Em conjunto, mostra-se a composição média do biogás em termos da concentração de metano obtida por cromatografia gasosa nas etapas I.

Tabela 26. Cálculo teórico da produção de biogás durante as fases de operação (etapa I e II).

Fase	DQO removida (mg L ⁻¹)	V _{CH₄} teórico (L)	%CH ₄ (biogás)	Vazão teórica biogás (L)
<i>Etapa I</i>				
1	790,82	0,29	85,92*	0,34
2	1534,27	0,57	80	0,71
3	2829,52	1,05	86,77*	1,21
4	3655,91	1,36	85,97*	1,58
5	5920,39	2,21	80	2,77
6	4636,75	1,72	64,2*	2,68
<i>Etapa II</i>				
1	318,65	0,12	80	0,15
2	1324,51	0,49	80	0,62
3	2395,07	0,89	80	1,11
4	3362,48	1,25	80	1,57
5	4558,07	1,70	80	2,13
6	3585,99	1,33	80	1,66
7	2915,74	1,08	80	1,34

*Concentrações médias de metano medidas experimentalmente.

Fonte: Autora, 2019.

Nota-se que foram obtidos maiores valores de produção de biogás durante a primeira etapa. De fato, o reator apresentou melhores eficiências de remoção de DQO, o que promoveu uma maior produção de biogás quando se compara ambas as etapas. Inclusive, durante a etapa I foi possível analisar a composição em termos de metano, sendo que para das fases 1, 3, 4 e 5 foram obtidos os valores médios de 85,9%, 86,8%, 86,0 e 64% de metano no biogás, respectivamente. Ressalta-se que para tais amostras, gás sulfídrico não foi detectado, o que evidencia a qualidade do biogás gerado a partir da conversão do melaço de soja.

5.5. Estudo hidrodinâmico

Ao final dos experimentos foram realizados ensaios hidrodinâmicos no reator RCAA na presença ou não de biomassa (lodo). Seguindo a metodologia apresentada no Apêndice e com o uso do programa *Origin 9.0*®, foram traçadas as curvas $F(t)$, ajustadas à sigmoide Boltzmann e transformadas em curvas $E(t)$, para posteriormente obter as curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) experimental, CSTR, alta e baixa dispersão (E-AD e E-BD), apresentadas na Figura 26.

Além da construção das curvas DTR, os dados obtidos pelos ensaios hidrodinâmicos foram ajustados ao modelo de N tanques de mistura completa em série (N-CSTR), bem como foi calculado em cada caso o número de dispersão longitudinal observado (D/uL) para alta e baixa dispersão. Esses resultados estão resumidos na Tabela 27, que ainda apresenta os valores obtidos de tempo de detenção hidráulica médio (τ), a fração de zonas mortas (V_d) e o índice de curto-circuito (ψ).

Tabela 27 - Resumo dos dados obtidos a partir dos ensaios hidrodinâmicos.

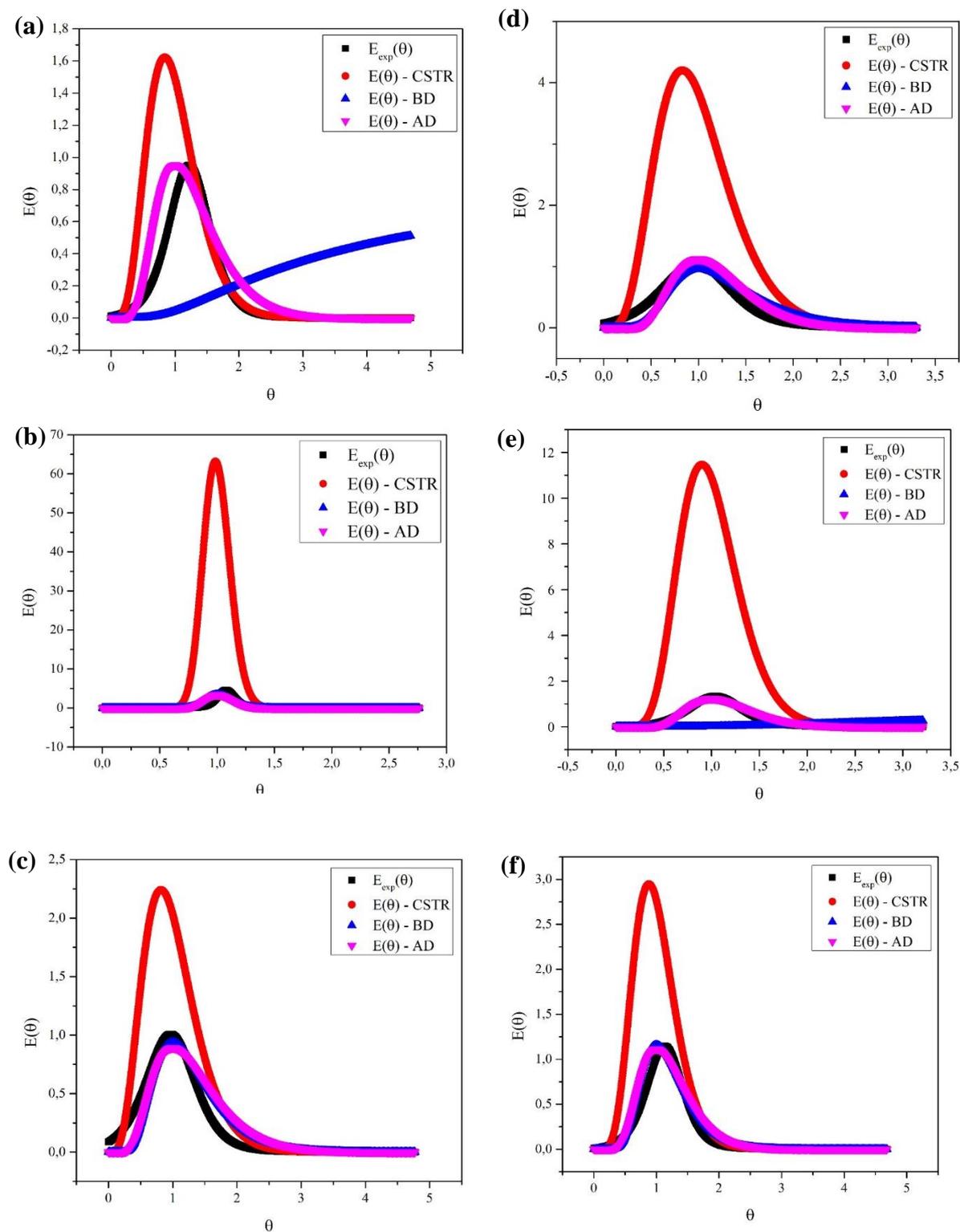
Ensaio	Reator	τ (h)	N-CSTR	D/uL Baixa dispersão	D/uL Alta dispersão	V_d	ψ
<i>Ensaio com TDH experimental (48h)</i>							
1	Com biomassa	30,73	6,2	0,0801	0,0878	36%	-*
2	Sem biomassa	39,82	73,7	0,0068	0,0068	17%	0,58
3	Com reciclo	30,17	5,5	0,0908	0,1000	37%	0,33
<i>Ensaio com TDH experimental (36h)</i>							
4	Com biomassa	29,69	5,9	0,0851	0,0630	18%	0,44
5	Sem biomassa	29,91	10,0	0,0501	0,0520	17%	0,61
6	Com reciclo	23,06	8,4	0,0593	0,0639	36%	0,53

*Devido a problemas na coleta de dados, não foi possível determinar o tempo exato da primeira aparição do traçador no efluente durante o ensaio 1.

Fonte: Autora, 2019.

Por meio da análise qualitativa das curvas DTR, juntamente com os resultados mostrados na Tabela 27, pode-se concluir que o sistema, com ou sem biomassa, apresentou uma antecipação da saída traçador do reator, ou seja, o tempo de detenção hidráulica médio calculado (τ) foi relativamente menor que o TDH experimental aplicado (39h para 48h; 29h para 36h, respectivamente).

Figura 26. Curvas DTR para os ensaios com biomassa de 48h (a) e 36h (d), sem biomassa de 48h (b) e 36 h (e) e com reciclo de 48h (c) e 36 h (f).



Fonte: Autora, 2019.

O aparecimento prematuro do traçador pode indicar caminhos preferenciais, que provocou o fenômeno de cauda longa observado nas curvas experimentais $E_{exp}(\theta)$. Além disso, regiões

de estagnação (zonas mortas) no interior do reator podem também promover a antecipação do traçador, como pode ser comprovado pelos valores de fração de zonas mortas calculados, que variaram de 17% a 37% , acima dos valores sugeridos por Levenspiel, (2000), juntamente com presença de curto-circuito, cujo índice variou de 0,33 até 0,61.

Para os dados obtidos, quando a recirculação foi introduzida, apresentaram um decréscimo ainda maior do τ , de 38% e 27% para os ensaios de 48h e 36h, respectivamente. Isto também ocorreu possivelmente devido à formação de caminhos preferenciais e zonas mortas nas câmaras do reator, que representaram 37% e 36% para os ensaios de 48h e 36h, respectivamente. Tal fato pode ser explicado devido ao aumento da velocidade ascensional do afluente promovida pelo aumento da vazão total relacionada a recirculação na câmara 2.

Além da velocidade ascensional, outra característica determinante para a formação de caminhos preferenciais no interior do reator está relacionada a geometria interna do reator e ao número de câmaras. A interligação entre as câmaras do reator pode ter proporcionado a formação de zonas de estagnação, principalmente nos pontos de saída de uma câmara a outra, que podem ter gerado zonas mortas hidráulicas. A não uniformidade do sistema de aeração na câmara aeróbia pode ter afetado também o padrão de escoamento, promovendo principalmente a formação de caminhos preferencias na última câmara do reator.

Zonas mortas também podem ser geradas pela biomassa presente no reator, denominadas zonas mortas biológicas, que estão relacionadas a concentração e atividade dos microrganismos (GROBICKI; STUCKEY, 1992). Os ensaios nos quais havia lodo no interior do reator apresentou maiores valores de fração de vazios, tanto para o TDH experimental de 48h (36%), quanto o de 36h (18%).

Os maiores valores de V_d nos ensaios com biomassa sugere a presença de zonas mortas biológicas, relacionadas a interferência que as partículas de lodo provocam no padrão do escoamento do líquido conforme sugerido por Grobicki (1989). A autora conduziu uma série de estudos para avaliar o comportamento hidrodinâmico de reatores compartimentados anaeróbios - 4, 6 e 8 compartimentos - com e sem biomassa para diferentes TDH, nos quais os valores médios de V_d foram relativamente mais baixos comparados aos obtidos no presente trabalho, variando de 8,2% a 22%. Vale ressaltar que o reator estudado não apresentava separação física entre os compartimentos.

A autora destaca que, a fração de zonas mortas no RAC são baixas quando comparadas a outras configurações de reatores de alta taxa. De fato, os valores de V_d obtidos no presente estudo são relativamente menores quando comparados aos resultados obtidos para os reatores

UASB e filtro anaeróbio pelos estudos conduzidos por Morgan-Sagastume et al., (1997) e Young e Young, (1988), nos quais V_d variou de 35% até 43% e 50 até 93%, respectivamente.

Segundo Thackston et al., (1987) a presença do curto-circuito hidráulico pode ser verificado quando $\psi \leq 0,3$. Portanto, em todos os ensaios realizados, ocorreu a formação de tal fenômeno, porém com menor intensidade no ensaio 3 ($\psi=0,33$), que apresentou um menor índice quando comparado aos outros ensaios (Tabela 27). Os resultados obtidos diferem do estudo realizado por Sarathai et al., (2010), que obtiveram ψ variando de 0,20 a 0,32. No entanto, os autores utilizaram um modelo original de RCA, cuja configuração interna difere do reator utilizado neste estudo, apresentando um padrão de escoamento diferente. Em outro estudo conduzido por Ahnert et al., (2010) em um RCA de 5 câmaras em escala piloto, foram obtidos elevados valores de ψ de 0,568.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 27, é possível observar que em todos os ensaios o número de reatores em série N é sempre maior que 1. Somente durante o ensaio 3 ($N=5,5$), com água e reciclo, no qual o reciclo é aplicado, o valor de N se aproxima ao número real de câmaras, como também foi observado no estudo de Vuitik (2017). Segundo este autor, a mistura promovida pela recirculação induz ao comportamento mais próximo ao de mistura completa.

Em todos os ensaios realizados, a curva $E_{exp}(\theta)$ obtida se aproximou da curva $E(\theta)$ para o modelo longitudinal de alta dispersão, de acordo com os valores de D/uL que variaram entre 0,052 até 0,100. Tomlinson e Chambers, (1979), definiram que, para $D/uL=0,02$ (escoamento do tipo pistonado), o grau de dispersão do escoamento é considerado como intermediário, e, para $D/uL=0,2$, o grau se torna grande (escoamento do tipo mistura perfeita). Nota-se que a presença de biomassa no reator levou a maiores valores de grau de dispersão, quando comparado aos ensaios sem a presença de biomassa. No entanto, em todos os casos, conclui-se que o padrão de fluxo de escoamento do reator pode ser considerado do tipo intermediário entre o pistonado e o mistura perfeita. Qualquer afastamento da idealidade foi provavelmente causado pela formação de caminhos preferenciais e a criação de zonas mortas em todos os ensaios realizados.

6. CONCLUSÕES

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

O reator compartimentado anaeróbio/ aeróbio apresentou potencial para o aproveitamento do melaço de soja e produção de biogás, com destaque aos altos valores de remoção de carga orgânica obtidos, tanto com relação à remoção anaeróbia quanto aeróbia. Durante a etapa I, a fase 5 apresentou os melhores resultados em relação as médias de remoção de DQO, atingindo valores superiores a 95% no sistema anaeróbio e 97% no sistema completo, ao se aplicar uma carga máxima de $3 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Já a etapa II, os melhores resultados foram obtidos na fase 4, na qual as médias de remoção foram superiores a 82% no sistema anaeróbio e 88,4% no sistema completo, ao se aplicar uma carga máxima de $2,0 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$.

A câmara aeróbia teve fundamental importância ao atuar como etapa de polimento final do efluente proveniente das câmaras anaeróbias, garantindo a obtenção de um efluente com bom aspecto visual, melhor odor e baixas concentrações médias de DQO e SST, variando de 34,4 a 763,8 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e 12,0 a 108,0 mgSST L^{-1} respectivamente, na etapa I; 147,1 a 1736,6 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e 50,0 a 237,0 mgSST L^{-1} , respectivamente na etapa II.

Em termos operacionais, os resultados obtidos indicam que o RCAA se comporta como um sistema anaeróbio de duas fases. O acúmulo de ácidos voláteis devido às características do melaço de soja e ao aumento da COV permitiu uma diferenciação na função das câmaras ao longo do reator. Por meio de análise dos perfis de ácidos orgânicos, pode-se concluir que, a fase fermentativa-acidogênica do processo anaeróbio foi predominante na primeira câmara do reator, ao mesmo tempo que a segunda câmara atuou como uma etapa de transição da fase acidogênica-metanogênica, sendo esta última dominante na terceira câmara do RCAA.

Com relação aos efeitos da recirculação do efluente tratado, tal estratégia possivelmente atenuou maiores problemas associados à alcalinização do sistema principalmente ao se aplicar baixas cargas orgânicas, compensando os acúmulos de ácidos orgânicos observados na primeira câmara e dispensando o uso de um agente alcalinizante. No entanto, ao se utilizar maiores vazões de alimentação, observou-se elevado acúmulo de ácidos, prejudicando o efeito de tamponamento, sendo extremamente necessário a complementação ao meio de alimentação com um composto alcalinizante.

Logo, pode-se concluir que, devido a elevada concentração de carboidratos e açúcares fermentescíveis no melaço de soja, a etapa de hidrólise desses compostos é muito mais rápida, tornando a etapa metanogênica limitante do processo anaeróbio. O tamponamento do melaço

de soja com um composto alcalinizante é essencial para o processo de degradação anaeróbio do melaço de soja, principalmente em elevadas COV aplicadas.

Neste trabalho houve enorme dificuldade em mensurar continuamente e de forma confiável a produção de biogás. Além disso, não foi possível analisar a concentração em termos de metano presente no biogás gerado em todas as fases de operação. No entanto, para as fases 1, 3, 4 e 6 da etapa 1, verificou-se que biogás produzido foi composto principalmente por CO₂ e CH₄, apresentando porcentagens médias deste último entre 64,2 a 86%. Inclusive, não foi detectada a presença de gás sulfídrico (H₂S) em nenhuma das fases, o que evidencia o potencial de produção de biogás de excelente qualidade a partir do melaço de soja.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios hidrodinâmicos nas diferentes condições impostas ao reator mostraram adiantamento na resposta do traçador, devido principalmente a presença de curtos-circuitos (33 – 61%), zonas de estagnação hidráulicas e biológicas (17-37%) e a formação de caminhos preferenciais. Além disso, pode-se concluir que o padrão de escoamento se aproximou ao modelo do tipo intermediário entre o pistonado e o mistura perfeita, apresentando maiores graus de dispersão nos ensaios com presença de biomassa no reator, quando comparado aos ensaios sem a presença de biomassa.

7. RECOMENDAÇÕES

Como sugestões para trabalhos futuros, têm se:

- ✓ Promover mudanças na estrutura interna do reator, ao se instalar um separador trifásico na parte superior de cada compartimento, a fim de fazer possível a medição da produção volumétrica de biogás.
- ✓ Instalar medidores de gás individuais para cada câmara, a fim de se saber a produção de biogás específica de cada uma.
- ✓ Implementar uma primeira câmara de maior volume em relação as demais, para viabilizar a etapa da hidrólise e assim favorecer conversão completa dos compostos orgânicos presentes no melaço de soja, possibilitando a aplicação de cargas orgânicas volumétricas maiores.
- ✓ Realizar estudos microbiológicos do inóculo desenvolvido em cada câmara, por meio de análise de microbiologia, utilizando microscopia ótica e/ou microscopia eletrônica de varredura, visando ao conhecimento das espécies presentes nas câmaras anaeróbias, em cada fase.
- ✓ Aplicar e desenvolver metodologias para uma melhor caracterização composicional do melaço de soja, devido à complexidade composicional deste subproduto, uma caracterização mais robusta torna-se necessária para permitir uma melhor compreensão do papel dos diferentes compostos nos processos de bioconversão, especialmente na etapa acidogênica.

8. REFERÊNCIAS

ABREU, S.; ZAIAT, M. Desempenho de reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo no tratamento de esgoto sanitário. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 13, n. 2, p. 181–188, 2008.

ACHINAS, S.; ACHINAS, V.; EUVERINK, G. J. W. A technological overview of biogas production from biowaste. **Engineering**, v. 3, n. 3, p. 299–307, 2017.

ADORNO, M.; HIRASAWA, J.; VARESCHE, M. Development and validation of two methods to quantify volatile acids. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 5, p. 406–414, 2014.

AHAMED, A. et al. Multi-phased anaerobic baffled reactor treating food waste. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 239–244, 2015.

AHNERT, M.; KUEHN, V.; KREBS, P. Temperature as an alternative tracer for the determination of the mixing characteristics in wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 44, n. 6, p. 1765–1776, 1 mar. 2010.

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

AKUNNA, J.; CLARK, M. Performance of a granular-bed anaerobic baffled reactor (GRABBR) treating whisky distillery wastewater. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 3, p. 257–261, 2000.

ALGAPANI, D. E. et al. Bio-hydrogen and bio-methane production from food waste in a two-stage anaerobic digestion process with digestate recirculation. **Renewable Energy**, v. 130, p. 1108–1115, 1 jan. 2019.

ALIGHARDASHI, A.; MODANLOU, M.; JAMSHIDI, S. Performance evaluation of anaerobic baffled reactor (ABR) treating pulp and paper wastewater in start-up period. **Water Practice and Technology**, v. 10, n. 1, p. 1–9, 2015.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Estatística**. São Paulo: ABIOVE, 2020. Disponível em: <http://abiove.org.br/estatisticas/>. Acesso em: 10 jan. 2020.

BACHMANN, A.; BEARD, V. L.; MCCARTY, P. L. Performance characteristics of the anaerobic baffled reactor. **Water Research**, v. 19, n. 1, p. 99–106, 1985.

BALOCH, M. I. Methanogenic granular sludge as a seed in an anaerobic baffled reactor. **Water and Environment Journal**, v. 25, n. 2, p. 171–180, 2011.

BALOCH, M. I.; AKUNNA, J. C.; COLLIER, P. J. Assessment of Morphology for

- Anaerobic-Granular Particles. **Water Environment Research**, v. 78, n. 6, p. 643–646, 2006.
- BARBER, W. P.; STUCKEY, D. C. The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review. **Water Resources**, v. 33, n. 7, p. 1559–1578, 1999.
- BARROS, F. G.; CAMPOS, R. Tratamento de esgoto sanitário por reator anaeróbio compartimentado. *In*: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 23., La Havana, 1992. **Anais** [...]. La Havana: [s.n.], 1992. p. 297-307.
- BELL, J.; BUCKLEY, C. A. Treatment of a textile dye in the anaerobic baffled reactor. **Water SA**, v. 29, n. 2, p. 129–134, 2003.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **AGROSTAT**: estatísticas de comércio exterior do agronegócio brasileiro. Brasília: MAPA, 2020. Disponível em: <http://indicadores.agricultura.gov.br/index.htm> Acesso em: 10 jan. 2020.
- BODÍK, I. et al. Municipal wastewater treatment in the anaerobic-aerobic baffled filter reactor at ambient temperature. **Water Science and Technology**, v. 46, n. 8, p. 127–135, 2002.
- BODKHE, S. Y. A modified anaerobic baffled reactor for municipal wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2488–2493, 2009.
- BOOPATHY, R.; TILCHE, A. Anaerobic digestion of high strength molasses wastewater using hybrid anaerobic baffled reactor. **Water Research**, v. 25, n. 7, p. 785–790, July 1991.
- BUSTILLO-LECOMPTE, C. F.; MEHRVAR, M. Treatment of actual slaughterhouse wastewater by combined anaerobic–aerobic processes for biogas generation and removal of organics and nutrients: An optimization study towards a cleaner production in the meat processing industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 278–289, Jan. 2017.
- CALLADO, N. H. **Reatores sequenciais em batelada em sistema anaeróbio/ aeróbio tratando esgoto sanitário sintético em com remoção de nutrientes**. 2001. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2001.
- CAMILO, B. F. **Seleção de isolados bacterianos para produção de polihidroxialcanoatos (PHA) a partir de melaço de soja Seleção de isolados bacterianos para produção de polihidroxialcanoatos (PHA) a partir de melaço de soja**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Instituto de Ciências Biomédicas, São Paulo, 2016.
- CERVANTES, F.; PAVLOSTATHIS, S.; VAN HAANDEL, A. **Advanced biological treatment processes for industrial wastewaters: principles & applications**. 5th ed. London: IWA, 2015. v. 5.
- CHAN, Y. J. et al. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1–2, p. 1–18, 2009.
- CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L. An integrated anaerobic–aerobic bioreactor (IAAB) for the treatment of palm oil mill effluent (POME): Start-up and steady state performance. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 3, p. 485–495, Mar. 2012.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, July 2008.

CHEN, Z.-B. et al. Improving the simultaneous removal efficiency of COD and color in a combined HABMR–CFASR system based MPDW. Part 1: Optimization of operational parameters for HABMR by using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8839–8847, Oct. 2011.

CHENG, C. et al. Polymalic acid fermentation by *Aureobasidium pullulans* for malic acid production from soybean hull and soy molasses: Fermentation kinetics and economic analysis. **Bioresource Technology**, v. 223, p. 166–174, 2017.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios**. 5. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.

CHERNICHARO, C. A. L. **Anaerobic reactors**. London: IWA, 2007.

CITELLI, I. R. et al. Avaliação da geração de metano por diferentes inóculos utilizando glicerol e melão de soja como substrato. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 12., 2017, São Carlos. **Anais [...]** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2017. p. 1503–1508.

COHEN, A. et al. Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose—I maximum COD-turnover rate during continuous operation. **Water Research**, v. 14, n. 10, p. 1439–1448, Jan. 1980.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Brasília: CONAMA. 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso: 15 out. 2019.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília: CONAMA, 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 15 out. 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Soja. **Acompanhamento da Safra Brasileira Grãos**, v. 7, n. 4, p. 20-21, jan. 2020.

CONCEIÇÃO, V. M. **Reator anaeróbio serial (RAS) aplicado no processamento de vinhaça de cana-de-açúcar**. 2016. Tese (Doutorado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2016.

DA SILVA, J. et al. Performance of an anaerobic baffled reactor with an aerobic chamber treating low-strength wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 100, p. 1–10, 2017.

DE MORAIS, W. G. et al. Optimization of the production and characterization of lipase from *Candida rugosa* and *Geotrichum candidum* in soybean molasses by submerged fermentation.

Protein Expression and Purification, v. 123, p. 26–34, 2016.

DEL NERY, V. et al. Long-term operating performance of a poultry slaughterhouse wastewater treatment plant. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, n. 1, p. 102–114, Mar. 2007.

DEL POZO, R.; DIEZ, V. Integrated anaerobic–aerobic fixed-film reactor for slaughterhouse wastewater treatment. **Water Research**, v. 39, n. 6, p. 1114–1122, Mar. 2005.

DENG, K. et al. Practicing anammox in a novel hybrid anaerobic-aerobic baffled reactor for treating high-strength ammonium piggery wastewater with low COD/TN ratio. **Bioresource Technology**, v. 294, p. 122193, Dec. 2019.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Water Pollution Control Federation**, v. 33, n. 4, p. 356–365, 1961.

DONG, J. **Butanol production from lignocellulosic biomass and agriculture residues by acetone-butanol-ethanol fermentation**. 2014. Dissertation (Doctor of Philosophy) - Ohio State University, Columbus, 2014.

ECKENFELDER, W. W. **Industrial water pollution control**. New York: McGraw-Hill, 1989.

ERICKSON, D. R. Overview of modern soybean processing and links between processes. *In*: ERICKSON, D. R. (ed). **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Urbana: AOCS Press, 1995a. Chap. 5, p. 56–64.

ERICKSON, D. R. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. *In*: ERICKSON, D. R. (ed). **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Urbana: AOCS Press, 1995b. Chap. 10, p. 174–183.

FAISAL, M.; UNNO, H. Kinetic analysis of palm oil mill wastewater treatment by a modified anaerobic baffled reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 9, n. 1, p. 25–31, Nov. 2001.

FALK, H. **Monitoring the anaerobic digestion process**. 2011. Thesis (Doctor of Philosophy in Biochemical Engineering) - Jacobs University, School of Engineering and Science, Bremen, 2011.

FDEZ-POLANCO, F.; REAL, F. J.; GARCIA, P. A. Behaviour of an anaerobic/aerobic pilot scale fluidized bed for the simultaneous removal of carbon and nitrogen. **Water Science and Technology**, v. 29, n. 10–11, p. 339–346, 1994.

FENG, H. et al. Anaerobic domestic wastewater treatment with bamboo carrier anaerobic baffled reactor. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 62, n. 3, p. 232–238, 2008.

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**, v. 40, n. 1, p. 48–53, 2009.

FUJIHIRA, T. et al. High-rate anaerobic treatment system for solid/lipid-rich wastewater using anaerobic baffled reactor with scum recovery. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 145–152, 2018.

GARBOSSA, L. H. P. et al. Development and evaluation of a radial anaerobic/aerobic reactor treating organic matter and nitrogen in sewage. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 4, p. 511–519, 2005.

GOPALA KRISHNA, G. V. T.; KUMAR, P.; KUMAR, P. Treatment of low-strength soluble wastewater using an anaerobic baffled reactor (ABR). **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 1, p. 166–176, Jan. 2009.

GRADY, JR., C. P. L. et al. **Biological wastewater treatment**. 3rd ed. London: IWA, 2011.

GROBICKI, A. **Hydrodynamic characteristics and performance of the anaerobic baffled reactor**. 1989. Thesis (Doctor of Philosophy) - University of London, Imperial College, London, 1989.

GROBICKI, A.; STUCKEY, D. C. Hydrodynamic characteristics of the anaerobic baffled reactor. **Water Research**, v. 26, n. 3, p. 371–378, Mar. 1992.

GROVER, R.; MARWAHA, S. S.; KENNEDY, J. F. Studies on the use of an anaerobic baffled reactor for the continuous anaerobic digestion of pulp and paper mill black liquors. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 6–7, p. 653–657, 1999.

HAHN, M. J.; FIGUEROA, L. A. Pilot scale application of anaerobic baffled reactor for biologically enhanced primary treatment of raw municipal wastewater. **Water Research**, v. 87, p. 494–502, 2015.

HAYES, D. J. et al. The biofine process – production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks, in biorefineries-industrial processes and products: status quo and future directions. **Biorefineries: Industrial Processes and Products**, v. 1, p. 139–164, 2006.

HU, S. et al. The development of a novel hybrid aerating membrane-anaerobic baffled reactor for the simultaneous nitrogen and organic carbon removal from wastewater. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 381–388, 2009.

HULSHOFF POL, L. W. et al. Anaerobic sludge granulation. **Water Research**, v. 38, n. 6, p. 1376–1389, 2004.

Jl, G. D. et al. Anaerobic baffled reactor (ABR) for treating heavy oil produced water with high concentrations of salt and poor nutrient. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1108–1114, Feb. 2009.

JIMÉNEZ, A. M.; BORJA, R.; MARTÍN, A. Aerobic–anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 9, p. 1275–1284, Apr. 2003.

- KE, S.; SHI, Z.; FANG, H. H. P. Applications of two-phase anaerobic degradation in industrial wastewater treatment. **International Journal of Environment and Pollution**, v. 23, n. 1, p. 65, 2005.
- LALBAHADUR, T. et al. Microbiological studies of an anaerobic baffled reactor: Microbial community characterisation and deactivation of health-related indicator bacteria. **Water Science and Technology**, v. 51, n. 10, p. 155–162, 2005.
- LANGENHOFF, A. A.; INTRACHANDRA, N.; STUCKEY, D. C. Treatment of dilute soluble and colloidal wastewater using an anaerobic baffled reactor: influence of hydraulic retention time. **Water Research**, v. 34, n. 4, p. 1307–1317, Mar. 2000.
- LANGENHOFF, A.; STUCKEY, D. C. Treatment of dilute wastewater using an anaerobic baffled reactor: effect of low temperature. **Water Research**, v. 34, n. 15, p. 3867–3875, 2002.
- LAOHAPRAPANON, S.; MARQUESA, M.; HOGLAND, W. Anaerobic baffled reactor coupled with chemical precipitation for treatment and toxicity reduction of industrial wastewater. **Environmental Technology**, v. 35, n. 2, p. 154–162, 2014.
- LEITE, J. A. C. et al. Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 2, p. 579–586, 2008.
- LERNER, M.; STAHL, N.; GALIL, N. Aerobic vs. anaerobic-aerobic biotreatment: Paper mill wastewater. **Environmental Engineering Science**, v. 24, n. 3, p. 277–285, 2007.
- LETTI, L. A. J. et al. Ethanol production from soybean molasses by *Zymomonas mobilis*. **Biomass and Bioenergy**, v. 44, p. 80–86, 2012.
- LETTINGA, G. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 67, n. 1995, p. 3–28, 1995.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.
- LIU, J. et al. The brewery wastewater treatment and membrane fouling mitigation strategies in anaerobic baffled anaerobic/aerobic membrane bioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 127, p. 53–59, 2017.
- LOMAN, A. Al; JU, L. K. Soybean carbohydrate as fermentation feedstock for production of biofuels and value-added chemicals. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 8, p. 1046–1057, 2016.
- LUO, L.; WONG, J. W. C. Enhanced food waste degradation in integrated two-phase anaerobic digestion: effect of leachate recirculation ratio. **Bioresource Technology**, v. 291, p. 121813, Nov. 2019.
- LUSAS, E. W.; RHEE, K. C. Soy Protein Processing and Utilization. *In*: ERICKSON, D. R. (ed). **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Urbana: AOCS Press, 1995. Chap. 8, p. 117–160.

- MACHADO, R. P. **Produção de etanol a partir de melão de soja**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, 1999.
- MANARIOTIS, I. D.; GRIGOROPOULOS, S. G. Low-strength wastewater treatment using an anaerobic baffled reactor. **Water Environment Research**, v. 74, n. 2, p. 170–176, 2002.
- MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. Londrina: Embrapa Soja, 2001.
- MCCARTY, P. L. The developmental of anaerobic treatment and its future. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 149–156, 2001.
- MCCARTY, P. L.; SMITH, D. P. Anaerobic wastewater treatment process. **Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 12, p. 1200–1206, 1986.
- MEDIC, J.; ATKINSON, C.; HURBURGH, C. R. Current knowledge in soybean composition. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, n. 3, p. 363–384, 2014.
- METCALF, L. .; EDDY, H. P. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 4th. ed. New York: McGraw-Hill, 2004.
- MIELLENZ, J. R.; BARDSLEY, J. S.; WYMAN, C. E. Fermentation of soybean hulls to ethanol while preserving protein value. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 14, p. 3532–3539, July 2009.
- MIRANDA, L. **Produção de fermentado acético a partir de melão de soja**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Londrina, 2017.
- MONTELONGO, J. L.; CHASSY, B. M.; MCCORD, J. D. Lactobacillus salivarius for Conversion into Lactic Acid of Soy Molasses. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 4, p. 863–866, 1993.
- MOOSAVI, G. R. et al. Feasibility of development and application of an up-flow anaerobic/aerobic fixed bed combined reactor to treat high strength wastewaters. **Journal of Applied Sciences**, v. 5, n. 1, p. 169–171, 2005.
- MORGAN-SAGASTUME, J. M.; JIMÉNEZ, B.; NOYOLA, A. Tracer studies in a laboratory and pilot scale uasb reactor. **Environmental Technology**, v. 18, n. 8, p. 817–825, 1997.
- MOSEY, F. E. Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose. **Water Science and Technology**, v. 15, n. 8–9, p. 209–232, 1983.
- MOVAHEDYAN, H.; ASSADI, A.; PARVARESH, A. Performance evaluation of an anaerobic baffled reactor treating wheat flour starch industry wastewater. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 4, n. 2, p. 77–84, 2007.

NACHAIYASIT, S.; STUCKEY, D. C. The effect of shock loads on the performance of an anaerobic baffled reactor (ABR). 1. Step changes in feed concentration at constant retention time. **Water Research**, v. 31, n. 11, p. 2737–2746, 1997.

NASR, F. A.; DOMA, H. S.; NASSAR, H. F. Treatment of domestic wastewater using an anaerobic baffled reactor followed by a duckweed pond for agricultural purposes. **Environmentalist**, v. 29, n. 3, p. 270–279, 2009.

NASR, M. et al. Comparative performance between conventional and hybrid anaerobic baffled reactors for treating dairy wastewater. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering**, v. 5, n. 4, 2014.

NETO, J. G. et al. Quantificação de biogás em reatores anaeróbios através do método de deslocamento de volume de água. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 16, n. 1, p. 45–53, 2014.

OBENDORF, R L.; KOSINA, S. M. Soluble carbohydrates in soybean. *In*: Ng, T. B. (ed.) **Soybean: biochemistry, chemistry and physiology**. Rijeka: InTech Open, 2008. Chap. 13, p. 201–228.

OLIVEIRA, R. A. de; DUDA, R. M.; FERNANDES, G. F. R. Reator anaeróbio compartimentado para o tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 4, p. 383–391, 2015.

OZDEMIR, S. et al. Treatment of azo dye-containing synthetic textile dye effluent using sulfidogenic anaerobic baffled reactor. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 135–143, Oct. 2013.

PEÑA, M. R.; MARA, D. D.; AVELLA, G. P. Dispersion and treatment performance analysis of an UASB reactor under different hydraulic loading rates. **Water Research**, v. 40, n. 3, p. 445–452, 2006.

PHUKINGNGAM, D. et al. Anaerobic baffled reactor treatment of biodiesel-processing wastewater with high strength of methanol and glycerol: Reactor performance and biogas production. **Chemical Papers**, v. 65, n. 5, p. 644–651, 2011.

POLPRASERT, C.; TRAN, F. T. Anaerobic baffle reactor (ABR) process for treating a slaughterhouse wastewater. **Environmental Technology**, v. 13, n. 9, p. 857–865, 1992.

QURESHI, N.; LOLAS, A.; BLASCHEK, H. P. Soy molasses as fermentation substrate for production of butanol using *Clostridium beijerinckii* BA101. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 26, p. 290–295, 2001.

RAJESHWARI, K. V. et al. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 33, p. 1–7, 2000.

REYNAUD, N.; BUCKLEY, C. A. The anaerobic baffled reactor (ABR) treating communal wastewater under mesophilic conditions: A review. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 3, p. 463–478, 2016.

- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 406–411, 1986.
- RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. **Environmental biotechnology: principles and applications**. Boston: Tata McGraw-Hill Education, 2001.
- RODRIGUES, B. C. G. **Aproveitamento do melaço de soja para produção de biometano em reator UASB**. 2019. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2019.
- RODRIGUES, B. C. G.; ARAUJO, M. L. G. C.; SARTI, A. Aproveitamento do melaço de soja para produção de biogás em reator UASB. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 22., 2018, São Paulo. **Anais [...]**. [S.l.:s.n.], 2018.
- ROMÃO, B. et al. Ethanol production from hydrolyzed soybean molasses. **Energy & Fuels**, v. 26, p. 2310–2316, 2012.
- SABRY, T. Application of the UASB inoculated with flocculent and granular sludge in treating sewage at different hydraulic shock loads. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4073–4077, 2008.
- SANTOS, C. C. A. dos. **Tratamento de efluente de laticínio em reator anaeróbio compartimentado**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Pirassununga, 2016.
- SÃO PAULO (Estado). **Decreto nº 8.468, de 08 de setembro de 1976**. Aprova o Regulamento da Lei 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. São Paulo: Estado, 1976.
- SARATHAI, Y.; KOOTTATEP, T.; MOREL, A. Hydraulic characteristics of an anaerobic baffled reactor as onsite wastewater treatment system. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 9, p. 1319–1326, Sept. 2010.
- SARITPONGTEERAKA, K.; CHAIPRAPAT, S. Effects of pH adjustment by parawood ash and effluent recycle ratio on the performance of anaerobic baffled reactors treating high sulfate wastewater. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 18, p. 8987–8994, 2008.
- SAYEDIN, F.; KERMANSHAHI-POUR, A.; HE, Q. S. Evaluating the potential of a novel anaerobic baffled reactor for anaerobic digestion of thin stillage: Effect of organic loading rate, hydraulic retention time and recycle ratio. **Renewable Energy**, v. 135, p. 975–983, 2019.
- SAYEDIN, F.; KERMANSHAHI-POUR, A.; HE, S. (Quan). Anaerobic digestion of thin stillage of corn ethanol plant in a novel anaerobic baffled reactor. **Waste Management**, v. 78, p. 541–552, 2018.
- SILVA, C. R. **Remoção de galactooligosacarídeos em melaço de soja para obtenção de produtos de interesse industrial**. 2010. Tese (*Doctor Scientiae*) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Viçosa, 2010.

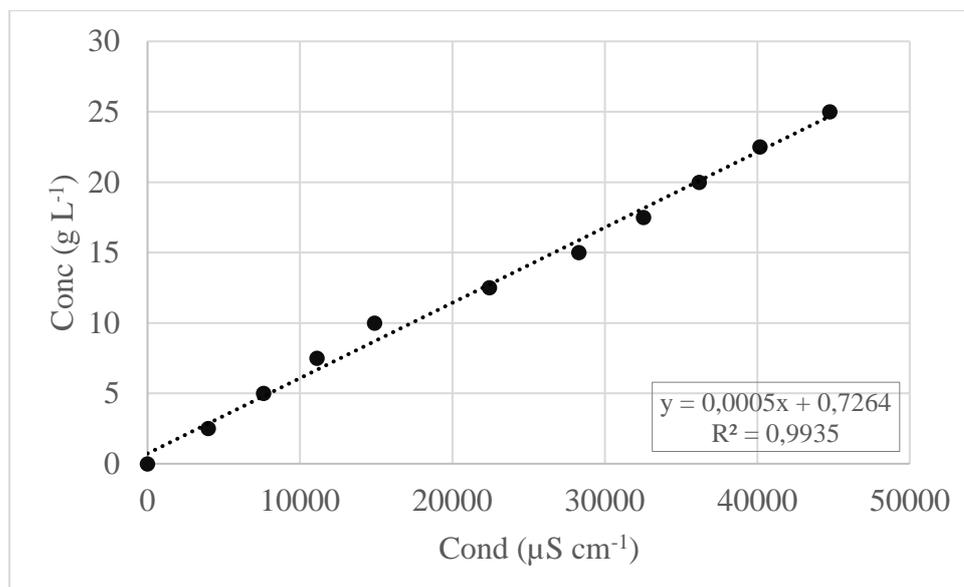
- SILVA, G. H. R. da. **Reator compartimentado anaeróbio/aeróbio, tratando esgoto sanitário: desempenho e operação**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Limeira, 2001.
- SILVA, J. A. da. **Nova configuração de um reator compartimentado anaeróbio/aeróbio para o tratamento de esgoto sanitário de baixa carga**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Bauru, 2015.
- SILVA, J. A. da; SILVA, G. H. R. da; SARTI, A. Tratamento de esgoto sanitário de baixa carga utilizando reator compartimentado anaeróbio/aeróbio em escala piloto. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 3, p. 539–549, 2016.
- SIQUEIRA, P. F. **Production of bio-ethanol from soybean molasse by *Saccharomyces cerevisiae***. 2007. Dissertação (Mestrado em Processos Biotecnológicos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- SIQUEIRA, P. F. et al. Production of bio-ethanol from soybean molasses by *Saccharomyces cerevisiae* at laboratory, pilot and industrial scales. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8156–8163, 2008.
- SKIADAS, I. V.; LYBERATOS, G. The periodic anaerobic baffled reactor. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 8–9, p. 401–408, 1998.
- SNYDER, H. E.; KWON, T. W. **Soybean utilization**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987.
- SOLAIMAN, D. K. Y. et al. Production of sophorolipids by *Candida bombicola* grown on soy molasses as substrate. **Biotechnology Letters**, v. 26, n. 15, p. 1241–1245, 2004.
- SOLAIMAN, D. K. Y. et al. Biosynthesis of medium-chain-length Poly(hydroxyalkanoates) from soy molasses. **Biotechnology Letters**, v. 28, n. 3, p. 157–162, 2006.
- SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 9, p. 416A-427A, 1983.
- SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Nashville: Archae Press, 1996.
- SPEECE, R. E. et al. The role of process configuration in the performance of anaerobic systems. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 6–7, p. 539–547, Jan. 1997.
- SPEHAR, C. R. Impact of strategic genes in soybean on agricultural development in the Brazilian tropical savannahs. **Field Crops Research**, v. 41, n. 3, p. 141–146, June 1995.
- SPONZA, D. T.; DEMIRDEN, P. Relationships between chemical oxygen demand (COD) components and toxicity in a sequential anaerobic baffled reactor/aerobic completely stirred reactor system treating Kemicetine. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1–3, p. 64–75, Apr. 2010.

- TARTAKOVSKY, B.; GUIOT, S. R. Modeling and analysis of layered stationary anaerobic granular biofilms. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 54, n. 2, p. 122–130, 1997.
- TARTAKOVSKY, B.; MANUEL, M.-F.; GUIOT, S. R. Degradation of trichloroethylene in a coupled anaerobic–aerobic bioreactor: Modeling and experiment. **Biochemical Engineering Journal**, v. 26, n. 1, p. 72–81, Nov. 2005.
- THACKSTON, E. L.; SHIELDS JR, DOUGLAS, F.; SCHROEDER, P. R. Residence Time Distributions of Shallow Basins. **Journal of Environmental Engineering**, v. 113, n. 6, p. 1319–1332, 1987.
- TOMAZIN JUNIOR, C. **Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na miscela**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 2008.
- TOMLINSON, E. J.; CHAMBERS, B. **The effect of longitudinal mixing on the settleability of activated sludge**. Medmenham: Water Research Centre, 1979.(Technical Report TR; 122).
- TORABIAN, A. et al. Treatment of low-strength industrial wastewater using anaerobic baffled reactor. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 7, n. 3, p. 229–240, 2010.
- VAN LIER, J. B. High-rate anaerobic wastewater treatment: diversifying from end-of-the-pipe treatment to resource-oriented conversion techniques. **Water Science and Technology**, v. 57, n. 8, p. 1137–1148, 2008.
- VERA, M. et al. Optimization of a sequential anaerobic-aerobic treatment of a saline fishing effluent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 77, n. 5, p. 275–290, 1999.
- VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. **Biological wastewater treatment in warm climate regions**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.
- VUITIK, G. A. **Efeitos da recirculação em reatores anaeróbios compartimentados no tratamento de vinhaça**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2017.
- VUITIK, G. A. et al. Effects of recirculation in anaerobic baffled reactors. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 36–44, Apr. 2019.
- WANG, R. M. et al. Efficiency of porous burnt-coke carrier on treatment of potato starch wastewater with an anaerobic-aerobic bioreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 1, p. 35–40, 2009.
- WEILAND, P.; ROZZI, A. The start-up, operation and monitoring of high-rate anaerobic treatment systems: Discusser's report. **Water Science and Technology**, v. 24, n. 8, p. 257–277, 1991.

- WOERFEL, J. B. Extraction. *In*: ERICKSON, D. R. (ed). **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Urbana: AOCS Press, 1995. Chap. 6, p. 65–92.
- YANG, H. et al. Propionic acid production from soy molasses by *Propionibacterium acidipropionici*: Fermentation kinetics and economic analysis. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 1–9, 2018.
- YANG, S. T.; YU, M. Integrated biorefinery for sustainable production of fuels, chemicals, and polymers. *In*: YANG, S. T.; EL ENSHASY, H.; THONGCHUL, N. (ed.). **Bioprocessing technologies in biorefinery for sustainable production of fuels, chemicals and polymers**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013. Chap. 1, p. 1-26.
- YANG, Z.; ZHOU, S. The biological treatment of landfill leachate using a simultaneous aerobic and anaerobic (SAA) bio-reactor system. **Chemosphere**, v. 72, n. 11, p. 1751–1756, Aug. 2008.
- YOUNG, H. W.; YOUNG, J. C. Hydraulic characteristics of upflow anaerobic filters. **Journal of Environmental Engineering**, v. 114, n. 3, p. 621–638, 1988.
- ZANELLA, L. Partida de um reator compartimentado hibrido anaerobio / aerobio tratando esgoto sanitario. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Limeira, 1999.
- ZHANG, D. et al. The integration of methanogenesis with simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 541–547, Feb. 2005.
- ZHANG, J. et al. Performance and spatial community succession of an anaerobic baffled reactor treating acetone-butanol-ethanol fermentation wastewater. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 16, p. 7407–7414, 2011.
- ZHOU, P. et al. Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater and removal of antibiotics in anaerobic and aerobic biological treatment processes. **Journal of Environmental Engineering**, v. 132, n. 1, p. 129–136, 2006.
- ZHU, G.-F. et al. The performance and phase separated characteristics of an anaerobic baffled reactor treating soybean protein processing wastewater. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8027–8033, Nov. 2008.
- ZHU, G. et al. Recent developments and future perspectives of anaerobic baffled bioreactor for wastewater treatment and energy recovery. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 12, p. 1243–1276, 2015.
- ZINDER, S. H. Physiological ecology of methanogens. *In*: FERRY, J. G. (ed.). **Methanogenesis: ecology, physiology, biochemistry & genetics**. Boston: Springer, 1993. p. 128–206.

APÊNDICE – Metodologia e Roteiro de cálculos empregados para a determinação do parâmetros hidráulicos do reator.

Figura A.1. Relação entre condutividade em função da concentração de NaCl (sal de cozinha).



A partir da relação entre a condutividade experimental obtida e a concentração de traçador, é possível determinar a curva $C(t)$ versus t . A primeira operação a realizada com os dados de $C(t)$ vs t , é transformar a curva C na curva F , a qual se trata da curva C normalizada, obtida por meio da Equação A1.

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_{max}} \quad (A1)$$

Onde: $C(t)$ é a concentração de traçador no instante t

C_{max} é a concentração máxima de traçador obtido no ensaio.

Considerando a vazão de alimentação do reator constante, a curva E é obtida por meio da Equação A2.

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (A2)$$

Onde: $E(t)$ é a função distribuição do tempo de residência.

O tempo de detenção hidráulica médio (τ) pode ser obtido por meio da integral sob a área da curva de $t E(t)$ por t , conforme a Equação A3.

$$\tau = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) \cdot dt \quad (A3)$$

A variância (σ^2) (Equação A4) da curva $E(t)$ indica a dispersão da distribuição, portanto quanto maior o valor da variância, maior a dispersão do sistema.

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 \cdot E(t) \cdot dt \quad (\text{A4})$$

A variância adimensional está relacionada ao tempo detenção hidráulica médio, conforme apresenta a Equação A5.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} \quad (\text{A5})$$

O tempo detenção hidráulica adimensional é calculado em função do tempo e o tempo detenção hidráulica médio, conforme é apresentado na Equação A6.

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (\text{A6})$$

A fração de espaços vazios (ou mortos) (V_d) pode ser calculado segundo a Equação A7 (PEÑA; MARA; AVELLA, 2006).

$$V_d = 1 - \frac{\tau}{TDH} \quad (\text{A7})$$

O índice de curtos-circuitos (ψ) pode ser calculado segundo a Equação A8, de acordo com a metodologia adaptada de Sarathai; et al., (2010).

$$\psi = \frac{\tau_k}{TDH} \quad (\text{A8})$$

Onde τ_k é tempo da primeira aparição do traçador no efluente.

A partir do cálculo da variância, variância adimensional e do tempo detenção hidráulica adimensional, determina-se os modelos uniparamétricos que descrevem a hidrodinâmica de reatores conforme estabelecido por Levenspiel (2000). A Tabela A1 apresenta o equacionamento para o cálculo e determinação dos parâmetros que correspondem ao coeficiente de dispersão (D/uL), considerando que o reator se comporta como um tanque fechado, o número de reatores em série (N) e a curva DTR (E_{θ}).

Tabela A.1. Modelos matemáticos uniparamétricos que descrevem a hidrodinâmica do reator.

Modelo	Parâmetros	Equação
Baixa dispersão	$\sigma_{\theta}^2 = 2$	$E_{\theta} = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{\pi D/u.L}} \cdot \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/u.L)} \right]$
Alta dispersão	$\sigma_{\theta,tf}^2 = 2 \left(\frac{D}{u.L} \right) - 2 \left(\frac{D}{u.L} \right)^2 \left[1 - e^{-u.L/D} \right]$	$E_{\theta} = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{\pi D/u.L}} \cdot \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/u.L)} \right]$
N-CSTR em série	$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2}$	$E_{\theta} = \frac{N(N.\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \cdot e^{-N.\theta}$

Onde: L é comprimento do reator (m) e u é a velocidade do fluido (m/s).

Passou rápido demais, mas valeu cada segundo.