



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA – CTEC
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



ANA BEATRIZ VITORINO DE FARIAS

**Produção de metano através da codigestão anaeróbia de vinhaça e capim-elefante e
avaliação do efeito da adição de bicarbonato de sódio como alcalinizante**

Maceió-AL

2020

ANA BEATRIZ VITORINO DE FARIAS

**Produção de metano através da codigestão anaeróbia de vinhaça e capim-elefante e
avaliação do efeito da adição de bicarbonato de sódio como alcalinizante**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim

Maceió-AL

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade – CRB-4 - 1251

F224p Farias, Ana Beatriz Vitorino de.

Produção de metano através da codigestão anaeróbia de vinhaça e capim-elefante e avaliação do efeito da adição de bicarbonato de sódio como alcalinizante / Ana Beatriz Vitorino de Farias. – 2020.

53 f.

Orientador: Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim.

Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 46-51.

1. Digestão anaeróbia. 2. Vinhaça. 3. Capim-elefante. 4. Bicarbonato de sódio. 5. Metano – Produção. I. Título.

CDU: 661.721



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



ANA BEATRIZ VITORINO DE FARIAS

*PRODUÇÃO DE METANO ATRAVÉS DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA
DE VINHAÇA E CAPIM-ELEFANTE E AVALIAÇÃO DO EFEITO DA
ADIÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO COMO ALCALINIZANTE*

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim - Orientador

Prof. Dr. Christiano Cantarelli Rodrigues

Prof. Dr. Carlos Eduardo de Farias Silva

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, especialmente minha mãe, por todo amor, apoio e incentivo durante minha jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Lucena, pela atenção, confiança e auxílio no desenvolvimento desse projeto.

A Nadjane Leite, pela disponibilidade em ajudar na realização das análises no LSA.

Aos colegas do LCA pelo compartilhamento de conhecimentos durante os experimentos no laboratório.

Aos amigos que me acompanharam ao longo do curso, por tornarem as horas de estudo mais divertidas, e pelo companheirismo e carinho em todos os momentos.

Aos professores que fizeram parte da minha jornada acadêmica, pelos ensinamentos e dedicação.

E, por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão dessa etapa na minha vida.

RESUMO

A maior parte da energia consumida no mundo é proveniente da queima de combustíveis fósseis, fonte limitada e emissora de poluentes. A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente tem estimulado a busca por fontes de energia limpa, e dentro desse contexto os biocombustíveis se destacam como uma matriz energética promissora. Com o objetivo de produzir metano, o presente estudo utilizou vinhaça e caldo de capim-elefante como substratos para a digestão anaeróbia em reatores em batelada mantidos à temperatura de 35°C e rotação de 120 rpm. Os reatores foram compostos por diferentes proporções de vinhaça e caldo de capim-elefante (vinhaça diluída em água a 50 e 75% (v/v), capim diluído em água a 50% (v/v) e mistura de vinhaça/caldo de capim-elefante (V/C) de 50/50 (% v/v)), e inoculados com lodo coletado de um reator UASB (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente de Manta de Lodo) utilizado no tratamento de esgoto. Aos reatores contendo a proporção de V/C de 50/50 (% v/v), foi adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO_3) nas concentrações de 0,05, 0,10 e 0,25 $\text{gNaHCO}_3.\text{gDQO}^{-1}$ (Demanda Química de Oxigênio) para avaliar seu efeito no tamponamento do meio reacional. O desempenho dos reatores foi analisado através da produção volumétrica de metano e das eficiências de conversão de carboidratos e remoção de DQO e sólidos totais, fixos e voláteis. Verificou-se que a adição de bicarbonato de sódio foi eficiente na redução da variação do pH dos reatores, e que o caldo de capim-elefante não foi eficaz na produção de metano. A maior produção específica de metano foi de 1364,1 mL.gSTV^{-1} (Sólidos Totais Voláteis), obtida pelo reator contendo vinhaça diluída a 75% (v/v) como substrato. Observou-se que o bicarbonato favoreceu a geração de metano quando adicionado em concentrações mais baixas, com o reator ao qual foi adicionado 0,05 $\text{gNaHCO}_3.\text{gDQO}^{-1}$ apresentando produção de 836,18 mL.gSTV^{-1} .

Palavras-Chave: digestão anaeróbia, vinhaça, capim-elefante, bicarbonato de sódio.

ABSTRACT

Most of the energy consumed in the world comes from burning fossil fuels, a limited and pollutants emitting source. The growing concern about preserving the environment has stimulated the search for clean energy sources, and within this context biofuels stand out as a promising energy matrix. In order to produce methane, the present study used vinasse and elephant grass juice as substrates for anaerobic digestion in batch reactors maintained at a temperature of 35°C and rotation of 120 rpm. The reactors were composed by different proportions of vinasse and elephant grass juice (vinasse diluted to 50 and 75% (v/v), grass diluted to 50% (v/v) and mixture of vinasse/elephant grass juice (V/EG) of 50/50 (% v/v)), and inoculated with sludge collected from a UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactor used in sewage treatment. To the reactors containing the 50/50 (% v/v) V/EG ratio, it was added sodium bicarbonate in concentrations of 0.05, 0.10 and 0.25 gNaHCO₃.gCOD⁻¹ (Chemical Demand of Oxygen) to evaluate its effect on buffering the reaction medium. The performance of the reactors was analyzed through the volumetric production of methane and the efficiencies of conversion of carbohydrates and removal of COD and total, fixed and volatile solids. It was found that the addition of sodium bicarbonate was efficient in reducing the pH variation of the reactors, and that elephant grass juice was not effective in methane production. The highest specific methane production was 1364.1 mL.gTVS⁻¹ (Total Volatile Solids), obtained by the reactor containing diluted vinasse at 75% (v/v) as substrate. It was observed that bicarbonate favored the generation of methane when added in lower concentrations, with the reactor to which 0.05 gNaHCO₃.gCOD⁻¹ was added producing 836.18 mL.gTVS⁻¹.

Keywords: anaerobic digestion, vinasse, elephant-grass, sodium bicarbonate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.	14
Figura 2 – Reações comuns na digestão anaeróbia.	16
Figura 3 – Fluxograma das etapas de desenvolvimento do projeto.	25
Figura 4 – Amostras de vinhaça e caldo de capim-elefante.	26
Figura 5 – Reatores anaeróbios em batelada.	27
Figura 6 – Produção total de metano nos reatores.	35
Figura 7 – Produção específica nos reatores.	37
Figura 8 – Produção acumulada de metano ajustada ao modelo de Gompertz modificado.	39
Figura 9 – Eficiências de conversão de carboidratos.	43
Figura 10 – Eficiências de remoção de DQO.	44
Figura 11 – Eficiências de remoção de Sólidos Totais, Voláteis e Fixos.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Faixa de operação ótima de alguns parâmetros do processo de digestão anaeróbia.....	17
Tabela 2 - Composição química de vinhaças conforme o tipo de mosto	20
Tabela 3 - Estudos que avaliaram a produção de metano a partir de vinhaça e capim-elefante.....	24
Tabela 4 – Configuração dos reatores anaeróbios.....	26
Tabela 5 – Metodologias e equipamentos utilizados nas análises físico-químicas.....	28
Tabela 6 – Caracterização dos substratos e do inóculo.....	31
Tabela 7 – Caracterização inicial dos reatores.	32
Tabela 8 – Duração da operação dos reatores.	33
Tabela 9 – Variação no pH entre a partida e a desativação dos reatores	34
Tabela 10 – Concentrações de Na⁺ adicionado junto do bicarbonato de sódio.	36
Tabela 11 – Constantes cinéticas do modelo de Gompertz modificado e valores de R²... 	40
Tabela 12 – Constantes específicas do modelo de Gompertz modificado.	41
Tabela 13 – Caracterização final dos reatores.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
AnSBBR	Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor (reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada)
CSTR	Continuous Stirred-Tank Reactor (reator contínuo de mistura perfeita)
CTEC	Centro de Tecnologia
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
LCA	Laboratório de Controle Ambiental
LSA	Laboratório de Saneamento Ambiental
pH	Potencial hidrogeniônico
RALF	Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente de Manta de Lodo)
V/C	Vinhaça/Caldo de capim-elefante
UFAL	Universidade Federal de Alagoas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	Gerais	13
2.2	Específicos	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	Digestão anaeróbia	14
3.1.1	Fatores que influenciam a digestão anaeróbia	16
3.2	Biogás	18
3.3	Vinhaça	19
3.4	Capim-elefante	21
3.5	Produção de metano a partir de vinhaça e capim-elefante	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	Substrato e inóculo	25
4.2	Configuração dos reatores	26
4.3	Montagem e operação dos reatores	27
4.4	Análises físico-químicas	28
4.5	Análises cromatográficas	28
4.6	Análise estatística e ajuste dos dados experimentais	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Caracterização físico-química dos substratos e do inóculo	31
5.2	Tempo de duração da operação	32
5.3	Variação no pH	33
5.4	Produção de metano	35
5.5	Caracterização físico-química final dos reatores	41
5.6	Conversão de carboidratos e remoção de DQO e sólidos	42

6 CONCLUSÃO.....	47
REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de energia a nível global, associada ao uso excessivo dos combustíveis fósseis, que são fontes limitadas e poluentes ao meio ambiente, gera uma preocupação com o esgotamento dos recursos naturais em um futuro cada vez mais próximo. Neste cenário, a diversificação das matrizes energéticas torna-se uma questão essencial nas discussões sobre desenvolvimento sustentável.

O uso extensivo de combustíveis fósseis (carvão, gás natural, óleo diesel, petróleo) em diferentes setores, como indústria e transportes, tem aumentado a cada dia, resultando não apenas em poluição ambiental, mas também em problemas econômicos e diplomáticos devido a suas reservas limitadas e distribuições desiguais (SINGH e WAHID, 2015).

A queima dos combustíveis fósseis contribui para a emissão de gases do efeito estufa, como CO₂, CH₄, NO₂, SO₂ e outros poluentes tóxicos, que são as principais causas do aquecimento global, destruição da camada de ozônio, chuva ácida e outras mudanças climáticas. Estes problemas são extremamente prejudiciais à vida na Terra e devem ser resolvidos com urgência, sendo necessário encontrar fontes alternativas de energia que sejam ambientalmente seguras, renováveis e competitivas em termos de custos (SINGH e WAHID, 2015).

Os biocombustíveis são matrizes energéticas promissoras que mitigam os danos causados à atmosfera pela queima de combustíveis. Por serem derivados de matérias-primas de origem biológica, o dióxido de carbono liberado durante sua combustão é posteriormente retido pela biomassa durante o processo de fotossíntese, resultando em uma minimização da concentração de poluentes na atmosfera. Uma importante vantagem da produção de energia através da biomassa é o seu baixo custo, em comparação com outras fontes renováveis de energia, tais como solar e eólica (MARQUES, 2006; PARSAAE, 2019).

As rotas fermentativas são atrativas para produção de biocombustíveis, pois envolvem um processo de baixo custo, isento de poluição, com baixo gasto energético e uma variedade de microrganismos e substratos que podem servir como fonte produtora. Dentre os processos fermentativos de obtenção de biocombustíveis, destaca-se a digestão anaeróbia de compostos ricos em matéria orgânica. Neste, além de ser amenizado o problema ambiental, com o tratamento de efluentes e/ou resíduos ricos em carbono, é produzida energia limpa e renovável na forma de biogás, que é composto principalmente por metano, dióxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio, além de gerar outros subprodutos de alto valor agregado como ácidos orgânicos (acético, butírico, propiônico) e álcoois (etanol) (LUTPI *et al.*, 2016; NUALSRI *et al.*, 2016).

Por serem constituídos basicamente de carboidratos, os resíduos agroindustriais podem ser utilizados como substratos para processos fermentativos (ROSA et al., 2011). Nesse seguimento, a vinhaça ganha destaque por apresentar uma elevada carga poluente, podendo apresentar DQO (Demanda Química de Oxigênio) de até 150.000 mg.L⁻¹, cerca de cem vezes maior do que os esgotos domésticos, o que a torna uma excelente fonte para digestão anaeróbia (SEARMSIRIMONGKOL et al., 2011).

Um dos desafios da produção de biogás a partir da vinhaça é seu alto teor de enxofre, podendo atingir a concentração de sulfato de 6.400 mg.L⁻¹. Este alto teor pode causar efeitos indesejáveis na formação do biogás, devido à competição da redução do sulfato com a metanogênese, diminuindo a conversão de ácidos orgânicos em biogás. Nos resíduos lignocelulósicos, o conteúdo de enxofre é bem menor, portanto, sua codigestão com a vinhaça é uma alternativa para otimizar a produção do biogás (PARSAEE, 2019).

O capim-elefante (*Pennisetum purpureum*) é uma planta tropical que requer poucos nutrientes adicionais para crescer, é facilmente cultivado e pode ser colhido até quatro vezes por ano, o que o torna uma das culturas com maior potencial para uso como matéria-prima na produção de energia (WILAWAN; PHOLCHAN; AGGARANGSI, 2014). Desta forma, o capim-elefante pode ser proposto como um substrato lignocelulósico a ser associado com a vinhaça para a codigestão anaeróbia.

O presente estudo avaliou a produção de metano a partir da codigestão anaeróbia de vinhaça e capim-elefante em reatores em batelada, analisando os efeitos que a mistura dos substratos e a aplicação de diferentes concentrações de bicarbonato de sódio para o tamponamento do meio reacional exercem sobre a produtividade do processo.

Este trabalho integra um projeto de pesquisa liderado pela EMBRAPA, em parceria com outras instituições, incluindo a Universidade Federal de Alagoas, denominado de Melhoramento genético de capim-elefante: desenvolvimento de cultivares e indicações de uso para produção de biomassa energética – Capim Energia Fase II. A utilização do caldo do capim-elefante foi sugerida com o objetivo de aproveitar o máximo de energia que esta biomassa pode oferecer, pois a massa seca já era utilizada pela EMBRAPA na produção de energia através da sua queima. A associação com a vinhaça, um resíduo agroindustrial abundante, visou a otimização do processo.

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

Avaliar a produção de metano através da codigestão anaeróbia de vinhaça e caldo de capim-elefante utilizando reatores em batelada em escala de bancada, com a adição de bicarbonato de sódio como alcalinizante.

2.2 Específicos

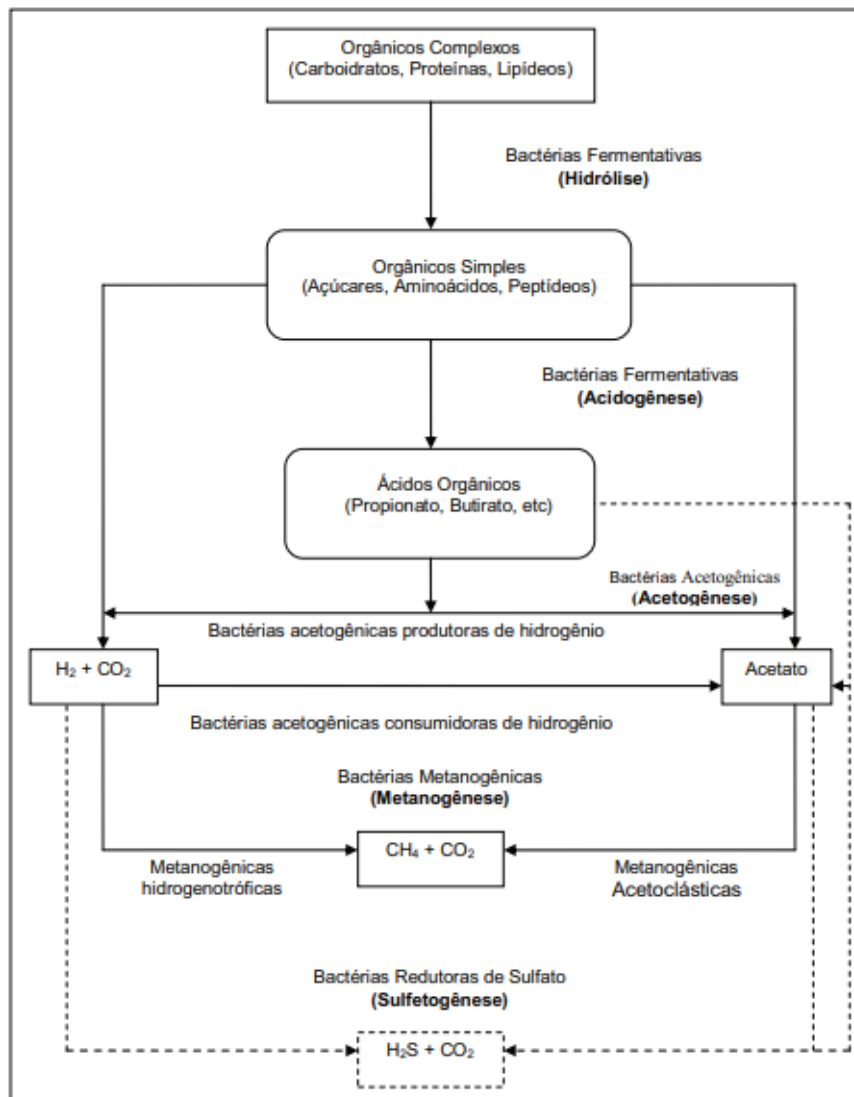
- Caracterizar os resíduos (vinhaça e caldo de capim-elefante) utilizados como substrato na operação dos reatores;
- Determinar o volume de metano produzido nos reatores;
- Avaliar o potencial de cada resíduo na produção de metano;
- Avaliar o efeito exercido pela adição de bicarbonato como alcalinizante;
- Caracterizar o efluente final gerado;
- Aplicar o modelo de Gompertz modificado para avaliar a cinética da digestão anaeróbia nos reatores.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia consiste em um conjunto de processos metabólicos complexos e sequenciais que ocorrem na ausência de oxigênio e dependem da atividade de grupos de microrganismos para promover a fermentação estável da matéria orgânica principalmente em metano e gases de dióxido de carbono (MADSEN et al., 2011). A Figura 1 ilustra um resumo das etapas que constituem o processo de digestão anaeróbia e os grupos microbianos envolvidos.

Figura 1 – Rotas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Chernicharo, 1997.

A primeira etapa na digestão anaeróbia é a hidrólise dos polímeros de cadeia longa, realizada pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. Como as bactérias não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada, ocorre a hidrólise de materiais particulados complexos em materiais dissolvidos mais simples. Polímeros como proteínas, gorduras e cadeias longas de carboidratos são hidrolisados em monômeros como aminoácidos, ácidos graxos de cadeia longa e açúcares. A hidrólise destes polímeros complexos, alguns dos quais são insolúveis, é catalisada por enzimas extracelulares que são excretadas pelas bactérias fermentativas, tais como proteases e lipases (HARYANTO et al., 2018; SILVA, 2014; TUNES, 2017).

Durante a acidogênese, os produtos solúveis oriundos da fase de hidrólise são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas acidogênicas, sendo convertidos em diversos compostos mais simples que são excretados pelas células. Os compostos produzidos incluem ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido lático, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, além de novas células bacterianas. A acidogênese é realizada por um grupo diversificado de bactérias anaeróbias obrigatórias em sua maioria. Entretanto, algumas espécies são facultativas e podem metabolizar a matéria orgânica por via oxidativa, utilizando oxigênio molecular como aceptor de elétrons, removendo, eventualmente, resíduos de oxigênio dissolvido no sistema e, dessa forma, eliminando qualquer efeito tóxico aos microrganismos estritamente anaeróbios, dentre eles, as arqueas metanogênicas (ABREU, 2007; SIQUEIRA, 2008).

Na acetogênese ocorre a conversão dos produtos gerados na acidogênese em acetato, H_2 e CO_2 , compostos que formam os substratos para a produção de metano. Os microrganismos acetogênicos são denominados de sintróficos, pelo fato de sua existência depender da atividade de microrganismos consumidores de hidrogênio. As reações acetogênicas não são termodinamicamente favoráveis nas condições padrão, mas ocorrem espontaneamente em reatores anaeróbios devido à interação de microrganismos acetogênicos e metanogênicos. (AQUINO e CHERNICHARO, 2005; GOIS, 2017).

Na etapa seguinte estão presentes dois grupos de arqueas metanogênicas atuando sobre os produtos gerados nas fases anteriores. As arqueas metanogênicas acetoclásticas são responsáveis pela produção de aproximadamente 70% de metano do processo, possuindo como fonte de energia os ácidos acéticos para produzir metano e gás carbônico através do seu metabolismo. As arqueas metanogênicas hidrogenotróficas produzem cerca de 30% do metano do processo, tendo o hidrogênio como fonte de energia e o gás carbônico como aceptor de elétrons, convertendo-o numa maior energia e gerando metano a partir dessa reação (GOIS, 2017; OLIVEIRA e HIGARASHI, 2006).

Durante a sulfetogênese, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, através da ação de bactérias redutoras de sulfato. A redução de sulfato pode ser um processo indesejável, caso o objetivo seja a otimização da produção de metano, pois as BRS (Bactérias Redutoras de Sulfato) competem com as arqueas metanogênicas pelo consumo de acetato, H₂ e CO₂, e o sulfeto formado, além de ser corrosivo, confere odor desagradável tanto à fase líquida quanto ao biogás, podendo ser tóxico para a metanogênese (ABREU, 2007; SIQUEIRA, 2008).

Algumas das principais equações dos processos bioquímicos envolvidos na digestão anaeróbia são mostradas na Figura 2.

Figura 2 – Reações comuns na digestão anaeróbia.

Acidogênese	
glicose → acetato	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$
glicose → propionato	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+$
glicose → butirato	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COO^- + 2CO_2 + H^+ + 2H_2$
Acetogênese	
bicarbonato → acetato	$2HCO_3^- + 4H_2 \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$
propionato → acetato	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + HCO_3^- + 3H_2$
propionato → acetato	$CH_3CH_2COO^- + 2HCO_3^- \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 3HCO_3^-$
butirato → acetato	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$
etanol → acetato	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$
lactato → acetato	$CH_3CHOHCOO^- + 2H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + HCO_3^- + 2H_2$
Metanogênese	
acetato → metano	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow HCO_3^- + CH_4$
hidrogênio → metano	$H_2 + \frac{1}{4} HCO_3^- + \frac{1}{4} H^+ \rightarrow \frac{1}{4} CH_4 + \frac{3}{4} H_2O$
formiato → metano	$HCOO^- + \frac{1}{4} H_2O + \frac{1}{4} H^+ \rightarrow \frac{1}{4} CH_4 + \frac{3}{4} HCO_3^-$
bicarbonato → metano	$HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$
Sulfetogênese	
sulfato → sulfeto	$SO_4^{2-} + 4H_2 + H^+ \rightarrow HS + 4H_2O$

Fonte: Adaptado de Abreu, 2007.

3.1.1 Fatores que influenciam a digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é influenciada por uma série de parâmetros. Dessa forma, é importante proporcionar condições ambientais favoráveis para as populações microbianas dentro dos reatores anaeróbicos para assegurar que o processo autorregulador ocorra de maneira estável (MOSEY 1982; RAJESHWARI et al., 2000).

Os fatores ambientais que influenciam a digestão anaeróbia envolvem, principalmente, temperatura, pH, alcalinidade, macronutrientes adequados (nitrogênio, fósforo e fosfato) e micronutrientes (traços de metais), tempo metabólico adequado e uma fonte de carbono (para

síntese e energia). A produção máxima ocorre quando estes parâmetros são escolhidos entre a faixa ótima (MORAES, ZAIAT e BONOMI, 2015; NOGUEIRA et al., 2015). Na Tabela 1 constam as faixas ótimas de operação em relação a alguns dos principais parâmetros que interferem na digestão anaeróbia, tanto de forma geral, como especificamente nas etapas de metanogênese, hidrólise e acidogênese.

Tabela 1– Faixa de operação ótima de alguns parâmetros do processo de digestão anaeróbia.

Parâmetro	Faixa geral	Hidrólise e acidogênese	Metanogênese
pH	6,8 – 7,5	5,2 – 6,3	6,7 – 7,5
Temperatura (°C)	Mesofílica: 35	25 – 35	32 – 42
	Termofílica: 55		50 – 58
Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	1500 - 3000	–	–

Fonte: Adaptado de Tunes, 2017.

3.1.1.1 pH

O controle do pH é de grande importância nos reatores anaeróbios, atuando no sentido de eliminar o risco de inibição das arqueas metanogênicas. Uma alta taxa de metanogênese só ocorre quando o pH se mantém em uma faixa próxima do valor neutro. Um pH menor que 6,3 ou maior que 7,8 provoca uma diminuição rápida na metanogênese. Se a taxa de remoção de ácidos pela metanogênese não acompanhar a taxa de produção de ácidos na acidogênese, pode ocorrer uma instabilidade no reator, com diminuição do pH seguida de uma maior redução na metanogênese e de um aumento na produção líquida de ácidos (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; PONTES, 2003).

A interação entre a alcalinidade e os ácidos voláteis é fundamentada na capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos formados na degradação anaeróbia e em tamponar o pH no caso de acúmulo de ácidos voláteis. As principais fontes de alcalinidade do sistema são as proteínas, que liberam amônia durante a hidrólise, e o acetato, que gera bicarbonato (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; PONTES, 2003).

Quando o sistema acumula grande quantidade de ácidos orgânicos ou em casos eventuais de instabilidade, uma opção para preservar a biomassa mantendo-se o pH próximo à neutralidade é adicionar substâncias alcalinizantes, como o bicarbonato de sódio, visto que o bicarbonato já é um produto final da metanogênese (DÖLL e FORESTI, 2010).

3.1.1.2 Temperatura

A produtividade da biodigestão é profundamente afetada pela temperatura do sistema, pois, por se tratar de um processo biológico, é fundamental que os microrganismos estejam adaptados as condições do meio. As bactérias podem ser classificadas de acordo com a faixa de temperatura na qual operam: abaixo de 20 °C são chamadas psicofílicas, entre 20 a 45 °C são mesofílicas e acima de 45 °C até 60 °C são termofílicas. Quando a temperatura é inferior a 10 °C, ou ocorrem variações bruscas de temperatura (acima de 5 °C), há inibição da atividade microbiológica (WARD et al., 2008; SANTOS, 2017).

Admite-se como temperatura ótima para biodigestão anaeróbia, 35 °C para a faixa mesofílica, e 55°C na faixa termofílica. Respeitando-se a faixa de temperatura tolerável pelos microrganismos, pode-se afirmar que temperaturas mais elevadas aceleram as reações biológicas, portanto, a faixa termofílica pode alcançar taxas de conversão maiores, reduzindo o tempo de residência do resíduo no digestor. No entanto, nessa faixa de temperatura existe maior custo de operação e requerimento estrutural e menor estabilidade no processo, devido à vulnerabilidade das bactérias, principalmente as metanogênicas, às variações de temperatura. Desta forma, a maior parte dos digestores trabalha na faixa mesofílica, por ser mais estável (CORTEZ et al., 2007; SANTOS, 2017).

3.1.1.3 Agitação

A agitação propicia um maior contato do substrato com as bactérias, distribuindo melhor o calor na biomassa e dando maior uniformidade aos produtos intermediários e finais da biodigestão, além de evitar a produção de incrustações que podem obstruir a parte superior do biodigestor. A obtenção de boas condições hidráulicas no digestor é um ponto fundamental para o sucesso da exploração a longo prazo (SANTOS, 2017).

3.2 Biogás

O biogás é uma mistura gasosa inflamável, resultante do processo de digestão anaeróbia da matéria orgânica, e é considerado um recurso renovável porque faz parte do ciclo biogeoquímico do carbono. É constituído principalmente por metano e dióxido de carbono, com traços de hidrogênio e amônia. A proporção entre estes compostos é bastante variável,

dependendo do material orgânico decomposto e as condições em que ocorrem as reações de formação do biogás (BLEY JR., 2015; HARYANTO et al., 2018).

O poder calorífico é umas das características mais importantes de um combustível, representando a quantidade de energia liberada pela combustão completa de uma quantidade do mesmo. O poder calorífico do biogás está diretamente relacionado com a concentração de metano existente na mistura gasosa. Portanto, o biogás é mais energético quanto maior for sua quantidade de metano, com o poder calorífico podendo variar de 5000 a 7000 kcal/m³ (LIMA e PASSAMANI, 2012; OLIVEIRA, 2009).

A purificação do biogás, através da remoção do dióxido de carbono, pode diminuir ainda mais seu potencial poluidor, bem como aumentar o teor de metano e, conseqüentemente, elevar seu poder calorífico, permitindo o seu uso de maneira mais eficiente (TUNES, 2017).

3.3 Vinhaça

A vinhaça é um subproduto da produção de etanol, consistindo no resíduo líquido resultante da etapa de destilação do vinho de levedurado. É considerada a maior fonte de contaminação na indústria de produção de etanol a partir de cana-de-açúcar, o que se deve a sua elevada carga orgânica e ao alto volume gerado durante a produção de etanol (são gerados aproximadamente 13 litros de vinhaça por litro de álcool destilado) (NETO, 2008; PARSAEE, 2019).

As características da vinhaça são altamente variáveis e dependem da variedade e maturidade da cana-de-açúcar e do processo de produção de etanol, o que inclui o sistema de preparo do mosto e o modo de condução da fermentação alcoólica, linhagem de levedura, destilação, processos de lavagem e resfriamento, dentre outros fatores (GOIS, 2015).

A Tabela 2 apresenta valores médios para a composição química de vinhaças obtidas a partir de diferentes mostos (melaço, caldo e misto).

Tabela 2 - Composição química de vinhaças conforme o tipo de mosto

Parâmetro	Unidade	Melaço	Caldo	Misto
pH	-	4,2 – 5,0	3,7 – 4,6	4,4 – 4,6
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	mg.L ⁻¹	25.000	6.000 – 16.500	19.800
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	mg.L ⁻¹	65.000	15.000 – 33.000	45.000
Sólidos Totais	mg.L ⁻¹	81.500	23.700	52.700
Sólidos Totais Voláteis	mg.L ⁻¹	60.000	20.000	40.000
Sólidos Totais Fixos	mg.L ⁻¹	21.500	3.700	12.700
Nitrogênio	mg.L ⁻¹	450 – 1.610	150 – 700	480 – 710
Fósforo	mg.L ⁻¹	100 – 290	10 – 210	9 – 200
Potássio	mg.L ⁻¹	3.740 – 7.830	1.200 – 2.100	3.340 – 4.600
Cálcio	mg.L ⁻¹	450 – 5.180	130 – 1.540	1.330 – 4.570
Magnésio	mg.L ⁻¹	420 – 1.520	200 – 490	580 – 700
Sulfato	mg.L ⁻¹	6.400	600 – 760	3.700 – 3.730
Carbono	mg.L ⁻¹	11.200 – 22.900	5.700 – 13.400	8.700 – 12.100
Relação C/N	-	16 – 16,27	19,7 – 21,07	16,4 – 16,43

Fonte: Marques, 2006.

Existem diferentes alternativas para o descarte desse resíduo. Uma das práticas mais usuais é a utilização como fertilizante, sendo aplicado no solo de culturas de cana-de-açúcar, prática comumente denominada de fertirrigação. A vinhaça é rica em matéria orgânica e em nutrientes como potássio, manganês, ferro, alumínio, cloreto, cálcio e enxofre, além de apresentar um pH ácido e elevado efeito corrosivo, e por isso possui um grande potencial contaminante quando descartada diretamente no solo sem um tratamento prévio. (HASSUDA; REBOUÇAS; CUNHA, 2013; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015; NOGUEIRA et al., 2015).

Entre os impactos negativos causados pela disposição inadequada da vinhaça podemos destacar a contaminação de lençóis freáticos, salinização do solo, lixiviação de metais e sulfatos, liberação de mau cheiro e emissão de gases do efeito estufa. Estes aspectos a tornam um resíduo altamente nocivo à fauna, flora e corpos hídricos, necessitando, portanto, de um cuidado especial por parte dos produtores (SERUFO, 2016; SILVEIRA, 2015).

Nesse cenário, a digestão anaeróbia da vinhaça surge como uma alternativa de tratamento interessante, pois reduz o conteúdo orgânico enquanto mantém a maioria dos nutrientes. Desta forma, ela ainda pode ser usada na fertirrigação após a digestão, diminuindo a possibilidade de contaminação do solo, além de promover a geração de energia a partir do

biogás produzido durante o processo. (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015; NOGUEIRA et al., 2015).

3.4 Capim-elefante

O capim-elefante (*Pennisetum purpureum*) é uma gramínea típica de clima tropical, que apresenta características como boa adaptação a diversos tipos de solo e alta produção de biomassa, chegando a produzir cerca de 45 toneladas de massa seca por hectare em um ano. As gramíneas são eficientes na produção de biomassa celulósica, e possuem os benefícios de sequestrarem grande quantidade de carbono, exigirem pouco preparo do solo, consumirem menos fertilizantes e pesticidas, e precisarem de pouca água (MARAFON et al., 2017; HARYANTO, 2018).

Introduzido no Brasil na década de 1920 por possuir boa adaptabilidade às condições de clima e solo, atualmente o capim-elefante é cultivado em todo o país em sistema de capineira, sendo posteriormente fornecido ao gado em período de escassez de pasto. No entanto, devido ao seu rápido crescimento e produtividade, sua biomassa apresenta grande potencial para uso não apenas na alimentação de animais, mas também como fonte de energia alternativa pelo seu teor de fibras, lignina e alta relação C/N (carbono-nitrogênio) (ROCHA et al., 2017).

O capim-elefante tem sido utilizado como fonte de geração em bioeletricidade através de um processo relativamente simples. Após a colheita, a planta é desidratada e posteriormente as folhas são trituradas. Em seguida, a biomassa é depositada em caldeiras, onde é queimada e convertida em energia elétrica. Caso necessite ser armazenado antes da combustão direta, ou precise ser transportado, é transformado em pellets ou briquetes (ROCHA et al., 2017).

A composição orgânica do capim-elefante caracteriza-o também como uma matéria-prima promissora para a produção de biogás. Segundo Sawasdee e Pisutpaisal (2014), esta gramínea contém, em peso seco, cerca de 31% de carboidratos totais, 27% de proteínas, 15% de lipídios, 18% de cinzas totais e 9% de fibras. Em relação à composição lignocelulósica, Kataria et al. (2017) estimaram o conteúdo, também em peso seco, de 39% de celulose, 28% de hemicelulose e 19% de lignina.

3.5 Produção de metano a partir de vinhaça e capim-elefante

Kiyuna (2015) analisou a influência da relação DQO/SO_4^{2-} na digestão anaeróbia da vinhaça, utilizando lodo de reator UASB como inóculo. Foram estudadas três razões

DQO/SO₄²⁻ (12, 10 e 7,5) utilizando-se reatores em batelada de 500 mL mantidos à temperatura de 55 °C e rotação de 110 rpm. O melhor resultado foi obtido através da relação DQO/SO₄²⁻ de 12,0, com a produção de metano de 532,20 mL.gSTV⁻¹.

Marin-Batista et al. (2016) estudaram a codigestão de vinhaça e esterco de galinha. Foram avaliadas diferentes razões de mistura entre vinhaça e esterco (100/0, 75/25, 25/75 e 0/100 (%m/m), com base nas concentrações de sólidos voláteis) em reatores anaeróbios em batelada a 37 °C, utilizando esterco de bovinos como inóculo. A máxima produção específica de metano foi de 650 mL.gSTV⁻¹, quando foi utilizada a razão vinhaça:esterco de 3:1.

González, Reyes e Romero (2017) produziram metano através da codigestão anaeróbia de torta de filtro de cana-de-açúcar e vinhaça. O inóculo utilizado foi o resíduo coletado de uma planta de digestão anaeróbia alimentada com esterco de porco e vaca. O experimento foi inicialmente conduzido em batelada a 37,5 °C e a melhor mistura foi posteriormente avaliada em regime semi-contínuo em um CSTR a 35 °C. Foram analisadas as proporções de mistura de 25/75, 75/25 e 50/50 de torta de filtro e vinhaça, expressas em percentual de DQO para cada componente. O melhor rendimento de metano observado foi de 365 mL.gSTV⁻¹, obtido pela mistura de 75/25 no regime semi-contínuo.

Santos (2017) estudou a produção de biogás sob diferentes condições a partir da biodigestão anaeróbia de palma forrageira, vinhaça e resíduos alimentares utilizando lodo de reator UASB como inóculo. A operação foi realizada inicialmente na forma de batelada alimentada e posteriormente em regime semi-contínuo. A maior produção de metano foi observada durante a biodigestão da vinhaça misturada com lodo na proporção 52/48%, a 35°C, atingindo 739 mL.gSTV⁻¹.

Haryanto et al. (2017) avaliaram a produção de biogás a partir da codigestão anaeróbia de estrume de vaca e capim-elefante utilizando digestores em batelada. Para a composição do substrato, o capim foi picado em pedaços com comprimento máximo de 3 cm e misturado em uma razão de 50/50 (%m/m) com o estrume. A mistura de capim-elefante e estrume foi diluída em água em diferentes concentrações (100, 66,67 e 50 (%m/v)). Os digestores operaram durante 70 dias sob temperatura mesofílica, em um intervalo de 30,7 a 35,5 °C. O maior rendimento de metano, de 111,72 mL.gSTV⁻¹, foi obtido pela mistura com a concentração de 50%.

Sawanon et al. (2017) estudaram a produção de metano a partir da codigestão de capim-elefante e estrume de vaca utilizando como inóculo microrganismos ruminais. Foram utilizados reatores anaeróbios semi-contínuos a uma temperatura de 30 °C, alimentados com diferentes proporções de mistura entre capim-elefante picado, estrume e água (10:0:90, 20:0:80, 5:5:90 e

10:10:80, em peso úmido). O maior rendimento de metano foi de 169 mL.gSTV⁻¹, obtido pelo reator contendo a razão de mistura de 10:10:80.

Okewale e Babayemi (2018) realizaram a codigestão anaeróbia de capim-elefante e excrementos de aves e porcos em digestores semi-contínuos em escala de laboratório para a produção de biogás. Os reatores operaram sob temperatura de 25°C a 30°C com TDH de 52 dias. O capim-elefante foi picado e misturado em diferentes proporções com excrementos de aves e porcos (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100 (%m/m)). O maior rendimento de metano foi de 301 mL.gSTV⁻¹, obtido pelo digestor com a mistura de 75/25.

Boonpiyo, Sittijunda e Reungsang (2018) investigaram a codigestão de capim-elefante com resíduos alimentícios para a produção de metano em reatores em batelada. O substrato foi composto por misturas do capim in natura com resíduos de alimentos e da silagem do capim com os resíduos, em diferentes proporções. O inóculo utilizado foi o lodo granular coletado de um reator UASB. Os reatores foram incubados à temperatura de 30 °C e agitados a 150 rpm. As razões ótimas de capim-elefante in natura/resíduos de alimentos e silagem de capim-elefante/resíduos de alimentos foram de 20/80 e 60/40 (percentual de sólidos voláteis), com rendimentos de metano de 411 e 362 mL.gSTV⁻¹, respectivamente.

Silva (2020) estudou a produção de biogás a partir da co-digestão de caldo de capim-elefante e vinhaça utilizando biodigestores em batelada operando sob temperatura de 35°C e rotação de 100 rpm, tendo lodo de reator UASB como inóculo. Foram avaliadas diferentes proporções de mistura entre vinhaça e capim (25/75, 50/50, 75/25, 100/0 e 0/100 (%v/v)). O maior rendimento de metano foi observado no reator composto pela proporção de 50/50 (% v/v), que atingiu 370,94 mL.gSTV⁻¹.

Na Tabela 3 observa-se um resumo das condições aplicadas nos estudos que avaliaram a produção de metano a partir de vinhaça e capim-elefante.

Tabela 3 - Estudos que avaliaram a produção de metano a partir de vinhaça e capim-elefante

Referência	Substrato	Inóculo	Reator	Temperatura	Produção máxima de metano
Kiyuna (2015)	Vinhaça	Lodo de reator UASB	Reatores anaeróbios em batelada	55 °C	532,20 mL.gSTV ⁻¹
Marin-Batista et al. (2016)	Vinhaça e esterco de galinha	Esterco de bovinos	Reatores anaeróbios em batelada	37 °C	650 mL.gSTV ⁻¹
González, Reyes e Romero (2017)	Torta de filtro de cana-de-açúcar e vinhaça	Resíduo de planta de digestão anaeróbia	Reatores anaeróbios em batelada e CSTR	37,5 °C e 35 °C	365 mL.gSTV ⁻¹
Santos (2017)	Palma forrageira, vinhaça e resíduos alimentares	Lodo de reator UASB	Reatores anaeróbios em batelada e em regime semi-contínuo	35°C	739 mL.gSTV ⁻¹
Haryanto et al. (2017)	Estrume de vaca e capim-elefante	-	Reatores anaeróbios em batelada	30,7 – 35,5 °C	111,72 mL.gSTV ⁻¹
Sawanon et al. (2017)	Estrume de vaca e capim-elefante	Microrganismos ruminais	Reatores anaeróbios semi-contínuos	30°C	169 mL.gSTV ⁻¹
Okewale e Babayemi (2018)	Capim-elefante e excrementos de aves e porcos	-	Reatores anaeróbios semi-contínuos	25 – 30 °C	301 mL.gSTV ⁻¹
Boonpiyo, Sittijunda e Reungsang (2018)	Capim-elefante e resíduos alimentícios	Lodo de reator UASB	Reatores anaeróbios em batelada	30 °C	411 mL.gSTV ⁻¹
Silva (2020)	Caldo de capim-elefante e vinhaça	Lodo de reator UASB	Reatores anaeróbios em batelada	35 °C	370,94 mL.gSTV ⁻¹

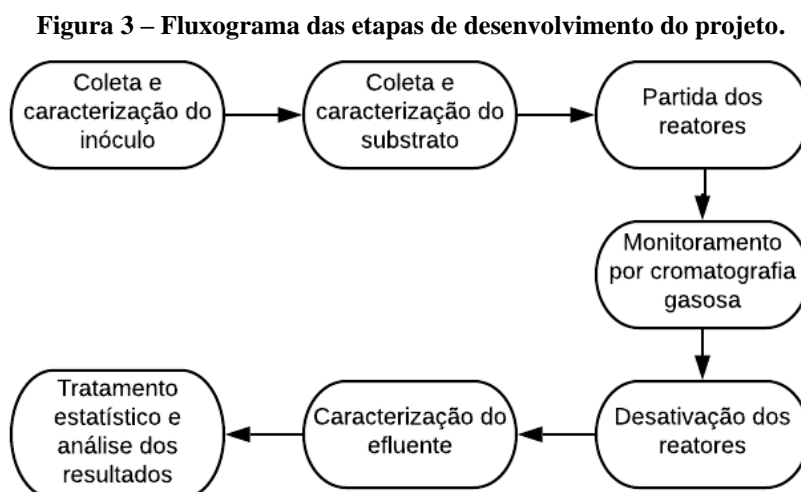
Fonte: Autora, 2020.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Controle Ambiental (LCA) e no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), localizados no Centro de Tecnologia (CTEC) do Campus A. C. Simões da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

A produção de biogás via digestão anaeróbia foi realizada em 13 reatores em batelada com volume reacional igual a 40 mL, utilizando como inóculo lodo coletado de um reator UASB e tendo como substratos vinhaça de cana-de-açúcar e caldo de capim-elefante.

O projeto foi desenvolvido de acordo com as etapas verificadas na Figura 3.



Fonte: Autora, 2019.

4.1 Substrato e inóculo

O substrato utilizado nos reatores anaeróbios em batelada foi composto por diferentes proporções de vinhaça e caldo de capim-elefante, ambos fornecidos pela Embrapa. A vinhaça foi coletada de uma usina de açúcar e álcool localizada em Rio Largo - AL. O caldo de capim-elefante foi obtido pela prensagem do capim em moenda com rolos de aço inox, com rendimento de cerca de 1 L de caldo para 3,75 kg de capim prensado. A vinhaça e o caldo de capim foram armazenados em um freezer e descongelados quando necessário.

O inóculo utilizado consistiu no lodo obtido de reatores UASB da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de um condomínio residencial localizado em Maceió – AL.

Na Figura 4, é possível verificar amostras da vinhaça e do capim-elefante utilizados nos ensaios em batelada.

Figura 4 – Amostras de vinhaça e caldo de capim-elefante.



Fonte: Autora, 2019.

4.2 Configuração dos reatores

Os reatores anaeróbios em batelada consistiram em frascos de vidro com volume total de 106 mL e volume reacional de 40 mL. 10% do volume reacional (4 mL) foi ocupado pelo inóculo, e o restante (36 mL) correspondeu ao substrato, que foi composto por diferentes proporções entre vinhaça, caldo de capim-elefante e água, conforme indicado na Tabela 4. Também foi adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO_3) nas concentrações de 0,05, 0,10 e 0,25 $\text{gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$, com base no trabalho de Döll e Foresti (2010), para tamponar o meio reacional, e assim reduzir as variações no pH.

Tabela 4 – Configuração dos reatores anaeróbios

Reator	Composição do substrato (% v/v)			Bicarbonato de sódio ($\text{gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$)
	Vinhaça	Caldo de capim-elefante	Água	
A	50	0	50	-
B	75	0	25	-
C	0	50	50	-
D	50	50	0	0,05
E	50	50	0	0,10
F	50	50	0	0,25
G	0	0	100	-

Fonte: Autora, 2019.

A configuração dos reatores foi baseada na metodologia desenvolvida por Silva (2020), que estudou a codigestão anaeróbia de vinhaça e capim elefante e obteve as maiores produções

de metano a partir das proporções de 50/50 e 75/25 (% v/v) de vinhaça e capim, mas observou uma redução significativa no pH dos reatores.

Desta forma, os reatores A, B e C consistiram na vinhaça e no caldo de capim-elefante apenas diluídos em água, com o objetivo de analisar o potencial de produção de metano de cada resíduo separadamente. Enquanto isso, nos reatores D, E e F foi fixada a proporção vinhaça/caldo de capim-elefante (V/C) em 50/50 (% v/v) e variou-se a concentração de bicarbonato de sódio adicionado, para avaliar seu efeito como tamponante do meio reacional. O reator G, denominado de branco, foi composto apenas por água e inóculo, com o intuito de avaliar o comportamento dos microrganismos sem o substrato.

4.3 Montagem e operação dos reatores

Os ensaios foram realizados em duplicata, com exceção do reator G (branco). Em cada reator foram adicionados 36 mL de substrato e 4 mL de inóculo. O pH foi ajustado para valores dentro da faixa ótima para a metanogênese (6,7 – 7,5) através da adição de uma solução 1 N de NaOH, e nos reatores D, E e F adicionou-se também o bicarbonato de sódio. A Figura 5 mostra os reatores após a montagem.

Figura 5 – Reatores anaeróbios em batelada.



Fonte: Autora, 2019.

Para a criação de uma atmosfera anaeróbia, o *headspace* dos reatores foi borbuhlado com nitrogênio gasoso por 1min30s. Por fim, os reatores foram vedados com septos de borracha e lacres de alumínio, e incubados em uma câmara com agitação orbital sob temperatura de 35 ± 1 °C e rotação de 120 rpm. A duração da operação de cada reator foi definida de acordo com o tempo de estabilização da produção de metano.

4.4 Análises físico-químicas

Foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, série de sólidos (Sólidos Totais – ST, Sólidos Totais Voláteis – STV e Sólidos Totais Fixos – STF), demanda química de oxigênio (DQO) e carboidratos totais. Estas análises foram feitas no início da operação dos reatores, para a caracterização do inóculo e dos substratos, e no final, para a caracterização do efluente gerado após o processo de digestão anaeróbia. Os equipamentos, metodologias e referências utilizados são observados na Tabela 5.

Tabela 5 – Metodologias e equipamentos utilizados nas análises físico-químicas.

Análise	Equipamentos	Método	Referência
pH	(9)	Potenciométrico	
Série de sólidos	(2), (4), (5) e (8)	Gravimétrico	APHA, 2012.
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	(1), (4) e (6)	Espectrométrico	
Carboidratos totais	(1), (3) e (6)	Espectrométrico	Dubois et al., 1956.

Equipamentos: Agitador de tubos tipo vortex (1); Balança analítica (2); Banho Maria digital (3); Digestor (4); Dessecador (5); Espectrofotômetro (6); Estufa (7); Forno mufla (8); pHmetro de bancada (9)

Fonte: Autora, 2019.

4.5 Análises cromatográficas

O monitoramento da produção de metano durante a operação dos reatores foi feito através de análises de cromatografia gasosa, de acordo com a metodologia proposta por Maintinguer et al. (2008). A frequência das análises variou de acordo com a produção de metano: no início da operação eram realizadas duas análises por dia, e conforme a produção diminuía, as análises passaram a ser realizadas com um maior espaçamento.

A quantidade de metano no biogás foi determinada com o uso de um cromatógrafo gasoso Shimadzu® modelo GC-2010 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna Carboxen™ 1010 PLOT (30 m x 0,53 mm), com as seguintes configurações:

- Gás de arraste: Argônio sob fluxo de 21,9 cm.s⁻¹;
- Temperatura do forno: 30 °C;
- Temperatura da coluna: 200 °C;
- Temperatura do detector: 230 °C;
- Tempo total de análise: 5 min.

Para a realização das análises, amostras de 0,1 mL eram coletadas da fase gasosa no *headspace* dos reatores, com o uso de uma seringa com trava, e injetadas no cromatógrafo para a leitura da área apresentada pelos gases produzidos. As áreas apresentadas pelo metano foram relacionadas com sua respectiva curva padrão, resultando na quantidade de mols produzida.

A partir do número de mol, utilizou-se a equação de Clapeyron (Equação 1), considerando a temperatura de 35°C (308,15 K) e pressão atmosférica de 1,0017 atm, para calcular o volume correspondente coletado pela seringa. Este valor foi então relacionado ao volume presente no *headspace*, para a obtenção da produção de metano.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

Onde P é a pressão (atm), V é o volume (L), n é o número de mol do gás (mol), R é a constante universal dos gases (0,082057 L.atm.K⁻¹.mol⁻¹) e T é a temperatura (K).

4.6 Análise estatística e ajuste dos dados experimentais

A produção de metano foi representada pelos valores médios dos dados experimentais obtidos pelas duplicatas dos reatores. Os resultados foram analisados através da ANOVA (análise de variância), considerando nível de significância de 5%, para comparação das médias e detecção de diferenças significativas entre os valores. Para isto, foi utilizado o *software* Past 4.0. Esta técnica tem sido amplamente utilizada para comparar as médias dos resultados de ensaios em batelada de digestão anaeróbia (VIANA, 2016; NETO, 2019).

Os dados experimentais da produção acumulada de metano, obtidos pelas médias dos reatores em duplicata, foram ajustados ao modelo de Gompertz modificado (Zwietering et al., 1990), representado pela Equação 2.

$$H = P \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m}{P} \cdot e \cdot (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (2)$$

Onde H é a produção acumulada de metano (mL), P é o potencial de produção de metano (mL), R_m é a taxa de produção máxima de metano (mL.h⁻¹), λ é o tempo da fase lag ou tempo mínimo para produzir metano (h), t é o tempo de incubação do reator (h), e e é o número de Euler (2,71828). As constantes cinéticas P, R_m e λ foram determinadas através de regressão não-linear com o uso do *software* Origin 2020.

O modelo de Gompertz modificado é o mais utilizado para descrever o progresso da produção cumulativa de metano em experimentos em batelada, relacionando-a com o crescimento e o metabolismo microbiano (GHASEMIAN et al., 2016; NETO, 2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química dos substratos e do inóculo

Os resultados das análises físico-químicas realizadas para a caracterização dos substratos (vinhaça e caldo de capim-elefante) e do inóculo (lodo de reator UASB) estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 – Caracterização dos substratos e do inóculo.

Parâmetro	Unidade	Vinhaça	Caldo de capim-elefante	Lodo
pH	-	3,85	6,31	6,87
Carboidratos	mg.L ⁻¹	15228	70146	-
DQO	mg.L ⁻¹	68053	81175	-
ST	mg.L ⁻¹	16744	68168	35690
STV	mg.L ⁻¹	12316	53668	24920
STF	mg.L ⁻¹	4428	14500	10760

Fonte: Autora, 2020.

A vinhaça apresentou um pH ácido de 3,85, próximo ao que foi apresentado por Nicochelli et al. (2012) na caracterização da vinhaça utilizada em seus estudos, com pH de 3,6. A acidez deste resíduo se deve principalmente à presença do ácido sulfúrico que é adicionado ao mosto durante a etapa de fermentação, além da presença de matéria orgânica que se encontra basicamente sob a forma de ácidos orgânicos (SEIXAS; GIMENES; FERNANDES-MACHADO, 2015).

Observou-se um elevado teor de matéria orgânica na vinhaça, com DQO igual a 68.053 mg.L⁻¹, e concentração de carboidratos de 15.228 mg.L⁻¹. Seixas, Gimenes e Fernandes-Machado (2015) e Nicochelli et al. (2012) caracterizaram a vinhaça em seus estudos e obtiveram valores de DQO menores, de, respectivamente, 53.360 e 55.680 mg.L⁻¹. Marin-Batista et al. (2016), no entanto, observaram uma DQO mais elevada, de 82.300 mg.L⁻¹. Em relação à concentração de carboidratos, Gois (2017) e Telles (2015) obtiveram valores semelhantes ao que foi encontrado no presente trabalho, de 12.932,5 e 14.504 mg.L⁻¹, respectivamente. Enquanto isso, o teor de carboidratos apresentado por Marin-Batista (2016) foi bem superior, equivalente a 54.600 mg.L⁻¹.

Os teores de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis apresentados pela vinhaça foram de, respectivamente, 16.744, 12.316 e 4428 mg.L⁻¹. O teor de sólidos voláteis também é um indicativo da quantidade de matéria orgânica presente no resíduo. Silva (2015) encontrou valores menores, de 8.543, 1.079 e 7.464 mg.L⁻¹ para as concentrações de ST, STV e STF, enquanto Telles (2015) observou os teores de 34.090, 26.350 e 7.740 mg.L⁻¹ para a vinhaça utilizada em seu trabalho.

O caldo de capim-elefante utilizado neste trabalho pode ser definido como um substrato de caráter levemente ácido e com elevada carga orgânica, devido ao seu pH de 6,31, DQO de 81.175 mg.L⁻¹ e concentração de carboidratos de 70.146 mg.L⁻¹. Carvalho et al. (2016) e Huang (2019) analisaram o capim-elefante hidrolisado e obtiveram valores de DQO bem inferiores, equivalentes a 19.200 e 19.000 mg.L⁻¹.

Os teores de sólidos do caldo de capim-elefante também foram elevados, com valores de 68168, 53668 e 14500 mg.L⁻¹ para ST, STV e STF.

A partir dos valores obtidos na caracterização dos substratos e do inóculo, foram calculadas as propriedades físico-químicas para cada reator, conforme as proporções utilizadas de vinhaça, capim-elefante e lodo, e os resultados são observados na Tabela 7.

Tabela 7 – Caracterização inicial dos reatores.

Parâmetro	Unidade	A	B	C	D	E	F	G
Carboidratos	mg.L ⁻¹	6852,8	41844	31566	38418	38418	38418	-
DQO	mg.L ⁻¹	30624	45936	36529	67153	67153	67153	-
ST	mg.L ⁻¹	11104	14871	34245	41779	41779	41779	3569,0
STV	mg.L ⁻¹	8034,2	10805	26643	32185	32185	32185	2492,0
STF	mg.L ⁻¹	3068,6	4064,9	7601,0	9593,6	9593,6	9593,6	1076,0

A: vinhaça diluída a 50% (v/v); B: vinhaça diluída a 75% (v/v); C: caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v); D: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; E: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; F: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; G: branco.

Fonte: Autora, 2020.

5.2 Tempo de duração da operação

Os reatores foram desativados conforme a produção de metano atingia a estabilidade, e os tempos de duração das operações estão apresentados na Tabela 8. O momento de estabilização foi determinado avaliando-se a curva de produção acumulada de metano ajustada

ao modelo de Gompertz modificado, e caracterizado pela obtenção de volumes de metano acumulado semelhantes em análises consecutivas.

Tabela 8 – Duração da operação dos reatores.

Reator	Tempo de operação (dias)
A	14
B	14
C	21
D	45
E	38
F	14
G	21

A: vinhaça diluída a 50% (v/v); B: vinhaça diluída a 75% (v/v); C: caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v); D: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; E: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; F: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; G: branco.

Fonte: Autora, 2020.

Os reatores que encerraram primeiro a produção de metano foram A e B, que eram compostos por vinhaça diluída a, respectivamente, 50 e 75% (v/v), sem a adição de bicarbonato de sódio, e F, com a proporção de vinhaça/caldo de capim-elefante (V/C) de 50/50 (%v/v) e concentração de bicarbonato de 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹.

Os reatores C (caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v)) e G (branco) foram mantidos em operação por mais tempo a fim de verificar se ainda haveria um aumento na produção de metano, porém não houve produção significativa, como será discutido em tópicos posteriores.

Os reatores D e E, com proporção V/C de 50/50 (%v/v) e concentrações de bicarbonato de sódio de, respectivamente, 0,05 e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹, foram os que produziram metano por mais tempo.

5.3 Variação no pH

Os valores médios de pH medidos no início e no final da operação de cada reator e os respectivos percentuais de redução podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9 – Variação no pH entre a partida e a desativação dos reatores.

Reator	pH inicial	pH final	Redução (%)
A	7,51	5,79	22,90
B	7,48	5,64	24,60
C	7,4	3,92	47,03
D	7,0	5,02	28,29
E	6,97	5,37	22,96
F	7,0	6,3	10,00
G	7,34	6,26	14,71

A: vinhaça diluída a 50% (v/v); B: vinhaça diluída a 75% (v/v); C: caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v); D: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; E: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; F: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; G: branco.

Fonte: Autora, 2020.

Os percentuais de redução foram calculados de acordo com a Equação 3.

$$\text{Redução (\%)} = \frac{\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}}{\text{pH}_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (3)$$

Todos os reatores iniciaram a operação com o pH dentro da faixa ótima para a metanogênese (6,7 – 7,5) e tiveram o pH reduzido ao longo do processo de digestão anaeróbia, gerando efluentes ácidos. A queda no pH pode representar um favorecimento da etapa de acidogênese, que possui faixa ótima de operação entre 5,2 e 6,3, e conseqüentemente uma redução na produção de metano.

A maior redução foi de 47,03%, apresentada pelo reator C, cujo substrato era composto apenas por caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v). Silva (2020) observou em seu trabalho que os reatores com as maiores concentrações de capim-elefante apresentaram os maiores decaimentos de pH, o que indica uma tendência de acidificação deste material.

A menor variação foi observada no reator F, ao qual foi adicionado a maior concentração de bicarbonato de sódio (0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹). Os demais reatores aos quais foram adicionados bicarbonato de sódio, D e E (concentrações de 0,05 e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹), apresentaram maiores reduções no pH, de, respectivamente, 28,29% e 22,96%.

Silva (2020) também estudou a proporção de 50/50 (%v/v) de vinhaça e caldo de capim-elefante para a produção de metano, sem a utilização de alcalinizante, e observou uma variação no pH de 41,89% entre o início e o final do processo de digestão anaeróbia. Comparando com

a variação observada nos reatores D, E e F, é possível afirmar que o bicarbonato de sódio foi eficiente no tamponamento do meio reacional, reduzindo a acidificação.

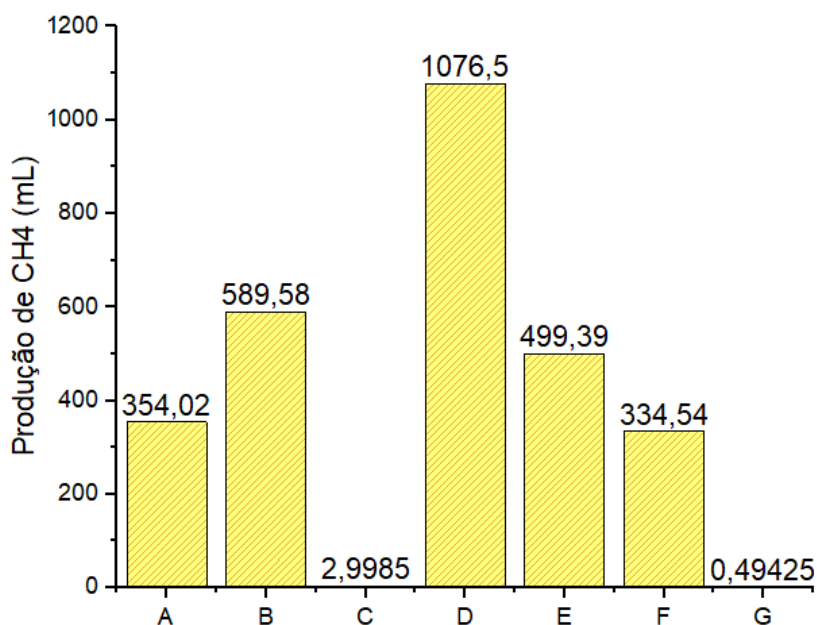
5.4 Produção de metano

Os ensaios em batelada foram realizados em duplicata, com exceção do reator G, que foi utilizado como branco, e do reator E, cuja uma das duplicatas apresentou um comportamento irregular na produção de metano e teve seus resultados descartados.

Através da análise de variância, foi possível verificar que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os dados obtidos para as duplicatas dos reatores, o que garante confiabilidade à utilização dos valores médios.

Na Figura 6 estão apresentados os volumes médios de metano produzidos durante toda a operação dos reatores.

Figura 6 – Produção total de metano nos reatores.



A: vinhaça diluída a 50% (v/v); B: vinhaça diluída a 75% (v/v); C: caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v); D: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; E: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; F: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; G: branco.

Fonte: Autora, 2020.

O reator G, definido como branco e composto apenas por água e inóculo, representa a capacidade de produção exclusivamente do inóculo, e apresentou produção de metano quase nula. O reator C, composto pelo caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v), também não

apresentou produção significativa. Isto indica que o caldo de capim-elefante não foi eficiente na geração de metano, atuando mais como solvente na diluição da vinhaça nos reatores D, E e F do que como substrato para a codigestão anaeróbia. Enquanto isso, todos os reatores que continham vinhaça em sua composição apresentaram produção significativa de metano, variando de 334,54 a 1076,5 mL.

O maior volume de metano foi produzido pelo reator D, constituído pela proporção V/C de 50/50 (%v/v) e concentração de bicarbonato de sódio de 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹. Observou-se que maiores concentrações de bicarbonato não contribuíram para a produção de metano, já que os reatores E e F, que também possuíam a proporção V/C de 50/50 e concentrações de bicarbonato de 0,10 e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹, produziram volumes inferiores.

Segundo Döll e Foresti (2010), o íon de sódio (Na⁺), quando presente no meio a partir da concentração de 3,5 g.L⁻¹, pode promover toxicidade à biomassa anaeróbia. Para avaliar a possibilidade de inibição da metanogênese por toxicidade causada pelo íon de sódio, as concentrações de Na⁺ nos reatores foram calculadas a partir da massa adicionada de bicarbonato de sódio, e estão dispostas na Tabela 10.

Tabela 10 – Concentrações de Na⁺ adicionado junto do bicarbonato de sódio.

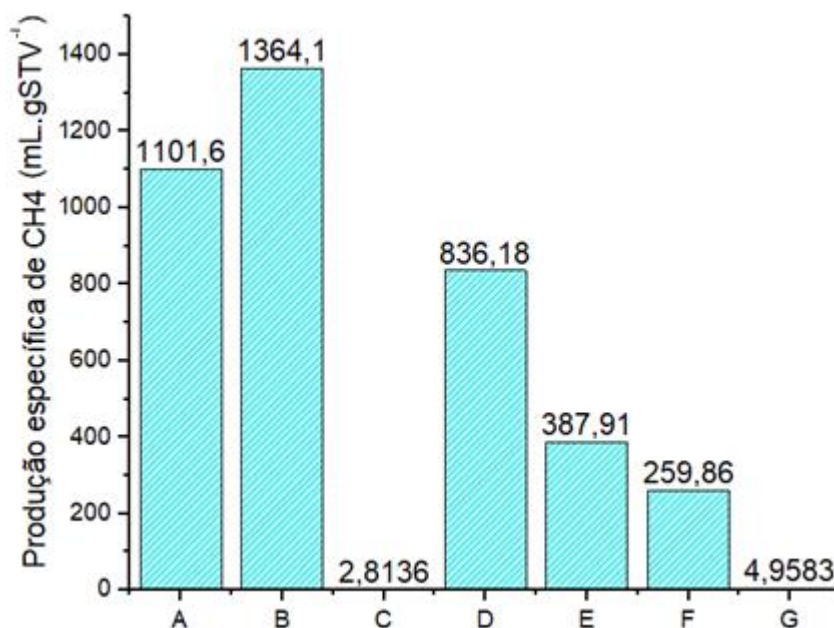
Reator	Concentração de bicarbonato de sódio (gNaHCO ₃ .gDQO ⁻¹)	Concentração de Na ⁺ (g.L ⁻¹)
D	0,05	0,825
E	0,10	1,81
F	0,25	4,12

Fonte: Autora, 2020.

Observa-se que apenas o reator F apresentou uma concentração de Na⁺ superior a 3,5 g.L⁻¹, porém é importante ressaltar que o íon de sódio também foi adicionado ao meio na forma de NaOH durante a correção do pH inicial, portanto suas concentrações reais nos reatores são maiores do que as verificadas na Tabela 10. Desta forma, os microrganismos anaeróbios podem ter sido prejudicados pela adição do bicarbonato de sódio nas concentrações mais altas dos reatores E e F, causando inibição da produção de metano.

A produção específica foi determinada pelo volume de metano produzido dividido pelo teor de sólidos totais voláteis presentes no reator, e os resultados estão representados na Figura 7.

Figura 7 – Produção específica nos reatores.



A: vinhaça diluída a 50% (v/v); B: vinhaça diluída a 75% (v/v); C: caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v); D: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; E: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; F: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; G: branco.

Fonte: Autora, 2020.

Os reatores que apresentaram as maiores produções específicas não foram os mesmos que apresentaram as maiores produções totais de metano. As maiores produções específicas foram observadas nas composições A, com rendimento de 1101,6 mL.gSTV⁻¹, e B, com 1364,1 mL.gSTV⁻¹, que não continham caldo de capim-elefante em seu substrato. Este comportamento se deve ao fato de que o caldo de capim-elefante contribuiu para o aumento dos teores de sólidos totais voláteis nas misturas, como pode ser observado na Tabela 7, mas não contribuiu para a produção de metano, promovendo valores mais baixos de produção específica. Entre as misturas compostas por vinhaça e capim-elefante, a maior produção específica foi de 836,18 mL.gSTV⁻¹, observada no reator D.

A produção específica observada no reator C (2,8136 mL.gSTV⁻¹) foi inferior ao valor obtido no reator G (4,9583 mL.gSTV⁻¹), caracterizado como branco, evidenciando o baixo potencial do caldo de capim-elefante como substrato para a produção de metano.

Verificou-se que as produções de metano foram elevadas, em comparação com outros trabalhos que também utilizaram vinhaça ou capim elefante como substratos na digestão anaeróbia. Por exemplo, as produções máximas observadas por Boonpiyo, Sittijunda e

Reungsang (2018), Marin-Batista et al. (2016) e Santos (2017) foram de, respectivamente, 411, 650 e 739 mL.gSTV⁻¹.

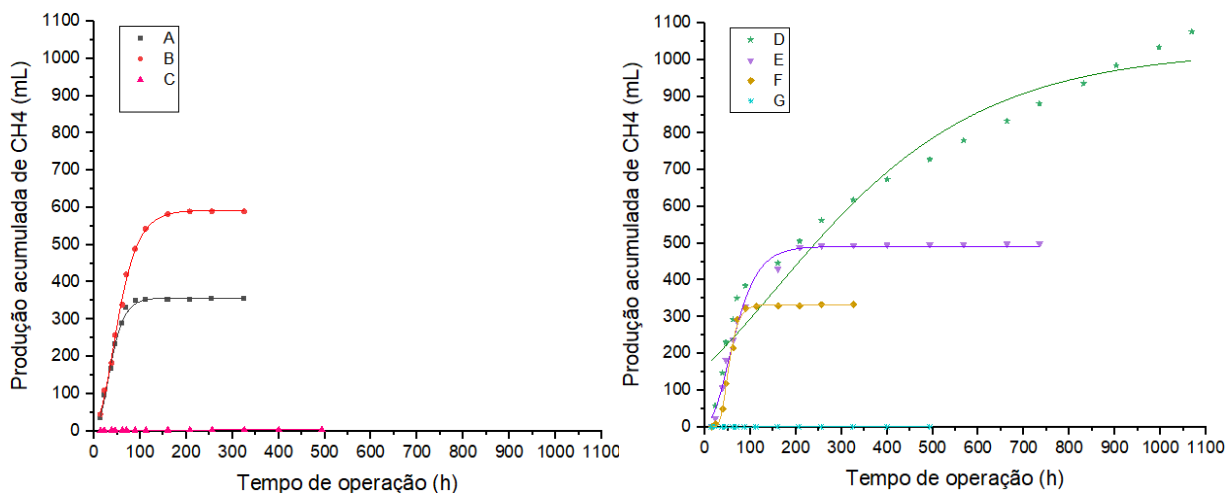
Silva (2020), em seus estudos sobre a codigestão anaeróbia de vinhaça e capim-elefante sem a adição de alcalinizante, também observou que as misturas com maior conteúdo de capim-elefante foram menos eficazes na produção de metano, e a maior produção foi obtida pela proporção V/C de 50/50 (%v/v), com rendimento de metano de 370,942 mL.gSTV⁻¹.

No presente trabalho, os reatores D, E e F também eram constituídos pela proporção V/C de 50/50 (%v/v), e apenas o reator F gerou uma produção específica inferior à observada por Silva (2020). Com isso, é possível afirmar que a adição de bicarbonato de sódio nas concentrações de 0,05 e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹ proporcionou uma melhora no rendimento de metano.

A baixa produtividade de metano proporcionada pelo capim-elefante pode ser associada ao seu elevado teor de carboidratos. Os carboidratos são os compostos de hidrólise mais rápida, sendo convertidos a açúcares simples, e fermentados a ácidos graxos voláteis. Entretanto, sua degradação pode provocar acúmulo de ácido propiônico, quando presente em concentrações mais elevadas. O ácido propiônico é considerado o mais tóxico dentre os ácidos produzidos no processo de digestão anaeróbia e, quando presente em altas concentrações, pode inibir o desempenho das arqueas metanogênicas. Observou-se que a produção de ácido propiônico é favorecida pelo pH neutro e alta concentração de substrato (PONTES, 2003).

A produção acumulada de metano ao longo do tempo de operação de cada reator foi ajustada ao modelo de Gompertz modificado, conforme mostrado nos gráficos presentes na Figura 8.

Figura 8 – Produção acumulada de metano ajustada ao modelo de Gompertz modificado.



A: vinhaça diluída a 50% (v/v); B: vinhaça diluída a 75% (v/v); C: caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v);
 D: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; E: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; F: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; G: branco.

Fonte: Autora, 2020.

A partir dos gráficos da Figura 8, é possível verificar que os reatores A e B produziram os maiores volumes de metano nas primeiras horas de operação, e que a produção do reator D continuou crescendo durante todo o período analisado, sem atingir a fase de estabilidade até sua desativação.

As constantes cinéticas do modelo de Gompertz modificado, P (potencial de produção de metano), R_m (taxa de produção máxima de metano) e λ (tempo da fase lag), foram determinadas através de regressão não-linear e estão dispostas na Tabela 11, assim como os coeficientes de determinação ajustados (R^2).

Tabela 11 – Constantes cinéticas do modelo de Gompertz modificado e valores de R².

Reator	Potencial de produção de metano (mL)	Taxa de produção máxima de metano (mL.h ⁻¹)	Tempo da fase lag (h)	R ²
A	357,14	6,7398	9,8125	0,99103
B	592,44	7,2849	10,777	0,99635
C	2,9957	0,00953	-98,057	0,92262
D	1027,3	1,4572	-102,34	0,94283
E	491,63	5,21059	17,190	0,98895
F	333,23	8,7779	33,481	0,99544
G	0,79097	9,8616·10 ⁻⁴	-47,637	0,96582

A: vinhaça diluída a 50% (v/v); B: vinhaça diluída a 75% (v/v); C: caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v); D: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; E: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; F: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; G: branco.

Fonte: Autora, 2020.

Segundo Ghasemian et al. (2016), o modelo de Gompertz modificado pode ser considerado eficaz no ajuste dos dados experimentais se todas as análises apresentarem coeficientes de determinação ajustados (R²) maiores que 0,95. As curvas dos reatores A, B, E, F e G atenderam a esse requisito, enquanto os reatores C e D tiveram valores de R² menores que 0,95.

Verificou-se que os reatores C e G não apresentaram potenciais e taxas de produção de metano significativos. O maior potencial foi observado no reator D (1027,3 mL), que obteve também a menor taxa de produção de metano entre aqueles que tiveram produção significativa, de 1,4572 mL.h⁻¹. O reator F obteve a maior taxa de produção, equivalente a 8,7779 mL.h⁻¹, e, com exceção dos reatores C e G, o menor potencial (333,23 mL). Observou-se também que as composições com as maiores taxas de produção de metano (A, B e F) foram aquelas que, de acordo com a Tabela 8, tiveram as menores durações de operação. Esse comportamento indica que altas taxas de produção estão associadas a um encerramento mais rápido da operação, gerando também menores rendimentos de metano. O reator B, no entanto, obteve o segundo melhor desempenho em relação tanto ao potencial (592,44 mL) quanto à taxa de produção de metano (7,2849 mL.h⁻¹).

Os valores negativos de tempo da fase lag observados nos reatores C, D e G podem estar associados a problemas no ajuste dos dados experimentais ao modelo de Gompertz modificado. Os tempos de fase lag dos demais reatores mostram que houve uma rápida adaptação da cultura microbiana às condições experimentais, com tempos variando de 9,8125 h (A) a 33,481 h (F).

As constantes específicas do modelo de Gompertz modificado foram determinadas pela divisão das constantes dispostas na Tabela 11 pelo teor de sólidos totais voláteis presentes em cada reator, e os resultados são observados na Tabela 12.

Tabela 12 – Constantes específicas do modelo de Gompertz modificado.

Reator	Potencial específico de produção de metano (mL.STV ⁻¹)	Taxa específica de produção máxima de metano (mL.h ⁻¹ .STV ⁻¹)
A	1111,3	20,972
B	1370,7	16,855
C	2,1870	0,008942
D	797,97	1,1319
E	381,88	4,0474
F	258,84	6,8184
G	7,9351	0,009893

A: vinhaça diluída a 50% (v/v); B: vinhaça diluída a 75% (v/v); C: caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v); D: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; E: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; F: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹ ; G: branco.

Fonte: Autora, 2020.

De forma semelhante ao que foi observado para a produção específica de metano, a presença do capim-elefante prejudicou o potencial e a taxa específica de produção. Os maiores valores foram observados nos reatores cujos substratos eram compostos apenas por vinhaça diluída: A (potencial específico de 1111,3 mL.STV⁻¹ e taxa específica de 20,972 mL.h⁻¹.STV⁻¹) e B (potencial específico de 1370,7 mL.STV⁻¹ e taxa específica de 16,855 mL.h⁻¹.STV⁻¹).

O potencial e a taxa de produção específica apresentados pelo reator C (2,1870 mL.STV⁻¹ e 0,008942 mL.h⁻¹.STV⁻¹) foram os menores entre todos analisados, inferiores inclusive ao que foi observado no reator G, utilizado como branco.

5.5 Caracterização físico-química final dos reatores

Os parâmetros físico-químicos foram analisados após a desativação dos reatores, e os resultados são observados na Tabela 13.

Tabela 13 – Caracterização final dos reatores.

Parâmetro	Unidade	A	B	C	D	E	F	G
Carboidratos	mg.L ⁻¹	1608,2	1987,6	1723,3	2450,6	2084,7	1609,1	563,10
DQO	mg.L ⁻¹	13645	21008	18238	30011	32016	32089	1492,2
ST	mg.L ⁻¹	7870,0	12008	24284	33824	34446	32034	2816,0
STV	mg.L ⁻¹	5464,0	9136,0	17736	25214	26274	23420	1840,0
STF	mg.L ⁻¹	2406,0	2872,0	6548,0	8610,0	8172,0	8614,0	976,00

A: vinhaça diluída a 50% (v/v); B: vinhaça diluída a 75% (v/v); C: caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v); D: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; E: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; F: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹ ; G: branco.

Fonte: Autora, 2020.

Verificou-se, em comparação com os valores da Tabela 7, uma redução em todos os parâmetros dos reatores, o que significa que houve consumo da matéria orgânica dos substratos pelos microrganismos. As eficiências de conversão de carboidratos e remoção de DQO e sólidos serão analisadas no tópico seguinte. Como o reator G não teve seus teores iniciais de DQO e carboidratos analisados, não foram calculadas suas eficiências de remoção e conversão.

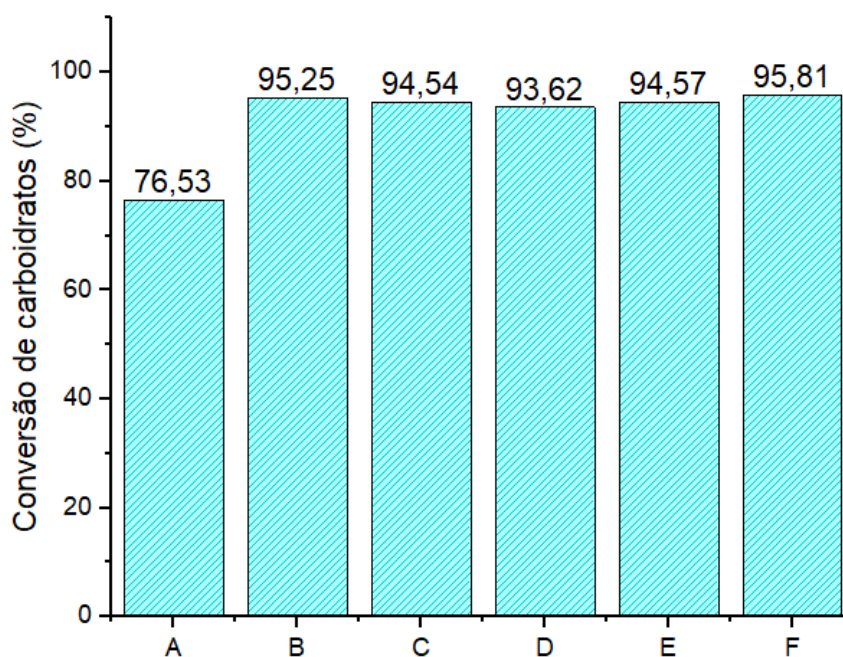
5.6 Conversão de carboidratos e remoção de DQO e sólidos

As eficiências de conversão e remoção de cada reator foram calculadas através da Equação 4:

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{(\text{Concentração}_{\text{inicial}} - \text{Concentração}_{\text{final}})(\text{mg.L}^{-1})}{\text{Concentração}_{\text{inicial}}(\text{mg.L}^{-1})} \cdot 100 \quad (4)$$

A Figura 9 ilustra os percentuais de eficiência de conversão de carboidratos calculados para cada reator.

Figura 9 – Eficiências de conversão de carboidratos.



A: vinhaça diluída a 50% (v/v); B: vinhaça diluída a 75% (v/v); C: caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v); D: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; E: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; F: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; G: branco.

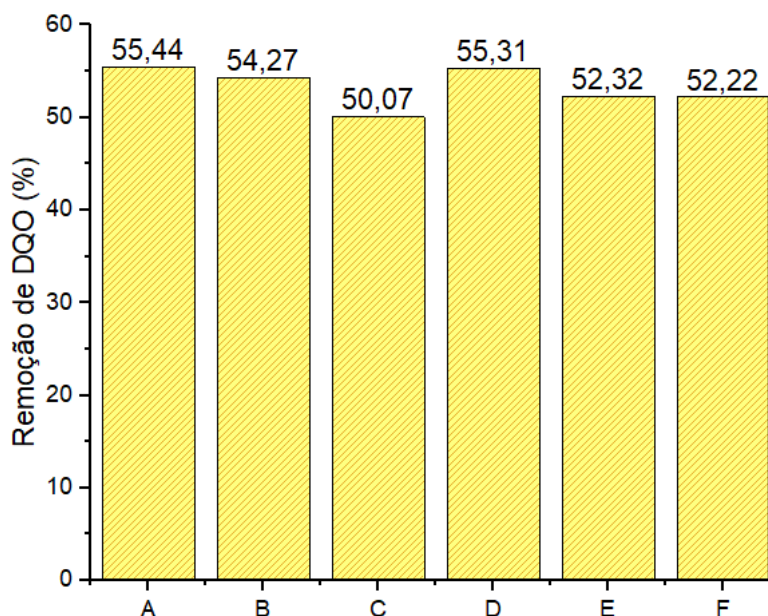
Fonte: Autora, 2020.

O reator A obteve a menor eficiência de conversão de carboidratos, de 76,53%. Os demais reatores apresentaram valores bem próximos, variando de 93,62% no reator D, a 95,81% no reator F.

Reis (2014) avaliou a utilização da vinhaça para produção de hidrogênio em RALF em condição mesofílica, e obteve uma eficiência média de conversão de carboidratos de 72% operando com a concentração de 5 g.L⁻¹ de substrato.

Os percentuais de eficiência de remoção de DQO apresentados pelos reatores estão dispostos na Figura 10.

Figura 10 – Eficiências de remoção de DQO.



A: vinhaça diluída a 50% (v/v); B: vinhaça diluída a 75% (v/v); C: caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v); D: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; E: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; F: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; G: branco.

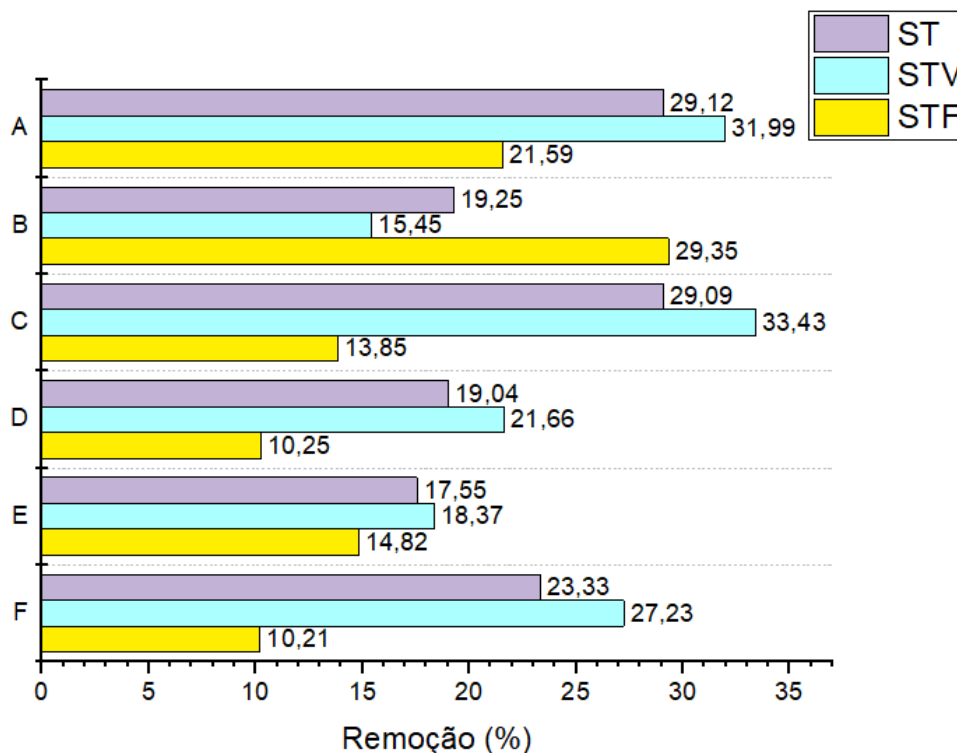
Fonte: Autora, 2020.

Os reatores também apresentaram valores semelhantes de eficiência de remoção de DQO, indo de 50,07% no reator C, até 55,44% no reator A.

Döll e Foresti (2010) avaliaram o efeito da adição de bicarbonato de sódio no tratamento da vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C, e obtiveram a máxima remoção de DQO de 85%, na fase em que foi adicionada a concentração de 0,2 gHCO₃⁻.gDQO⁻¹. Sawanon et al. (2017), estudando a produção de metano a partir da codigestão de capim-elefante e estrume de vaca, obtiveram uma eficiência de remoção de DQO de 77,17 % com a mistura de 5:5:90 de capim:estrume:água. Bócoli (2015) alcançou uma remoção média de DQO de 31,6% durante a biodigestão anaeróbia da vinhaça em reator batelada, adicionando bicarbonato de sódio como alcalinizante nas concentrações de 0,5 e 1,0 gNaHCO₃.gDQO⁻¹ ao longo da operação. Cabello et al. (2009), avaliando o tratamento de vinhaça em um RALF aplicando uma carga orgânica de 19,5 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹, alcançaram uma remoção máxima de DQO de 57,1%. Silva (2020), avaliando a produção de biogás a partir da codigestão de vinhaça e caldo de capim-elefante, observou as maiores eficiências de remoção de DQO de 76,04% e 77,46%, com as proporções entre vinhaça e capim-elefante de 50/50 e 75/25 (% v/v).

As eficiências de remoção de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Voláteis (STV) e Sólidos Totais Fixos (STF) foram calculadas para cada reator, e estão apresentadas na Figura 11.

Figura 11 – Eficiências de remoção de Sólidos Totais, Voláteis e Fixos.



A: vinhaça diluída a 50% (v/v); B: vinhaça diluída a 75% (v/v); C: caldo de capim-elefante diluído a 50% (v/v); D: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; E: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,10 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; F: proporção V/C de 50/50 (% v/v) e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹; G: branco.

Fonte: Autora, 2020.

A maior eficiência de remoção de ST foi observada no reator A, com valor igual a 29,12%, enquanto a menor foi verificada em E, equivalente a 17,55%. Em relação à eficiência de remoção de STV, o maior valor foi de 33,43%, obtido pela composição C, e o menor foi de 15,45%, obtido pela composição B. A maior remoção de STF foi de 29,35%, apresentada pelo reator B, e a menor foi verificada em F, com valor equivalente a 10,21%.

Os valores obtidos para as eficiências de remoção de sólidos ficaram abaixo do que é observado na literatura. As máximas eficiências de remoção de ST, STV e STF obtidas por Silva (2020) foram de, respectivamente, 47,78% (proporção vinhaça/caldo de capim-elefante de 100/0), 44,95% (proporção V/C de 75/25), e 88,89% (proporção V/C de 75/25). Santos (2017) atingiu a eficiência de remoção de STV de 46,6% durante a biodigestão de vinhaça e lodo de ETE em reatores operados em batelada alimentada e regime semi-contínuo.

As eficiências de conversão de carboidratos e remoção de DQO e sólidos voláteis são indicativos do consumo da matéria orgânica pelo processo de digestão anaeróbia. No presente trabalho, não foi possível correlacionar as eficiências com a produção de metano, pois os reatores que geraram os maiores volumes de metano não apresentaram as maiores eficiências de conversão e remoção. Esse comportamento pode significar que, nos reatores que produziram menores quantidades de metano, a maior parte da matéria orgânica tenha sido convertida em gás carbônico e outros produtos da digestão anaeróbia.

6 CONCLUSÃO

Observou-se que a vinhaça e o capim-elefante são resíduos ricos em matéria orgânica, a partir dos dados obtidos em sua caracterização físico-química.

Verificou-se que a maior redução no pH após o processo de digestão anaeróbia foi apresentada pelo reator C, que possuía apenas caldo de capim-elefante diluído em seu substrato, mostrando que este resíduo tende a sofrer uma rápida acidificação. Os reatores E e F, aos quais foram adicionadas as maiores concentrações de bicarbonato de sódio (0,10 e 0,25 gNaHCO₃.gDQO⁻¹), apresentaram as menores variações no pH, indicando que a adição do alcalinizante foi eficiente no tamponamento do meio.

Foi possível comprovar a proximidade entre os valores de produção de metano apresentados pelas duplicatas de cada reator através da análise de variância.

Observou-se que o caldo de capim-elefante não apresentou produção significativa de metano e prejudicou o desempenho dos reatores na codigestão com a vinhaça. Enquanto isso, todos os reatores que continham vinhaça em sua composição produziram volumes consideráveis, variando de 334,54 a 1076,5 mL. O maior volume de metano foi produzido pelo reator D, constituído pela proporção V/C de 50/50 (%v/v) e concentração de bicarbonato de sódio de 0,05 gNaHCO₃.gDQO⁻¹.

A maior produção específica foi obtida pela composição B (vinhaça diluída a 75% (v/v)), equivalente a 1364,1 mL.gSTV⁻¹. Observou-se também que o bicarbonato de sódio em uma baixa concentração contribuiu para a produção de metano, porém maiores concentrações não foram benéficas à metanogênese, já que a maior produção específica entre as misturas contendo o alcalinizante foi proporcionada pelo reator D (836,18 mL.gSTV⁻¹), que possuía a menor concentração.

Através do ajuste das curvas de produção de metano ao modelo de Gompertz modificado, foi feita uma análise dos parâmetros cinéticos de cada reator, e verificou-se, novamente, o baixo potencial de produção do capim-elefante. Observou-se também que altas taxas de produção levaram a encerramentos mais rápidos da operação, e que houve uma rápida adaptação da cultura microbiana às condições experimentais, devido aos baixos tempos de fase lag.

Os reatores apresentaram valores semelhantes de conversão de carboidratos, variando de 93,62% (D) a 95,81% (F), exceto por A, que obteve a eficiência de 76,53%. Também foram observados valores próximos de eficiência de remoção de DQO, indo de 50,07% no reator C, até 55,44% no reator A.

REFERÊNCIAS

- ABREU, E. F. **Estudo da diversidade microbiana metanogênica em reatores UASB tratando esgoto sanitário**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.
- APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 22th edn.; 2012.
- AQUINO, S. F.; CHERNICHARO C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AVGS) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005.
- BLEY JR., C. Biogás- A energia invisível. 2ª ed. **Revista e Ampliada**. São Paulo: CIBiogás: Foz do Iguaçu: ITAIPU Binacional, 2015.
- BÓCOLI, C. C. **Biodigestão anaeróbia da vinhaça em reator batelada**. Tese de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, 2015.
- BOONPIYO, S.; SITTIJUNDA, S.; REUNGSANG, A. Co-Digestion of Napier Grass with Food Waste and Napier Silage with Food Waste for Methane Production. **Energies**, v. 11, 2018.
- CABELLO, P. E. SCOGNAMIGLIO, F. P. TERÁN, F.J.C. Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidizado. **Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal**, v. 6, n. 1, p. 321-388, 2009.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Anaerobic reactors**. 1th. edn. London: IWA publishing, v. 4, 2007.
- CHERNICHARO, C. A. L. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Vol. 5 – Reatores Anaeróbios. Belo Horizonte: Segrac, 1997. 246 p.
- CORTEZ, L. A .B.; SILVA, A.; LUCAS JUNIOR, J.; JORDAN, R. A.; CASTRO, L. R. Biodigestão de efluentes. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da UNICAMP, cap. 15, p. 493-529, 2007.
- CÓSER, A.C.; DERESZ, F.; MARTINS, C.E. Capim-elefante: formas de uso na alimentação animal. **EMBRAPA Gado de Leite, Circular Técnica**, v. 57, 2000.
- DÖLL, M.M.R.; FORESTI, E. Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 275-282, 2010.
- DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. T.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.
- GHASEMIAN, M.; ZILOUEI, H.; ASADINEZHAD, A. Enhanced Biogas and Biohydrogen Production from Cotton Plant Wastes Using Alkaline Pretreatment. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 12, p. 10484-10493, 2016.

GOIS, G. N. S. B. **Produção de hidrogênio e metano a partir da vinhaça de cana-de-açúcar em reatores anaeróbios de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2017.

GONZÁLEZ, L. M. L.; REYES, I.P.; ROMERO, O.R.. Anaerobic co-digestion of sugarcane press mud with vinasse on methane yield. **Waste Management**, v. 68, p. 139-145, 2017.

HARYANTO, A.; HASANUDIN, U.; CHANDRA, A.; ISKANDAR, Z. Biogas production from anaerobic codigestion of cowdung and elephant grass (*Pennisetum purpureum*) using batch digester. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 141, 2018.

HASSUDA, S.; REBOUÇAS, A.C.; CUNHA, R.C.A. Aspectos qualitativos da infiltração da vinhaça de cana no aquífero Bauru. **Revista do Instituto Geológico**, v. 11, n. 2, p. 5–20, 2013.

HUANG, C. XIONG, L. GUO, H. J. LI, H. L. WANG, C. CHEN, X. F. ZHAO, C. CHEN, X. D. Anaerobic digestion of elephant grass hydrolysate: Biogas production, substrate metabolism and outlet effluent treatment. **Bioresource Technology**, v. 283, n. 2, p. 191–197, 2019.

KATARIA, R. MOL, A. SCHULTEN, E. HAPPEL, A. MUSSATTO, S. I. Bench scale steam explosion pretreatment of acid impregnated elephant grass biomass and its impacts on biomass composition, structure and hydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 106, p. 48-58, 2017.

KIYUNA, L.S.M. **Influência do sulfato na digestão anaeróbia da vinhaça: efeitos sobre a remoção de matéria orgânica e produção de metano**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2015.

LAY, J-J.; LEE, Y-J.; NOIKE, T. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2579-2586, 1999.

LIMA, A.C.G.; PASSAMANI, F.C. **Avaliação do potencial energético do biogás produzido no reator UASB da ETE-UFES**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2012.

LUO, G.; XIE, L.; ZOU, Z.; ZHOU Q.; WANG J-Y. Fermentative hydrogen production from cassava stillage by mixed anaerobic microflora: Effects of temperature and pH. **Applied Energy**, v. 87, p. 3710-3717, 2010.

LUTPI, N. A.; MD JAHIM, J.; MUMTAZ, T.; HARUN, S.; ABDUL, P. M. Batch and continuous thermophilic hydrogen fermentation of sucrose using anaerobic sludge from palm oil mill effluent via immobilisation technique. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 2, p. 297–307, 2016.

MADSEN, M.; HOLM-NIELSEN, J. B.; ESBENSEN, K. H. Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 6, p. 3141–3155, 2011.

MAINTINGUER, S. I.; FERNANDES, B. S., DUARTE, I. C., SAAVEDRA, N. K., ADORNO, M. A. T., VARESCHE, M. B. Fermentative hydrogen production by microbial consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 16, p. 4309-4317, 2008.

MARAFON, A.C. et al. **Atlas de Bioenergia de Alagoas**. [S.l.]: Edufal, 2017.

MARIN-BATISTA, J.; SALAZAR, L.; CASTRO, L.; ESCALANTE, H. Co-digestión anaeróbica de vinaza y gallinaza de jaula: alternativa para el manejo de residuos agrícolas colombianos. **Revista Colombiana de Biotecnología**, v. 18, p. 6-12, 2016.

MARQUES, M. O. Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça. In: SEGATO, S. V. et al. (Org.). *Atualização em produção de cana-de-açúcar*. Piracicaba: CP 2, 2006. p. 369-375.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil - Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888–903, 2015.

MOSEY, F. E. New developments in the anaerobic treatment of industrial wastes. **Water Pollution Control**, v. 81, ed. 4, p. 540-552, 1982.

NETO, J. A. L. **Monitoramento de componentes químicos da vinhaça aplicados em diferentes tipos de solo**. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2008.

NETO, J. M. F. **Aplicação de pré-tratamentos ácidos e alcalinos para produção de bio-hidrogênio e bioetanol a partir das cascas da mandioca (*Manihot esculenta*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2019.

NICOHELLI, L.M. NASCENTES, R. LIMA, E. B. N. R. SOARES, F. S.C. Sorção de potássio em amostras de solo submetidas à aplicação de vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n.7, p. 754-760, 2012.

NOGUEIRA, C.E.C.; et al. Exploring possibilities of energy insertion from vinasse biogas in the energy matrix of Paraná State , Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, p. 300–305, 2015.

NUALSRI, C.; KONGJAN, P.; REUNGSANG, A. Direct integration of CSTR-UASB reactors for two-stage hydrogen and methane production from sugarcane syrup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 40, p. 17884 -17895, 2016.

OKEWALE, A.O.; BABAYEMI, K.A. Anaerobic co-digestion of pig and poultry droppings with elephant grass for the production of biogas. **Journal of Renewable Energy and Smart Grid Technology**, v.13, p. 50-64, 2018.

OLIVEIRA, R.D. **Geração de energia elétrica a partir do biogás produzido pela fermentação anaeróbica de dejetos em abatedouro e as possibilidades no mercado de carbono**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

OLIVEIRA, P. A.V.; HIGARASHI, M. M. Geração e utilização de biogás em unidade de produção de suínos. Série Documentos n. 115. **Embrapa Suínos e Aves: Concórdia**, 2006.

PARSAEE, Mostafa; KIANI DEH KIANI, Mostafa; KARIMI, Keikhosro. A review of biogas production from sugarcane vinasse. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 117–125, 2019.

PONTES, P. P. **Reatores UASB aplicados ao tratamento combinado de esgotos sanitários e lodo excedente de filtro biológico percolador**. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2003.

RAJESHWARI K. V.; BALAKRISHNAN M.; KANSAL A.; LATA K.; KISHORE V.V.N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p.135–56, 2000.

REIS, C. M. **Avaliação da vinhaça de cana-de-açúcar para produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado em condição mesofílica: efeito de co-substrato, TDH e concentração**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014.

ROCHA, A. M. SILVA, M. S. FERNANDES, F. M. PAULILLO, L. C. M. S. TORRES, E. A. Prospecção tecnológica do capim-elefante e sua relevância como matéria-prima para a produção energética. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 10, n. 2, p. 475-499, 2017.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T., LEITÃO, R. C. Valorização de resíduos da agroindústria. **II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA**, Foz do Iguaçu, 2011.

SANTOS, T. N. **Biodigestão anaeróbia de palma forrageira, vinhaça e resíduos alimentares para produção de biogás**. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2017.

SAWANON, S.; SANGSRI, P.; LEUNGPRASERT, S.; SINBUATHONG, N. Methane Production from Napier Grass by Co-digestion with Cow Dung. **Energy Solutions to Combat Global Warming** (Lecture Notes in Energy), v. 33, p. 169-180.

SAWASDEE, V.; PISUTPAISAL, N. Feasibility of Biogas Production from Napier Grass. **Energy Procedia**, v. 61, p. 1229-1233, 2014.

SEARMSIRIMONGKOL, P.; RANGSUNVIGT, P.; LEETHOCHAVALIT, M.; CHADEJ, S. Hydrogen production from alcohol distillery wastewater containing high potassium and sulfate using anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 12810-12821, 2011.

SEIXAS, F. L. GIMENES, M. L. FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v.10, p. 1-8, 2016.

SERUFO, C. V. **Produção de biogás a partir da vinhaça gerada em pequenas fábricas de aguardente e cachaça artesanal no estado de Minas Gerais**. Fundação Estadual do Meio Ambiente. Belo Horizonte, 2016.

SILVA, M. R. **Produção e caracterização do biogás de vinhaça com dejetos de bovinos visando a geração de energia e de biofertilizante**. Tese (Doutorado em Produção Vegetal). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campo dos Goytacazes, 2015.

SILVA, O. E. R. **Produção de biogás a partir da co-digestão anaeróbia de capim-elefante com vinhaça em reator em batelada**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2020.

SILVA, P. D. E. C. E. **Desempenho de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente como unidade**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias e Inovações Ambientais). Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2014.

SILVEIRA, E. Vinhaça para gerar energia. **Pesquisa FAPESP**, p. 68-71, 2015.

SINGH, L.; WAHID, Z. A. Methods for enhancing bio-hydrogen production from biological process: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, n. 25, p. 70-80, 2015.

SIQUEIRA, L. M. **Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2008.

TEIXEIRA, A. R. **Influência da alteração da distribuição do tamanho de partículas no desempenho de reatores UASB tratando esgotos domésticos**. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

TELLES, S. L. N. FILHO, E. N. S. AMORIM, E. L. C. Produção de hidrogênio a partir da vinhaça de cana-de-açúcar em reatores anaeróbios operados em batelada. **Revista DAE**, v. 66, n. 211, p. 74-98, 2018.

TUNES, C. R. **Produção de biogás a partir da digestão anaeróbica de efluentes orgânicos em reator UASB**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Universidade Federal do Tocantins. Gurupi, 2017.

VAN HAANDEL, A.C., LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos. Um manual para países de clima quente**. Campina Grande: Epgraf, 1994.

VIANA, M. B. **Digestão anaeróbia do glicerol oriundo da produção do biodiesel: alternativas para geração de energia e produtos de alto valor agregado**. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2016.

WARD, A. J.; HOBBS, P. J.; HOLLIMAN, P. J.; JONES, D. L. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources- review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7928-7940, 2008.

WILAWAN, W.; PHOLCHAN, P; AGGARANGSI, P. Biogas Production From Co-Digestion of *Pennisetum purpureum* cv. Pakchong 1 Grass and Layer Chicken Manure Using Completely Stirred Tank. **Energy Procedia**, v. 52, p. 216-222, 2014.

ZWIETERING, M. H. JONGENBURGER, I. ROMBOUITS, F. M. RIET, K.V. Modeling of the bacterial growth curve. **Applied and environmental microbiology**, v. 56, n. 6, p. 1875-1881, 1990.