

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS  
E SANEAMENTO



LUÍS PAULO LIMA CARDOSO

**SIMULAÇÃO PRELIMINAR DE PARÂMETROS CINÉTICOS  
EM REATORES BIOLÓGICOS TRATANDO VINHAÇA**

Maceió  
2022

LUÍS PAULO LIMA CARDOSO

**SIMULAÇÃO PRELIMINAR DE PARÂMETROS CINÉTICOS  
EM REATORES BIOLÓGICOS TRATANDO VINHAÇA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Pedro de  
Oliveira Netto

Maceió  
2022

**Catálogo na Fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

C268s Cardoso, Luís Paulo Lima.  
Simulação preliminar de parâmetros cinéticos em reatores biológicos tratando vinhaça / Luís Paulo Lima Cardoso. – 2022.  
80 f. : il. color.

Orientador: Antônio Pedro de Oliveira Netto.  
Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 73-78.  
Apêndices: f. 79-80.

1. Energia renovável. 2. Simulação (Computadores). 3. Sistemas ambientais. I.  
Título.

CDU: 628.1:004.414.23



## Folha de Aprovação

LUÍS PAULO LIMA CARDOSO

### Simulação preliminar da geração de subprodutos em reatores biológicos tratando vinhaça

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** ANTONIO PEDRO DE OLIVEIRA NETTO  
Data: 28/11/2022 10:21:03-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Em: 29 /03 /2022

---

Prof. Dr. Antonio Pedro de Oliveira Netto  
(Orientador - PPGRHS/ CTEC/UFAL)

### Banca examinadora:

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** NELIA HENRIQUES CALLADO  
Data: 24/11/2022 20:29:06-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Profa. Dra. Nélia Henriques Callado  
(Examinadora Interna – PPGRHS/ CTEC/UFAL)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** TANIA MARIA GOMES VORONKOFF CARNAU  
Data: 28/11/2022 09:43:10-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Profa. Dra. Tânia Maria Gomes Voronkoff  
(Examinadora Externa ao Programa – UFAL)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** NORMA CANDIDA DOS SANTOS AMORIM  
Data: 25/11/2022 18:59:13-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Profa. Dra. Norma Cândida dos Santos Amorim  
(Examinadora Externa à Instituição– IFAL)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por me guiar nos momentos difíceis e sempre me amparar e me dar forças para seguir minha jornada

Aos meus amados pais, Paulo e Josineide, por todo amor e educação que me deram para chegar até aqui, sempre me apoiando e incentivando nas minhas escolhas.

A minha avó, Doralice, minha segunda mãe e que sempre me deu muito amor e dedicação.

A meu irmão, Carlos Eduardo, por ser sempre, além de um irmão, um amigo inseparável.

A minha esposa, Erica, minha parceira de vida, que sempre acreditou em mim e me auxiliou nos momentos mais difíceis.

A toda minha família, por todo amor, dedicação, paciência e, principalmente, por não deixar de acreditar em mim.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Pedro de Oliveira Netto, por ser, além de um orientador, um grande amigo que fiz na época da faculdade, uma verdadeira fonte de inspiração para a minha vida profissional.

À banca examinadora, pela aceitação do convite e pela disponibilidade.

Aos mestres, pelos ensinamentos e dedicação.

À CAPES, pelo financiamento do projeto.

## RESUMO

A digestão anaeróbia, atualmente, se mostra como uma solução, tanto para suprir a demanda por tratamento de resíduos de origem residencial e comercial, quanto para gerar energia elétrica de forma indireta, através do gás hidrogênio e metano. Portanto, diversos estudos vêm sendo realizados a fim de verificar o potencial que cada resíduo tem na geração desses gases por meio de duas abordagens: uma abordagem experimental e uma abordagem de modelagem matemática, que busca simular o comportamento real da digestão anaeróbia. Assim sendo, este estudo realizou a análise cinética através do cálculo das constantes cinéticas e posterior simulação de modelos matemáticos, em dois reatores Anaeróbios de Leito Fluidizado (RALF) em série um acidogênico (RALF<sub>1</sub>) e o outro metanogênico (RALF<sub>2</sub>), tratando resíduo agroindustrial proveniente da cana-de-açúcar (vinhaça) para a produção de hidrogênio e metano. Para a simulação dos modelos adaptados foi utilizado o *software* Vensim PLE ®. Para cada reator e variável analisada (DQO, ácido butírico, ácido acético e ácido propiônico) foram considerados comportamento hidráulico de fluxo pistão e mistura completa, e ordens de reação 1 para DQO e 1 e 2 para os demais, também foram analisados nos diferentes TDHs a que foram submetidos no experimento (12 e 16 para RALF<sub>1</sub> e 12, 6 e 4 para RALF<sub>2</sub>). A aderência das curvas geradas através das simulações foi realizada através do coeficiente de correlação de Pearson, que teve uma correlação forte com valores de 0,90 a 1, para a degradação da DQO e algumas situações dos metabólitos em questão, sendo possível concluir que com o cálculo das constantes cinéticas e as aproximações de regime hidráulico a qual os reatores foram submetidos, torna-se possível encontrar e simular um modelo que se aproxime ao comportamento de um tratamento real.

**Palavras-chave:** Simulações. Energia renovável. Sistemas ambientais

## ABSTRACT

Anaerobic digestion currently is shown as a solution both to meet the demand for waste treatment of residential and commercial origin and to generate electricity indirectly, through hydrogen gas and methane. Therefore, several studies have been conducted to verify the potential that each waste has in generating these gases through two approaches: an experimental approach and a mathematical modeling approach, which seeks to simulate the actual behavior of anaerobic digestion. Therefore, this study performed the kinetic analysis by calculating the kinetic constants and subsequent simulation of mathematical models, in two Anaerobic Fluidized Bed Reactors (RALF) in series, one acidogenic (RALF1) and the other methanogenic (RALF2) treating agroindustrial waste from sugar cane (vinasse) for the production of hydrogen and methane. For the simulation of the adapted models, the Vensim PLE<sup>®</sup> software was used. For each reactor and variable analyzed (COD, butyric acid, acetic acid, and propionic acid) the hydraulic behavior of piston flow and complete mixing were considered, and reaction orders 1 for COD and 1 and 2 for the others, were also analyzed in the different TDHs to which they were submitted in the experiment (12 and 16 for RALF1 and 12, 6 and 4 for RALF2). The adherence of the curves generated through the simulations was performed through Pearson's correlation coefficient, which had a strong correlation with values of 0.90 to 1, for the degradation of COD and some situations of the metabolites in question, being possible to conclude that with the calculation of the kinetic constants and the approximations of the hydraulic regime to which the reactors were subjected, it is possible to find and simulate a model that approximates the behavior of a real treatment.

**Keywords:** Simulations. Renewable energy. Environmental systems.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de digestão anaeróbia com suas rotas metas e microrganismos envolvidos .....	15
Figura 2 - Gráfico representativo das ordens de reação, que relaciona a velocidade $r_c$ em função da concentração do reagente C em escala logarítmica ( $\log r_c = \log k + n \cdot \log C$ ) .....	22
Figura 3 – Balanço de massa de reatores em batelada.....	24
Figura 4 – Balanço de massa de reatores de fluxo em pistão.....	24
Figura 5 – Balanço de massa de reator contínuo de Mistura Perfeita.....	25
Figura 6 – Esquema de Reator Contínuo de Fluxo pistão.....	26
Figura 7 – Esquema representativo de um reator em mistura completa.....	28
Figura 8 – Balanço de massa em reator de mistura completa.....	29
Figura 9 – Fluxograma metodológico do experimento.....	31
Figura 10 – Esquema representativo do experimento desenvolvido.....	33
Figura 11 – Fluxograma metodológico.....	40
Figura 12 – Interface do <i>software</i> Vensim PLE.....	43
Figura 13 – Modelagem no <i>software</i> Vensim PLE.....	44
Figura 14 – Comportamento constantes cinéticas para TDH 12 horas.....	48
Figura 15 – Comportamento constantes cinéticas para TDH 16 horas.....	48
Figura 16 – Concentrações efluentes de DQO para um TDH de 16 horas.....	49
Figura 17 – Concentrações efluentes de DQO para um TDH de 12 horas.....	50
Figura 18 – Constantes cinéticas de DQO para um TDH de 12 horas.....	52
Figura 19 – Constantes cinéticas de DQO para um TDH de 6 horas.....	52
Figura 20 – Constantes cinéticas de DQO para um TDH de 4 horas.....	53
Figura 21 – Concentrações efluentes de DQO para um TDH de 12 horas.....	54
Figura 22 – Concentrações efluentes de DQO para um TDH de 6 horas.....	54
Figura 23 – Concentrações efluentes de DQO para um TDH de 4 horas.....	55
Figura 24 – Concentrações cinéticas de Ácido butírico para TDH de 4 horas e ordem de reação 1.....	57
Figura 25 – Concentrações efluentes de Ácido Butírico para um TDH de 4 horas.....	58
Figura 26 – Concentrações efluentes de Ácido Butírico para um TDH de 6 horas.....	59
Figura 27 – Concentrações efluentes de Ácido Butírico para um TDH de 12 horas.....	59
Figura 28 – Concentrações efluentes de Ácido Propiônico para um TDH de 4 horas.....	61
Figura 29 – Concentrações efluentes de Ácido Propiônico para um TDH de 6 horas.....	61
Figura 30 – Concentrações efluentes de Ácido Propiônico para um TDH de 12 horas.....	62
Figura 31 – Concentrações efluentes de Ácido Acético para um TDH de 4 horas.....	63
Figura 32 – Concentrações efluentes de Ácido Acético para um TDH de 6 horas.....	63
Figura 33 – Concentrações efluentes de Ácido Acético para um TDH de 12 horas.....	64



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – TDH e vazão adotada em cada fase experimental.....	34
Tabela 2 – Características físicas do material suporte utilizado.....	34
Tabela 3 – Periodicidade das análises.....	36
Tabela 4 – Características físico-química da vinhaça utilizada nos experimentos.....	37
Tabela 5 – Resumo dos resultados das análises obtidos para o <b>RALF</b> <sub>1</sub> .....	38
Tabela 6 – Resumo dos resultados das análises obtidos para o <b>RALF</b> <sub>2</sub> .....	38
Tabela 7 – Constantes cinéticas <b>RALF</b> <sub>2</sub> .....	47
Tabela 8 – Parâmetros estatísticos para DQO <b>RALF</b> <sub>2</sub> .....	47
Tabela 9 – Constantes cinéticas <b>RALF</b> <sub>1</sub> .....	51
Tabela 10 – Parâmetros estatísticos.....	55
Tabela 11 – Constantes cinéticas <b>RALF</b> <sub>1</sub> para ácido butírico.....	56
Tabela 12 – Constantes cinéticas <b>RALF</b> <sub>1</sub> para ácido propiônico.....	57
Tabela 13 – Constantes cinéticas <b>RALF</b> <sub>1</sub> para ácido acético.....	57
Tabela 14 – Parâmetros estatísticos para o ácido butírico.....	60
Tabela 15 – Parâmetros estatísticos para o ácido propiônico.....	62
Tabela 16 – Parâmetros estatísticos para o ácido propiônico.....	65

## LISTA DE SIGLAS

<b>APHA</b>	American Public Health Association	
<b>AVT</b>	Ácidos Voláteis Totais	mH <sub>Ac</sub> /L
<b>COV</b>	Carga Orgânica Volumétrica	gDQO/L d
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio	mg/L
<b>HAc</b>	Ácido Acético	
<b>HCp</b>	Ácido Capróico	
<b>HBu</b>	Ácido Butírico	
<b>HI<sub>sb</sub></b>	Ácido Isobutírico	
<b>HI<sub>vl</sub></b>	Ácido Isovalérico	
<b>HPr</b>	Ácido Propiônico	
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico	
<b>RALF<sub>1</sub></b>	Reator Anaeróbico de Leito Fluidificado Acidogênico	
<b>RALF<sub>2</sub></b>	Reator Anaeróbico de Leito Fluidificado Metanogênico	
<b>TDH</b>	Tempo de Detenção Hidráulica	h

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Digestão anaeróbia.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2 Produção de Hidrogênio.....</b>	<b>18</b>
<b>3.3 Produção de Metano.....</b>	<b>21</b>
<b>3.4 Cinética de reações e hidrodinâmica de reatores.....</b>	<b>22</b>
3.2.1 <i>Cinética das reações.....</i>	22
3.2.2 <i>Hidrodinâmica de reatores.....</i>	25
3.2.2.1 <i>Fluxo pistão.....</i>	27
3.2.2.2 <i>Mistura Completa.....</i>	29
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Descrição do experimento realizado por Gois (2017).....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Caracterização físico-química do experimento.....</b>	<b>40</b>
<b>4.3 Análise de composição de biogás e metabólitos.....</b>	<b>40</b>
<b>4.4 Tratamento do inóculo.....</b>	<b>40</b>
<b>4.5 Resultados experimentais obtidos por Gois (2017).....</b>	<b>41</b>
<b>4.6 Seleção dos dados e balanços de massa para estimativa das constantes cinéticas.....</b>	<b>43</b>
<b>4.7 Simulação através do Vensim PLE.....</b>	<b>45</b>
<b>4.8 Análise Comparativa.....</b>	<b>47</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSÕES.....</b>	<b>49</b>
<b>5.1 Cálculos e análises para “RALF<sub>2</sub>”.....</b>	<b>50</b>
5.1.1 <i>Cálculo e análise das constantes cinéticas.....</i>	50
5.1.2 <i>Modelagem e simulação através do Vensim PLE.....</i>	52
<b>5.2 Cálculos e análises para “RALF<sub>1</sub>”.....</b>	<b>54</b>
5.2.1 <i>Cálculo e análise das constantes cinéticas.....</i>	54
5.2.2 <i>Modelagem e simulação do Vensim PLE para DQO.....</i>	57
5.2.3 <i>Cálculo e análise das constantes cinéticas para os metabólitos.....</i>	60

<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>71</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>79</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, em escala mundial, ainda são enfrentados grandes desafios no que diz respeito ao tratamento de efluentes domésticos e industriais. Mesmo nas regiões mais desenvolvidas ainda há uma considerável deficiência na infraestrutura de saneamento, onde muitas vezes as águas residuárias geradas pela população são descartadas sem o tratamento adequado e o devido cuidado em atender os padrões de lançamento estipulados.

De acordo com Secretaria Nacional de Saneamento ambiental (Brasil, 2016) do total de esgoto gerado no país, apenas 44,9% é tratado. Analisando por região, as regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul são as que possuem os mais altos percentuais de esgoto tratado em relação ao que é gerado (52,6%, 48,8% e 43,9 %, respectivamente). Já a região Nordeste apresenta um percentual de apenas 36,2% seguida da região Norte com 18,3 %.

Outra questão que se encontra em pauta, é a busca por formas de energias mais sustentáveis, visto que os combustíveis fósseis são finitos e quando utilizados em larga escala contribuem para as mudanças climáticas através da emissão de gases de efeito estufa (DENG; BLOK; VAN DER LEUN, 2012).

O tratamento anaeróbio é um sistema utilizado de maneira consolidada e que possui diversas vantagens quando comparado a outros processos de tratamento, em climas tropicais, como por exemplo: tolerância a elevadas cargas orgânicas, facilidade de operação, baixo custo de implantação, baixo consumo de energia e pequena geração de lodo biológico (CHERNICHARO, 2019; FORESTI et al., 1999). Além deste sistema apresentar uma alternativa interessante para o tratamento de efluentes, também pode ser utilizado para a geração de energia através do hidrogênio e do metano.

O processo de geração do hidrogênio e do metano, se dá através da digestão anaeróbia de diferentes tipos de substrato. Diferentemente do processo aeróbio de estabilização da matéria orgânica, o processo anaeróbio é mais complexo, pois é composto pela atividade de diversos grupos microbianos. Este processo envolve a hidrólise, fermentação ácida ou acidogênese, fermentação acetogênica e metanogênese, onde cada etapa dessa está associada a um grupo microbiano, sendo estes: bactérias fermentativas, bactérias acetogênicas, bactérias homoacetogênicas e Arqueas metanogênicas, respectivamente

(SANT'ANNA JR, 2013). Também é importante ressaltar que existem fatores a serem considerados, que afetam a produção de hidrogênio e metano consideravelmente na digestão anaeróbia, sendo estes: o tipo de reator, temperatura, pH, relação C/N e alguns parâmetros que dependem da operação do reator: tempo de detenção hidráulica (TDH), taxa de carregamento orgânico (TCO) e vazão. (MAO *et. al.*, 2015; CHERNICHARO, 2019).

Segundo Rosa *et al.* (2011), devido aos resíduos agroindustriais possuírem uma elevada concentração de carboidratos em sua composição, a sua utilização como substrato para processos fermentativos pode ser aplicada. Dentre estes resíduos citados anteriormente, está a vinhaça da cana-de-açúcar, que é um resíduo com alto potencial poluidor e elevadas DBO e DQO (PINTO, 1999)

Sendo a vinhaça um subproduto da produção de etanol, por meio do processamento da cana-de-açúcar, devido a sua composição há diversos fatores que podem dificultar a concepção do tipo de tratamento a ser empregado. Alguns desses fatores são destacados por Wilkie *et al.* (2000), sendo estes: a cor, devido a reação de Maillard, açúcares superaquecidos e furfurais de hidrólise ácida, metais pesados, compostos fenólicos, ácidos tânico e húmico, etc.

Diante disso, a digestão anaeróbia se apresenta como uma alternativa empregada em diversos estudos realizados atualmente, visto que quando empregada como tecnologia de tratamento de efluentes apresenta uma solução para a problemática de resíduos com altas concentrações de matéria orgânica. Além disto, o tratamento anaeróbio ainda pode produzir condições, através da geração de hidrogênio e metano, para a geração de energia. (SANTOS *et al.*, 2014; SANTANA JR, 2013).

As duas formas mais utilizadas para entender e analisar os procedimentos que compõem a produção de hidrogênio e metano através da digestão anaeróbia são: os experimentos, por determinados períodos de tempo, e a simulação dos processos através dos modelos matemáticos (BULKOWSKA *et al.*, 2018). Através dos modelos matemáticos, se torna possível a análise de diversas condições de operação com uma grande economia de tempo, devido a não necessidade de realizar experimentações a longo prazo. Além disso, diversas outras características são inerentes as análises por modelos matemáticos, sendo estas: a previsão contínua dos processos, assim como a capacidade de prever seu desempenho e o auxílio ao operador do reator para garantir as melhores e eficientes condições de operação (ZHAO *et. al.*, 2019 Apud CHEN *et. al.*, 2016; MONTECCHIO *et. al.*, 2017; NORDLANDER *et. al.*, 2017)

Algumas variáveis são necessárias para que a modelagem do sistema de tratamento de esgoto seja efetiva. Um dos fatores que contribuem para a modelagem de tais sistemas são as constantes cinéticas. Estas constantes podem ser utilizadas, por exemplo, para o cálculo da velocidade de degradação de um determinado substrato e também para simular o comportamento deste composto.

Neste contexto, o propósito deste estudo é utilizar dados obtidos através da operação de reatores anaeróbio de leito fluidizado em escala de bancada, tratando efluente proveniente da vinhaça, para calcular as constantes cinéticas e posteriormente realizar simulações no *software* Vensim, comparando assim os resultados da simulação e os dados obtidos através do experimento.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal propósito: realizar a modelagem matemática e simulação de um sistema de tratamento de efluentes, composto por dois reatores de leito fluidificado, sendo um acidogênico (RALF<sub>1</sub>) e o outro metanogênico (RALF<sub>2</sub>), no tratamento da vinhaça.

- i. Calcular das constantes cinéticas para remoção de DQO;
- ii. Calcular as constantes cinéticas para geração de ácidos graxos voláteis (ácido butírico, ácido acético e ácido propiônico);
- iii. Validar os modelos obtidos fazendo comparações com os dados experimentais de sistemas de tratamento similares.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia se caracteriza por ser uma atividade complexa, em comparação com a digestão aeróbia, devido as suas várias etapas interdependentes e sequenciais. Pode ser definida como sendo a atividade de estabilização da matéria orgânica que se desenvolve em meio a anaerobiose, ou seja, com ausência de oxigênio e que depende de no mínimo três grupos de microrganismos, sendo estes: microrganismos metanogênicos, bactérias fermentativas acidogênicas e bactérias sintróficas acetogênicas.

O processo de estabilização da matéria orgânica por vias anaeróbias, se inicia pela hidrólise. A hidrólise age nos materiais particulados complexos (polímeros), transformando-os em materiais dissolvidos e de fácil assimilação pelas bactérias fermentativas (por exemplo: açúcares, aminoácidos, ácidos graxos), essa conversão se dá através de exoenzimas que são excretadas pelas mesmas (LETTINGA *et. al.*, 1996). Em uma próxima etapa, denominada de acidogênese, os produtos dissolvidos gerados se tornam substrato para as bactérias fermentativas acidogênicas, tendo como principal geração: ácidos orgânicos, álcoois, cetonas, dióxido de carbono, hidrogênio e novas células bacterianas. Nesta etapa de degradação do substrato, os microrganismos envolvidos são os que mais se beneficiam energeticamente, sendo de fundamental importância na geração de substrato para as acetogênicas e metanogênicas (CHERNICHARO, 2019).

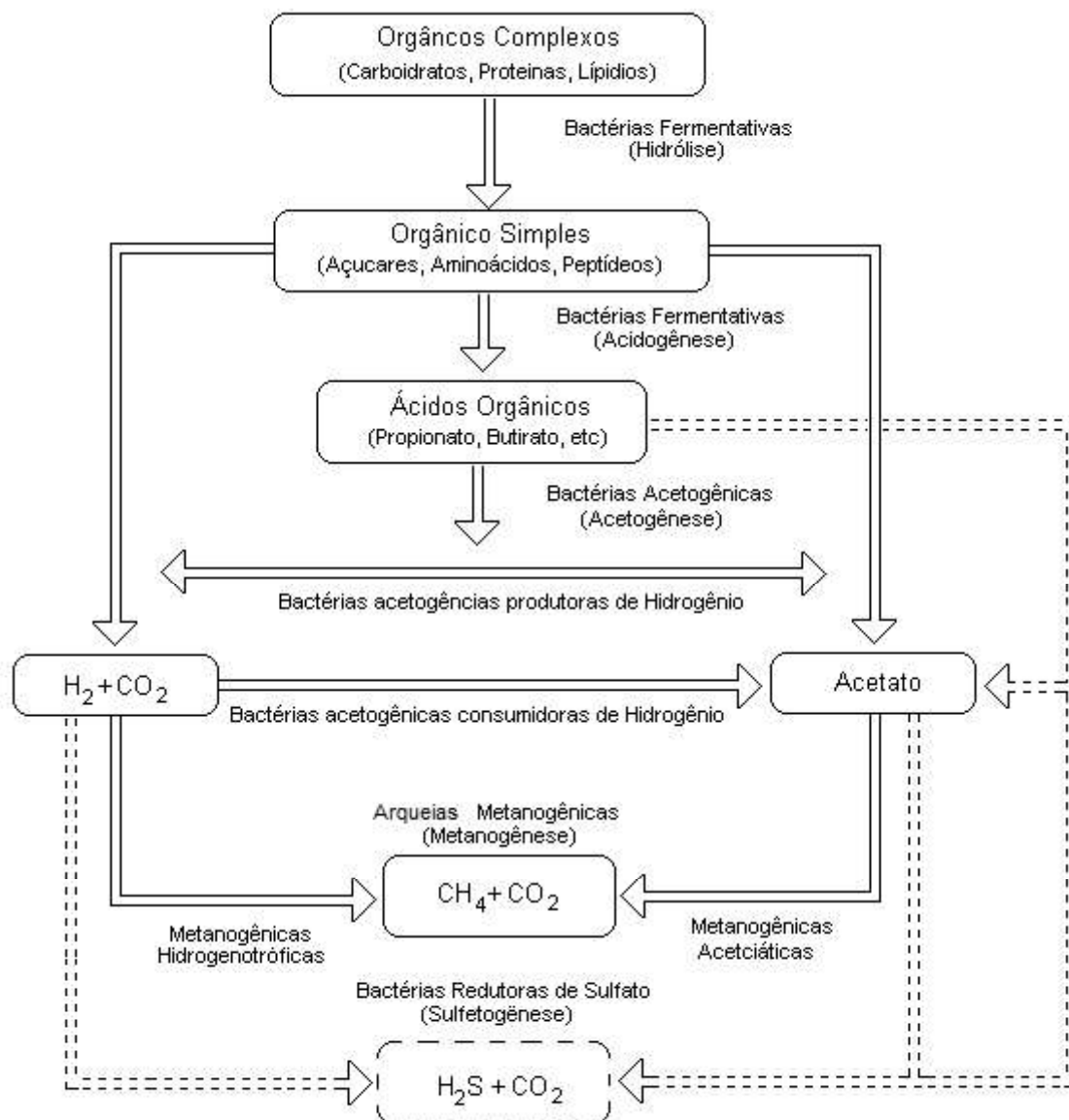
A fase subsequente é denominada de acetogênese, com conversão de ácidos orgânicos intermediários, como propionato e butirato, para ácidos de cadeias menores de apenas um ou dois átomos de carbono. A realização é viabilizada por uma relação de simbiose entre as bactérias sintróficas acetogênicas e os microrganismos consumidores de hidrogênio, sendo estes: as arqueas metanogênicas e as bactérias homoacetogênicas (SANT'ANNA JR, 2013).

Por fim, a conclusão da digestão anaeróbia se dá na metanogênese. Essa etapa tem como principais agentes as *arqueas* metanogênicas que são divididas em acetoclásticas e hidrogeneotróficas, onde a primeira gera o metano através do ácido acético ou metanol e a segunda a partir do hidrogênio e dióxido de carbono (CHERNICHARO, 2019).

Há ainda uma fase deste processo que pode estar contida na presença de sulfatos e nitratos, favorecendo o surgimento de bactérias nitrato-redutoras (BNR) e as bactérias

redutoras de sulfato (BRS), no qual elevam a competição por substratos (acetato e hidrogênio) com as metanogênicas e as acetogênicas, prejudicando assim a produção de metano (METCALF E EDDY, 2015). A Figura 1 demonstra um breve resumo das etapas que compõem a digestão anaeróbia.

**Figura 1** – Esquema da digestão anaeróbia com suas rotas metabólicas e microrganismos envolvidos.



**Fonte:** Chernicharo (2019)

Dentre os fatores que podem influenciar a digestão anaeróbia estão: temperatura, pH, tempo de retenção, carga orgânica, umidade, relação carbono nitrogênio (C/N), tipo de regime hidráulico do reator, tipo de substrato, tipo de inóculo, dentre outros.

### 3.2 Produção de Hidrogênio

Comparados aos demais combustíveis disponíveis atualmente, o hidrogênio é o que tem o maior poder calorífico. Sua densidade energética (energia por unidade de peso) é também a maior dentre outros tipos de combustíveis, sendo de 142 kJ/g. Para efeitos de comparação os outros combustíveis, como por exemplo: metano, propano e gasolina, possuem densidades energéticas de 55,53 kJ/g, 50,36 kJ/g e 47,5 kJ/g, respectivamente (DOS SANTOS, 2003).

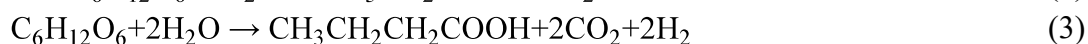
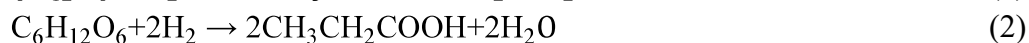
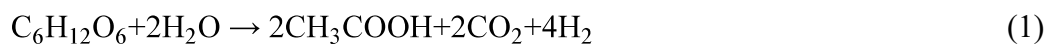
Existem três processos para a produção do hidrogênio por vias biológicas, sendo estes: método da biofotólise direta e indireta, fermentação acidogênica e fotodecomposição, o primeiro e o último processos citados anteriormente necessitam de luz como fonte de energia para dar início as suas reações, o que não ocorre na fermentação acidogênica, que também possui como vantagem poder utilizar como substrato resíduos sólidos e efluentes de diferentes naturezas (ACEVES-LARA et al., 2010).

Na digestão anaeróbia, a produção de hidrogênio ocorre nas fases de fermentação acidogênica e acetogênica. Na fermentação acidogênica a geração de hidrogênio se dá com os microrganismos utilizando substâncias compostas de maior complexidade, sendo estas: gorduras, proteínas e carboidratos. Já na fermentação acetogênica são utilizados os ácidos graxos de cadeia longa, ácido butírico, ácido valérico e ácido propiônico que são caracterizados como compostos de média complexidade (JACOB, 2015). Os principais microrganismos anaeróbios atuantes nesse processo podem ser bactérias estritas ou facultativas, principalmente *Clorostidium*, *Escherichia* e *Enterobacter* (SILVA, 2017).

O hidrogênio após as etapas iniciais, é consumido nas etapas subsequentes (metanogênese, sulfetogênese) para a geração de metano e ácido sulfídrico. Diante disso, para obtenção desse produto, deve-se fazer a extração do mesmo antes da ocorrência das fases posteriores, ou até mesmo a inibição das arqueas e bactérias que darão esse prosseguimento (metanogênicas, homoacetogênicas e as redutoras de sulfato) (ANTONOPOULOU e LYBERATOS, 2012). Dentre as comunidades microbianas principais que atuam na geração de hidrogênio, vale a pena destacar *Bacillus*, *Clostridium beijerinckii*, *Enterobacter cloacae*, *Citrobacter sp.* e *Escherichia coli*. no qual estes microrganismos são os maiores produtores de hidrogênio por mol de glicose, segundo Shida (2008) e VardarSchara, Maeda e Wood (2008).

A atividade microbiana na produção de hidrogênio pode ser realizada por dois grupos anaeróbios principais, os anaeróbios facultativos e os anaeróbios estritos. Segundo Vardar-Schara, Maeda e Wood (2008) e Furigo Júnior (2009), a maior produção é realizada pelos anaeróbios estritos que conseguem produzir 4 mols de Hidrogênio por mol de Glicose, enquanto que os anaeróbios facultativos produzem apenas 2 mols de hidrogênio por mol de glicose.

A produção de hidrogênio tende a ser maior ou menor observando o produto gerado quando há o consumo e a quebra da glicose, sendo este o substrato. De acordo com as equações de reações 1, 2 e 3, percebe-se que a maior quantidade de hidrogênio é gerada quando o acetato é o produto na fermentação acidogênica, onde são gerados 4 mols de hidrogênio por mol de glicose, diferentemente da rota seguida para a geração do propionato e do butirato (CHERNICHARO, 2019).



Um estudo feito por Logan *et al.* (2002) foi realizado para verificar a máxima produção de hidrogênio, no tratamento anaeróbio, para diferentes substratos, sendo estes: glicose, sacarose, melão, lactato e celulose. Onde o mesmo constatou que a maior geração se deu a partir da glicose e da sacarose, partindo da hipótese da produção máxima estequiométrica de 4 mols de hidrogênio por mol de glicose e 8 mols de hidrogênio por mol de sacarose.

A exemplo deste, alguns estudos foram desenvolvidos a fim de verificar e/ou caracterizar uma produção de hidrogênio na digestão aeróbia, quando a mesma está em análise nas diferentes condições de tratamento, como por exemplo: variações de temperatura, pH, inóculo, substrato, regime hidráulico, dentre outros.

Torres (2014) buscou em sua pesquisa, avaliar a produção de hidrogênio através da digestão anaeróbia utilizando efluentes oriundos do processo de fabricação de fécula de mandioca (manipueira). Para tal, utilizou como regime hidráulico, quatro reatores contínuos de fluxo ascendente com uma vazão e um tempo de detenção hidráulica controlados e idênticos para estes reatores. Dentre os reatores em questão foi corrigido o pH para um deles (R1), mantendo-o em 6,0, e não para os outros, onde os valores variaram entre 3,74 e 4,45 (R2, R3 e R4), no qual o R1 foi o que obteve uma maior produtividade

de hidrogênio. Concluiu-se também que o H<sub>2</sub> produzido seguiu a rota metabólica do ácido butírico e que o aumento da concentração de ácido láctico e propiônico aconteceram ao passo que a produção de H<sub>2</sub> diminuiu, caracterizando o seu consumo.

Outrossim, outros experimentos buscaram avaliar a influência do inóculo na produção de bio-hidrogênio, através da fermentação anaeróbia (escura). Como por exemplo a pesquisa feita por Argun e Dao (2017) que, em seu estudo, utilizaram efluentes de polpa de pêsego sendo tratados por meio de reatores em batelada, em escala de bancada. O inóculo utilizado se tratou de um lodo anaeróbio obtido em uma estação de tratamento de águas residuais de uma companhia de produtos de padaria (Pakmaya Baker's Yeast Company). A partir daí, foram analisadas as adições do inóculo em diferentes porcentagens ao reator, onde foi realizado um pré-tratamento do lodo para que fossem eliminados os microrganismos metanogênicos consumidores de hidrogênio. Os autores obtiveram uma maior produção para a adição de 5% de inóculo, onde a produção foi de 46% de hidrogênio na fase gasosa, mas foi na adição de 10% de inóculo que se obteve a maior taxa de formação de hidrogênio aliada a maior remoção de carbono orgânico total (COT). Outra observação interessante nas análises foi que quando adicionada uma porcentagem de 0 a 5% do inóculo, a porcentagem de hidrogênio na fase gasosa subia, mas acima disso aumentando a porcentagem gradativamente até os 10%, percebeu-se que a produção de hidrogênio era reduzida.

Mazareli (2019), utilizou resíduos de banana como substrato e reatores descontínuos (batelada) para avaliar a produção de hidrogênio. Dentro os objetivos atingidos com esse experimento houve a seleção do melhor meio de cultivo bacteriano para a produção máxima de H<sub>2</sub>, sendo este o meio caracterizado pelos seguintes parâmetros: temperatura 37 °C, pH 6,5, carbono total (CT) 10 g/L, Inóculo 10% e *Headspace* 50%, onde obteve uma produção 12,04 vezes superior a etapa anterior. Também foi atingido o objetivo de selecionar variáveis que são estatisticamente significativas para a produção de H<sub>2</sub> (44 °C, pH 7,5, CT 15 g/L, *headspace* 40%, inóculo 15%) obtendo uma produção 2,11 vezes maior que a etapa de seleção do meio de cultivo. Outro objetivo que o estudo almejou atingir foi o aumento da produção através do cultivo e utilização de uma cultura isolada em comparação com o consórcio de bactérias, onde até houve um aumento da produção, mas o aumento não foi estatisticamente significativo. Verificou-se ainda que a produção seguiu, como suas principais rotas metabólicas as do ácido acético, butírico e láctico, tendo a frutose e a glicose como fontes de carbono. Além disso, nesta pesquisa, foi comparada a produção de bio-hidrogênio com substratos de

diferentes naturezas utilizados em análises anteriores, como por exemplo: maçã, resíduo de alimentos, resíduo de palma e resíduo de frutas e vegetais.

### 3.3 Produção de Metano

Assim como a produção de hidrogênio, a produção de metano a partir da digestão anaeróbia no tratamento de águas residuárias vem sendo largamente analisada por pesquisadores com os objetivos de verificar os parâmetros que influenciam esse processo e até otimizar essa produção.

Estudos anteriores realizados em reatores anaeróbios, demonstram análises da influência dos valores de parâmetros, e condições de operação, que contribuem para a otimização da produção de metano e análise da comunidade microbiana contida nesses sistemas. Punal *et al.* (2000) observaram que a relação C/N quando excessivamente alta, impacta de forma negativa na quantidade de nitrogênio que se torna insuficiente para as necessidades da biomassa e acaba sendo rapidamente sintetizado pelos microrganismos, resultando numa baixa produção de metano. Já com relação ao material suporte, constatou-se o bom desempenho da espuma de poliuretano, que é um suporte bastante adequado à imobilização de biomassa anaeróbia apresentando colonização rápida dos microrganismos, confirmada pela rápida partida do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), e pelo pequeno arraste de lodo durante a operação do reator (ARAÚJO JR., 2006; OLIVEIRA NETTO, 2007). Faixas de pH também foram analisadas para comparar a produção de metano, constatado uma maior eficiência na faixa de pH de 6,58,2, sendo o ideal de 7 (LEE *et. al.*, 2009).

Além destes parâmetros citados anteriormente, também é importantes ressaltar que a temperatura é responsável por influenciar a digestão anaeróbia de diversas formas, seja nas propriedades físico-químicas dos substratos anaeróbios ou na velocidade de crescimento e metabolismo microbiano. Quando inserida na faixa mesofílica possui um intervalo de operação entre 20 e 42 °C, com ponto ótimo em 35 °C, já na faixa termofílica estará entre 50 e 65 °C, como ponto ótimo em 55 °C. A faixa termofílica possui algumas vantagens sobre a mesofílica, como aumento da velocidade de reação e maior capacidade de carga, como desvantagens apresenta a possibilidade de ocorrência da acidificação, o

que pode prejudicar a produção de metano, além da diminuição da estabilidade do processo (MAO *et al.*, 2015).

A recirculação do efluente, é utilizada para que se tenha um maior tempo da biomassa dentro do reator, sem que seja necessário o aumento do seu volume. Li, Tabassum e Zhang (2016), utilizando um biofiltro anaeróbio de fluxo ascendente para tratamento de águas residuárias, testou razões de recirculação de 0; 0,5; 1 e 1,5 em seu estudo e concluiu que uma taxa recirculação de efluentes otimizada de 0,5 trouxe a máxima produção que foi de 169,0mLCH<sub>4</sub>/L/dia.

A taxa de carregamento orgânico (TCO) demonstra-se como parâmetro de grande relevância para avaliação de reatores em tratamento de efluentes na produção de metano. Silva (2016) demonstrou, utilizando reator anaeróbio de leito fixo em escala de bancada, com material suporte de espuma de poliuretano e tratando esgoto sanitário, testando diferentes valores de tempo de detenção hidráulica (TDH) e diferentes valores de TCO, que em uma TCO ótima de 2,70 kg/m<sup>3</sup>. d para um TDH de 12 horas o conteúdo de metano no biogás foi máximo (89%), assim como a produção volumétrica de metano que foi de 139,62 mL/d.

### **3.4 Cinética de reações e hidrodinâmica de reatores**

A cinética e a hidrodinâmica de reatores são dois fatores principais e que afetam consideravelmente a digestão anaeróbia no tratamento de efluentes. Dependendo do tipo de reator adotado na concepção de algum projeto ou experimento, ele terá um determinado comportamento, impactando diretamente na cinética das reações de todo o processo (produção e consumo), no transporte hidráulico das substâncias e conseqüentemente na sua eficiência. Estes dois elementos compõem o que se conhece como balanço de massa em um reator.

#### *3.2.1 Cinética de reações*

A digestão anaeróbia é caracterizada por ser um processo em que ocorrem diversas reações químicas a fim de estabilizar a matéria orgânica a qual está submetida. Estas reações costumeiramente se desenvolvem em um certo volume determinado com limites físicos, denominado reator (SPERLING, 2018).

As reações se desenvolvem a partir de uma certa cinética que torna possível analisar, por exemplo, a velocidade com que estas reações ocorrem através de uma taxa de reação ( $r$ ), sendo na formação de um composto ou no seu consumo. A taxa de reação pode ser definida através da equação 4

$$r = kC^n \quad (4)$$

Sendo,

$r$  = taxa de reação ( $ML^{-3}T^{-1}$ );

$k$  = constante de reação ( $T^{-1}$ );

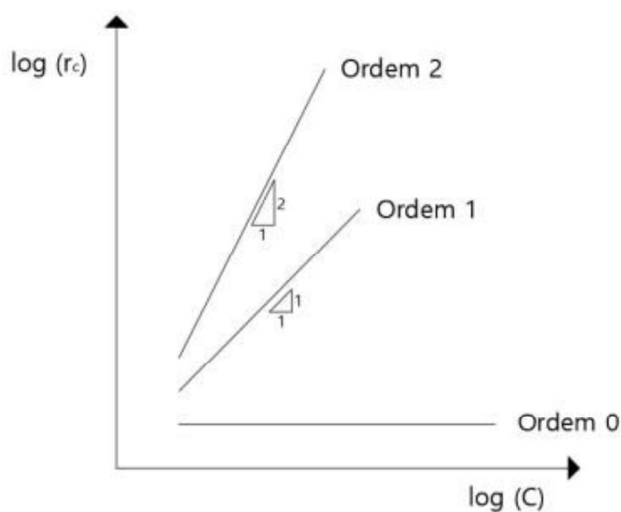
$C$  = constante do reagente ( $ML^{-3}$ );

$n$  = ordem de reação.

A ordem de reação ( $n$ ) pode assumir diferentes valores, sendo mais comum no tratamento de esgoto as de ordem zero e de primeira ordem, podendo a reação de segunda ordem ser encontrada em algum despejo industrial específico (SPERLING, 2018). Em suma, atribuindo os valores citados anteriormente ao  $n$ , é possível analisar, através da Figura 2, que se uma reação é de ordem zero, por exemplo, significa que a taxa de reação é independente da concentração do reagente, o que é perceptível ao observar a sua curva na horizontal caracterizando uma constante, já numa reação de ordem um a taxa de reação é diretamente proporcional a concentração do reagente e em uma reação de ordem dois, a taxa de reação é proporcional ao quadrado da concentração do reagente, sendo as curvas das reações de ordem 1 e 2 representadas por duas retas, sendo a de ordem dois com uma inclinação mais acentuada.



**Figura 2** – Gráfico representativo das ordens de reação, que relaciona a velocidade  $r_c$  em função da concentração do reagente C em escala logarítmica ( $\log r_c = \log k + n \cdot \log C$ )



Fonte: Von Sperling (2018)

É sabido que a temperatura influencia consideravelmente a velocidade das reações químicas, alterando concomitantemente a constante cinética para cada determinado tipo de reação. A temperatura e a velocidade de reação apresentam uma relação proporcional, onde quanto maior a temperatura maior a velocidade de reação até um determinado valor limiar em que a elevada temperatura passa a ser nociva para a biomassa responsável pela degradação da matéria orgânica (SPERLING, 2018).

Desta forma, para que os cálculos das constantes cinéticas apresentem uma maior precisão, há uma forma de considerar a influência da temperatura na variação da taxa de reação, baseada na teoria de van't Hoff-Arrhenius, sendo apresentada da seguinte forma:

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \theta^{T_2 - T_1} \quad (5)$$

Onde:

$K_{T_2}$  = constante de reação para a temperatura 2

$K_{T_1}$  = constante de reação para a temperatura 1

$\theta$  = coeficiente de temperatura

T = temperatura (°C)

A determinação da constante cinética em reatores de tratamento de efluentes, pode ser determinada em escala de bancada, utilizando reatores contínuos, e depois extrapolada para um reator em escala real operando em fluxo contínuo, pois de acordo com Kuo (1999) essa evolução não resulta em alterações nos princípios da cinética das reações.

### 3.2.2 Hidrodinâmica de reatores

Os vários tipos de reatores que são empregados no tratamento de efluentes, seguem determinados regimes hidráulicos. A fim de modelar esses reatores, são adotadas simplificações ideais que permitem equacionar e analisar seu comportamento.

Dois são os tipos de fluxo que são utilizados para a simulação desses reatores, sendo estes: fluxo contínuo e fluxo intermitente (descontínuo ou batelada). No que diz respeito a maneira como a substância é homogeneizada dentro do reator, este pode ser classificado em mistura completa, fluxo em pistão e fluxo disperso (LEVENSPIEL, 1999).

A partir destas classificações a escolha do melhor sistema para modelagem do reator é viabilizada, permitindo que sejam realizados balanços de massa no reator para fins analíticos que são distintos para cada modelo.

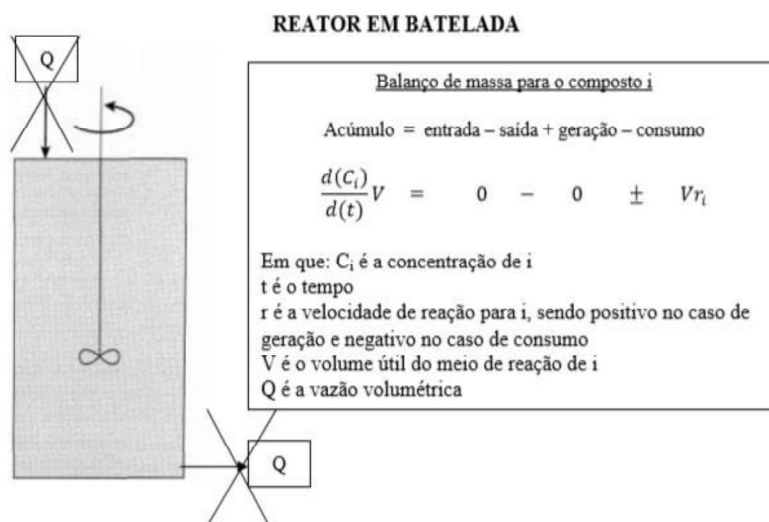
O reator em batelada (BSTR – *Batch Stirred Tank Reactor*) permite a representação de reatores que não possuem um fluxo de saída e entrada contínuos, as substâncias são misturadas completamente no seu interior e o tempo de reação é igual ao tempo em que a substância permanece dentro do reator (SPERLING, 2018). Seu balanço de massa e a equação gerada a partir deste são apresentados na Figura 3.

Já o regime de fluxo em pistão (PFR – *Plug Flow Reactor*), conforme apresentado na Figura 4, se comporta como um êmbolo de tal maneira que as partículas que entram no reator chegam a saída na mesma sequência, percorrendo o reator em um determinado tempo que é igual ao tempo de detenção hidráulica, onde em uma situação hipotética em que o reator seja fracionado em diversas partes, cada parcela terá uma homogeneidade diferente da outra. Reatores classificados com esse regime, além do fluxo contínuo, possuem uma elevada relação de comprimento sobre diâmetro (L/D) (LEVENSPIEL, 1999).

O terceiro principal modelo de sistemas hidráulicos de reatores é o reator contínuo de mistura perfeita (CSTR – *Continuous-Stirred Tank Reactor*). É contínuo pois possui

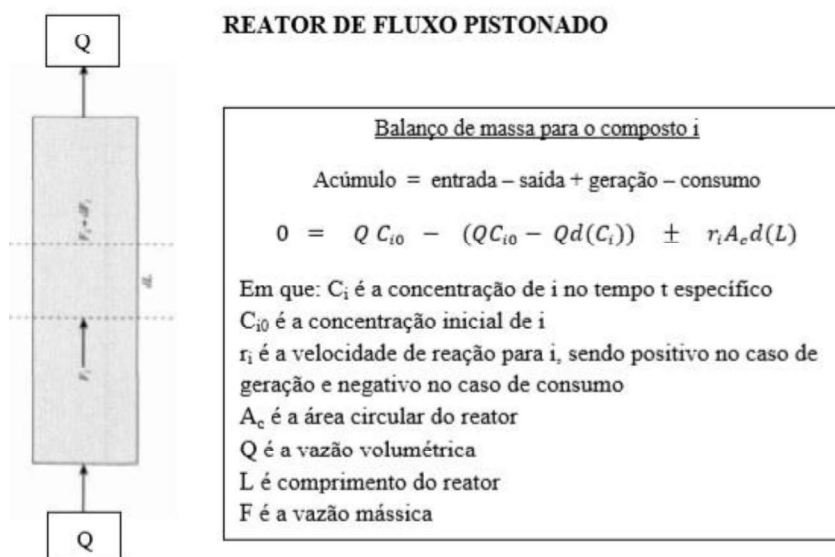
fluxo de entrada e de saída e além disso apresenta uma homogeneidade em seu volume que a concentração da substância é a mesma em qualquer ponto do seu interior (LEVENSPIEL, 1999). Seu balanço de massa e a equação resultante pode ser observado na Figura 5.

Figura 3 – Balanço de massa de reatores em batelada.



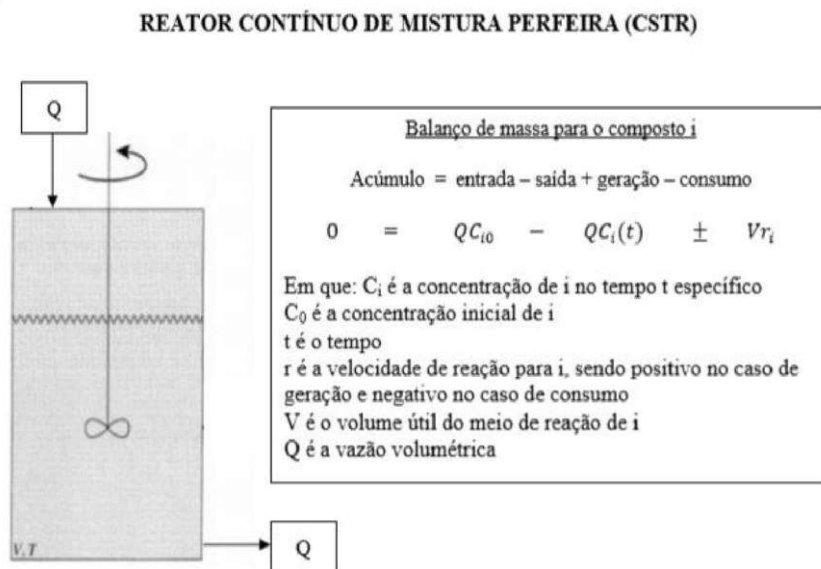
Fonte: Jacob (2015)

Figura 4 – Balanço de massa de reatores de fluxo em pistão



Fonte: Jacob (2015)

**Figura 5** – Balanço de massa de Reator Contínuo de Mistura Perfeita



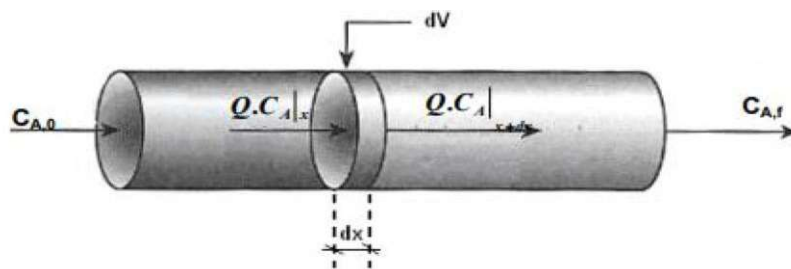
Fonte: Jacob (2015)

### 3.2.2.1. Fluxo pistão

Este tipo de consideração hidrodinâmica em um reator, se caracteriza pelo volume se comportar como um êmbolo, sem misturas longitudinais. Neste modelo o reator tem uma dimensão predominante sobre as outras (comprimento) e possui como característica principal que as partículas de fluido que entram continuamente na extremidade do reator, saem na mesma em que foram inseridas. Outra característica do reator que possui o seu comportamento hidrodinâmico como de fluxo em pistão é a de que no trecho inicial do reator há uma alta taxa de degradação, já nos trechos subsequentes essa taxa vai reduzindo. Também pode ser encontrado na literatura como reator tubular ou *plug flow*.

A fim de deduzir as equações para determinação da concentração após degradação causada pela biomassa, dentro do reator, pode ser realizado um balanço de massa, considerando regime permanente, para um elemento infinitesimal do seu comprimento, denominado dx, conforme pode ser visto na Figura 6 (KELLNER; PIRES, 1998).

**Figura 6** – Esquema de Reator Contínuo de Fluxo pistão



Fonte: Toscani (2010)

A partir da realização dos balanços de massa neste tipo de reator temos:

Acumulação = Entrada – Saída + Produção – Consumo

$$\Delta V \frac{\partial C}{\partial t} = J_{entra} \cdot A - J_{sai} \cdot A \pm R \quad (6)$$

Onde:

$\Delta V \frac{\partial C}{\partial t}$  = massa sobre o tempo, multiplicado pelo volume;

$J$  = Fluxo de massa ( $ML^{-2}T^{-1}$ )

Utilizando a lei de Fick (Difusão):

$$\Delta V \frac{\partial C}{\partial t} = -D_m \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot A \quad (7)$$

Advecção:

$$\Delta V \frac{\partial C}{\partial t} = \mu_x \cdot C \cdot A \quad (8)$$

Reação de 1ª ordem:

$$\Delta V \frac{\partial C}{\partial t} = -K \cdot C \cdot \Delta V \quad (9)$$

Portanto, chega-se a seguinte equação

$$\Delta V \frac{\partial C}{\partial t} = \left( \mu_x \cdot C \cdot A - D_m \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot A \right) - \left[ \mu_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \Delta x \cdot A + \left( -D_m \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - D_m \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \cdot \Delta x \right) \cdot A \right] - K \cdot C \cdot \Delta V \quad (10)$$

Onde:

$D_m$  = coeficiente de dispersão ( $L^2T^{-1}$ );

$\mu_x$  = velocidade do fluxo ( $LT^{-1}$ );

$A$  = Área da seção transversal ( $L^2$ ).

Sendo o balanço dividido por  $\Delta V$  e com  $\Delta x \rightarrow 0$ , tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\mu_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + D_m \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (11)$$

Onde:

$\mu_x$  = Velocidade média de fluxo ao longo do reator ( $LT^{-1}$ )

$D_m$  = é o coeficiente de dispersão longitudinal ( $L^2T^{-1}$ )

$r_c$  = reações de consumo de massa no interior do volume de controle.

Considerando escoamento em regime permanente, onde  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$  e dispersão muito baixa  $D_m \approx 0$ , a equação se torna a seguinte:

$$0 = -\mu_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - r_c \quad (12)$$

Após a integração desta equação anterior se torna:

$$C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (13)$$

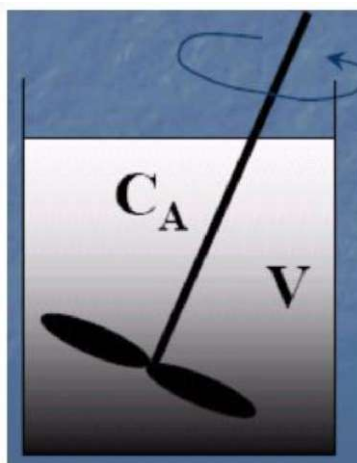
Caso a reação seja de algum efluente não convencional, ou possua esse comportamento, que seja caracterizado como ordem dois de reação, a equação da concentração efluente do composto pode ser calculada através da equação a seguir:

$$C = C_0 \left( \frac{1}{1+k \cdot C_0 \cdot t} \right) \quad (14)$$

### 3.2.2.2. Mistura Completa

Em contraponto ao reator de fluxo em pistão, onde não há uma mistura das partículas do efluente e as mesmas saem do reator na mesma sequência em que entraram, no reator que possui comportamento de regime hidráulico em mistura completa existe uma dispersão total das partículas no efluente, o que acarreta em uma igualdade na concentração do efluente em qualquer ponto do reator, não havendo variabilidade espacial, ou seja, a partir do momento em que o afluente adentra ao reator para o seu tratamento ele já assume a concentração do efluente (TOSCANI, 2010). A figura 7 mostra um esquema representativo de um reator que possui comportamento de acordo com esse regime hidráulico supracitado.

**Figura 7** – Esquema representativo de um reator em mistura completa.



Fonte: Patza (2006)

O balanço de massa para esse tipo de reator, pode ser realizado conforme apresentado na Figura 8.

**Figura 8** – Balanço de massa em reator de mistura completa.



Fonte: Patza (2006) Onde:

Acumulação = Entrada – Saída + Produção – Consumo Se

$Q_i = Q_j$ , pode-se adotar que ambos são iguais a  $Q$ ;

$$C_{AI} = C_o \text{ e } C_{AJ} = C;$$

$r_A =$  conversão ( $+r_p =$  produção /  $-r_c =$  consumo);

Com isso,

$$\frac{d(C.V)}{dt} = Q.C_o - Q.C + r_p.V - r_c.V \quad (15)$$

Onde:

$C =$  Concentração de substrato no efluente (mg/L);

$C_o =$  Concentração de substrato no afluente (mg/L);

$Q =$  Vazão (m<sup>3</sup>/dia);

$K =$  Taxa de remoção de substrato (dia<sup>-1</sup>);

$V =$  Volume (m<sup>3</sup>).

Fazendo as devidas operações na equação diferencial em questão e considerando regime permanente, onde  $\frac{dC}{dt} = 0$ , temos:

$$0 = Q.C_o - Q.C + r_p.V - r_c.V \quad (16)$$

Dividindo tudo por Q e sabendo que  $t = V/Q$ , chegamos a:

$$0 = C_o - C + r_p.t - r_c.t \quad (17)$$

Considerando que não há uma produção de substrato no reator, ou seja  $r_p = 0$ , temos:

$$0 = C_o - C - r_c.t \quad (18)$$

A partir daqui, quando a reação é de ordem zero e  $r_c = K$ , temos que a equação para concentração efluente no reator de mistura completa é igual a do reator de fluxo em pistão (equação 13). Quando a reação é de primeira ordem, temos as seguintes equações:

$$C = \frac{C_o}{1+K.t} \quad (19)$$

Já quando a reação é de ordem dois, temos a seguinte equação do segundo grau:



$$K \cdot C^2 \cdot t + C - C_o = 0$$

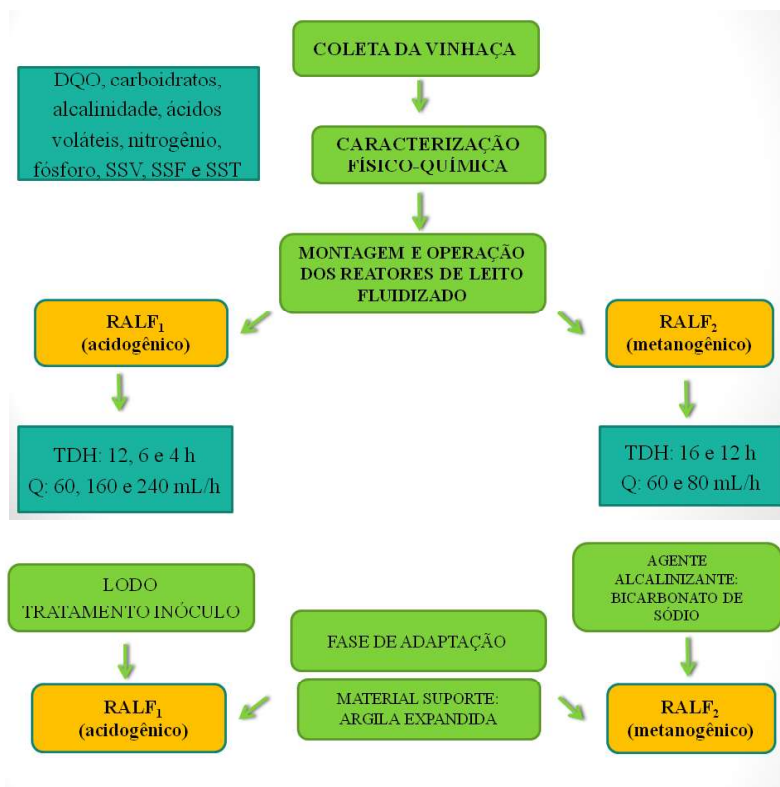
(20)

#### 4. METODOLOGIA

A pesquisa em questão foi realizada para cálculo das constantes cinéticas em um reator de fluxo contínuo tratando resíduo agroindustrial proveniente do processamento da cana-de-açúcar (vinhaça) e, posteriormente, foram aplicados esses valores das constantes encontrados para simular o processo, a fim de comparar os resultados obtidos, através do modelo, com os resultados obtidos em laboratório.

Os dados coletados para desenvolvimento dessa pesquisa, que serão descritos nas próximas etapas, são provenientes de um modelo físico desenvolvido por Gois (2017) no qual foi operado um sistema de tratamento em dois reatores anaeróbios de leito fluidizado em série (sistema combinado), tratando resíduo agroindustrial do processamento da cana-de-açúcar (vinhaça), onde o primeiro é um reator acidogênico, onde foi analisada a produção de hidrogênio, e o segundo um reator metanogênico, onde foi avaliada a produção de metano. A figura 9 a seguir demonstra um fluxograma metodológico desenvolvido pela autora do experimento.

**Figura 9** – Fluxograma metodológico do experimento



Fonte: Gois (2017)

Após se inteirar de todo o processo de pesquisa de Gois (2017), realizou-se a definição dos parâmetros a serem analisados. Com isso, decidiu-se que os parâmetros a serem utilizados para análise de suas constantes cinéticas foram: Demanda Química de Oxigênio (DQO), devido a importância do parâmetro para determinar a eficiência de tratamento do reator, para *RALF<sub>1</sub>* e *RALF<sub>2</sub>*, além de alguns dos metabólitos para o *RALF<sub>1</sub>*, sendo estes os ácidos propiônico, butírico e acético, foram escolhidos devido a serem os metabólitos contidos em maiores quantidade no meio fermentativo, apresentando assim as rotas metabólicas preferenciais desse tratamento no reator acidogênico *RALF<sub>1</sub>*. Em um segundo momento e após a coleta dos dados da pesquisa citada, foi de suma importância ao estudo que fosse feita uma seleção dos dados obtidos, visto que apenas alguns parâmetros seriam analisados, como definido anteriormente.

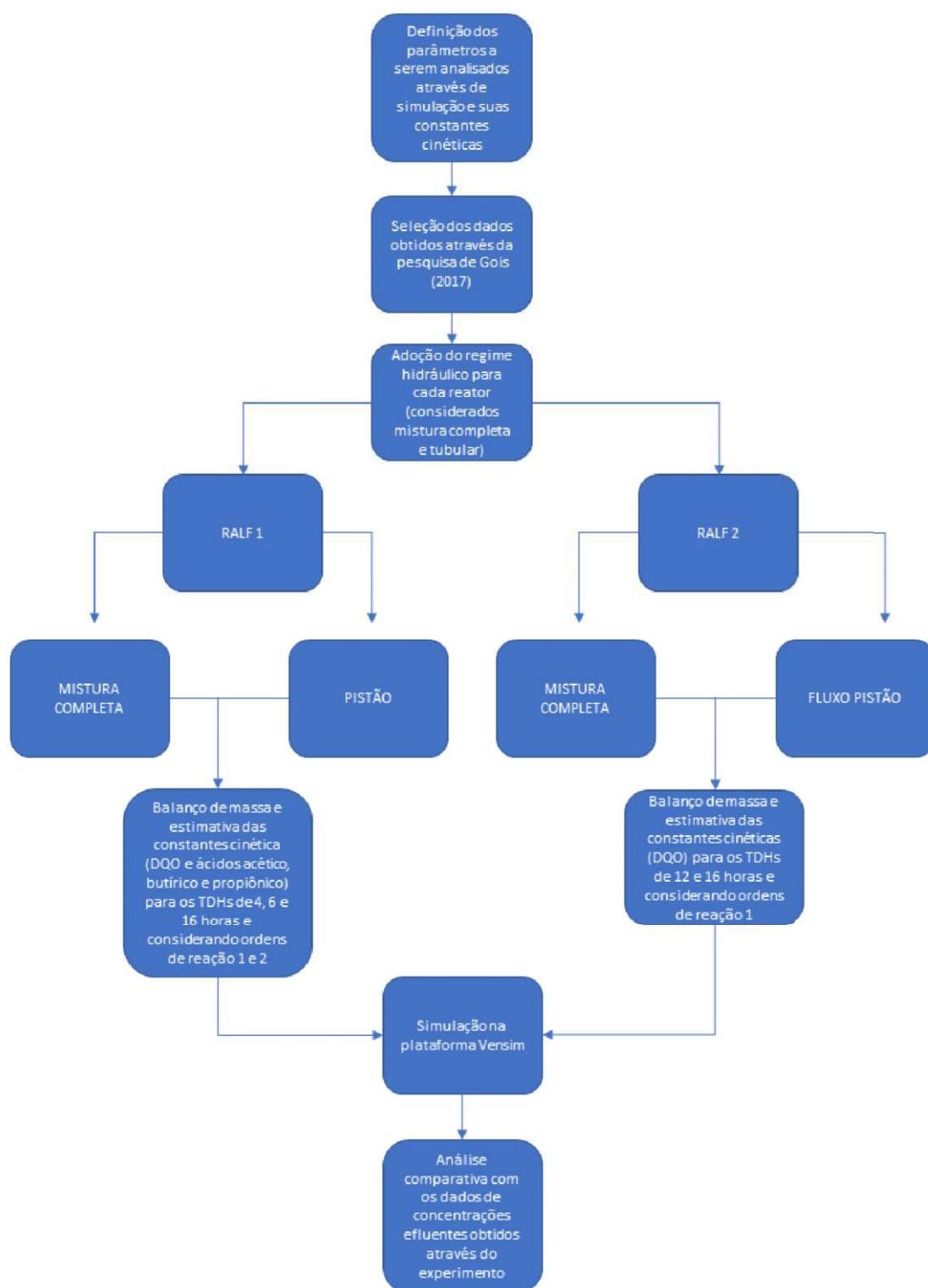
A partir daí, em posse dos dados e com os parâmetros a serem analisados definidos, optou-se por adotar os regimes hidráulicos para cada reator, sendo eles mistura completa e fluxo pistão para realização dos balanços de massa. Os cálculos das constantes cinéticas foram realizados para os dois regimes hidráulicos aplicados tanto para o *RALF<sub>1</sub>* quanto para o *RALF<sub>2</sub>*, para então verificar qual regime hidráulico melhor se ajustaria a este tratamento. Para o *RALF<sub>2</sub>* foi considerado ordem de reação 1, já para o *RALF<sub>1</sub>* foram

realizados balanços de massa tanto para reação de ordem 1 como reação de ordem 2, para cada regime hidráulico, devido ao efluente ser de caráter industrial e possuir características peculiares.

Por meio dos valores das constantes cinéticas para cada situação, foi utilizado o software Vensim para realização das devidas simulações e coleta dos dados de concentração efluente fornecidos pelo programa.

Na última etapa do estudo, foi realizada uma análise comparativa entre os dados de concentração efluente obtidos da simulação e os obtidos através do experimento realizado por Gois (2017). A figura 11 apresenta um fluxograma que sintetiza todas as etapas realizadas por essa pesquisa, citadas anteriormente.

Figura 11 – Fluxograma metodológico.



Fonte: Autor, 2022.

#### 4.1 Descrição do experimento realizado por Gois (2017)

O sistema de tratamento utilizado no estudo foi o de um sistema combinado acidogênico-metanogênico, com o objetivo de avaliar separadamente as produções de hidrogênio e metano.

A composição do sistema se deu através dos denominados “*RALF<sub>1</sub>*”, cuja alimentação foi com a vinhaça *in natura*, e o “*RALF<sub>2</sub>*” alimentado com o efluente do “*RALF<sub>1</sub>*”.

A operação dos reatores supracitados se deu em escala de bancada, sendo estes construídos em acrílico e com dimensões iguais, possuindo assim uma altura de 115 cm, diâmetro interno de 5 cm, diâmetro externo de 11 cm e volume total de 1,2 L. Ambos também foram equipados com separadores gás-líquido, a fim de viabilizar as análises dos gases gerados e também da fase líquida (GOIS, 2017).

A inserção da vinhaça no reator se deu através de uma bomba DOSITEC, modelo DLX MA/A, que possuía uma vazão máxima de 1 L/h e pressão máxima de 15 Bar, segundo o fabricante. Também foi realizada uma recirculação da fase líquida, em que o equipamento empregado foi uma bomba dosadora ECOSAN, com vazão de 10 a 200 L/h e pressão de 6 kg/cm<sup>2</sup>, segundo o fabricante (GOIS, 2017).

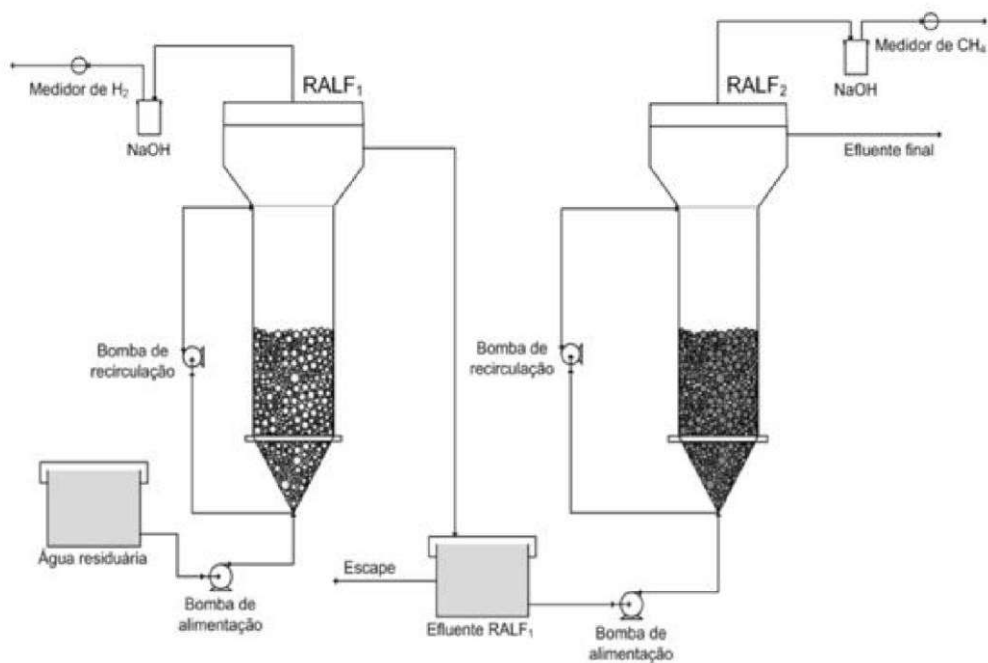
Objetivando a não ocorrência de fermentação da vinhaça até o instante requerido, armazenou-se o barrilete do *RALF<sub>1</sub>* no refrigerador, a 20°C. A figura 10 a seguir demonstra de maneira esquemática o funcionamento do experimento e uma foto dos equipamentos prontos para a operação do experimento (GOIS, 2017).

A operação dos reatores se deu em temperatura ambiente e de forma contínua, onde a análise realizada da Carga Orgânica Volumétrica (COV) se deu através de uma variação progressiva do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH). A partir daí, foram analisadas a produção de hidrogênio no *RALF<sub>1</sub>*, sendo este o reator acidogênico, e a produção de metano no *RALF<sub>2</sub>*, sendo este o reator metanogênico (GOIS, 2017).

Os reatores foram operados com diferentes TDHs, tendo suas vazões de operação determinadas em função do TDH em cada reator e o volume. Ambos tiveram como primeira fase a de adaptação e em um segundo momento o *RALF<sub>1</sub>* iniciou a operação em um TDH de 16 horas, caindo gradativamente até 4 horas, e a operação do *RALF<sub>2</sub>*, iniciou em 12 horas e depois foi elevada para 16 horas, cada fase experimental e seu

correspondente TDH, conforme mostrados na Tabela 1, objetivou representar uma fase anaeróbia (GOIS, 2017).

**Figura 10** – Esquema representativo do experimento desenvolvido



Fonte: Gois (2017)

**Tabela 1:** TDH e vazão adotada em cada fase experimental.

Fase Experimental	RALF <sub>1</sub>		RALF <sub>2</sub>	
	TDH (h)	Vazão (mL/h)	TDH (h)	Vazão (mL/h)
I	Adaptação	Adaptação	Adaptação	Adaptação
II	16	60	12	80
III	12	80	16	60
IV	6	160		
V	4	240		

Fonte: Gois (2017)

Ambos os reatores em questão foram preenchidos com argila expandida como material suporte.

Com relação a operação e montagem dos reatores, os reatores foram operados por 220 dias contando com a fase de adaptação e aderência dos microrganismos ao material suporte.

Passada a fase de adaptação foram necessários análises de diluição da vinhaça, devido a sua elevada carga orgânica, para potencializar a produção de hidrogênio no *RALF*<sub>1</sub>, que teve sua maior produção no TDH de 4 horas (GOIS, 2017).

Em paralelo, no *RALF*<sub>2</sub>, não foi observado uma produção de metano inicialmente, devido ao pH está inibindo a atividade das metanogênicas, estando este em uma variação de 4,76 a 5,52. Com isso, houve a necessidade da correção do pH com bicarbonato de sódio, aumentando sua concentração nas fases subsequentes devido à dificuldade de o pH permanecer próximo a neutralidade, além disso a alimentação do reator foi corrigida e trocada diariamente. Por fim, o *RALF*<sub>2</sub> apresentou uma maior produtividade de metano no TDH de 12 horas.



## 4.2 Caracterização físico-química do experimento

Os parâmetros físico-químicos como: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Totais Voláteis (STV), Sólidos Totais (ST), pH, Ácidos voláteis, Sólidos Fixos Totais (STF) e alcalinidade, foram determinados de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). A medição de vazão foi realizada com base no trabalho de Peixoto (2008) e os carboidratos foram determinados pela metodologia de Dubois et al. (1956).

O nitrogênio foi determinado pela metodologia Kjeldhal (AOAC, 2002). De acordo com APHA (1998) as concentrações de sulfato foram determinadas pelo método da precipitação com cloreto de bário e em meio ácido e as concentrações de fósforo foram determinadas pelo método da redução do ácido ascórbico.

## 4.3 Análises de composição do biogás e metabólitos

Para determinação e análise da composição do biogás gerado em ambos os reatores *RALF*<sub>1</sub> e *RALF*<sub>2</sub>, durante o tratamento, utilizou-se a metodologia de Matinguer et al. (2008) que consiste na cromatografia gasosa.

Além da análise da composição do biogás realizada em ambos os reatores, também foram analisados os metabólitos solúveis gerados seguindo a metodologia de Adorno et al. (2014), apenas no reator acidogênico.

O cromatógrafo utilizado nas análises foi da marca Shimadzu, modelo GC 2010. A análise do biogás foi realizada com detector de condutividade térmica e argon como gás de transporte, já a análise dos metabólitos foi utilizado detector de ionização de chama (FID) e coluna HP-INNOWAX de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, usando hidrogênio como gás de arraste.

## 4.4 Tratamento do inóculo

Para que se tenha um menor tempo de adaptação da biomassa contida nos reatores para o tratamento do efluente em questão, ambos foram inoculados com lodo coletado em um reator UASB que tratava resíduos de suinocultura, localizado no Centro de Ciências Agrárias (CECA) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), em Rio Largo/AL.

Com isso, o inóculo do *RALF*<sub>1</sub> recebeu um tratamento térmico, seguindo a metodologia de Matinguer et al. (2008), com o objetivo de esporular as bactérias acidogênicas produtoras de hidrogênio e inibir as metanogênicas que comprometeriam a produção de hidrogênio já que iriam competir com as acidogênicas pelo substrato. No *RALF*<sub>2</sub> não foi necessária a realização de tratamento prévio do inóculo.

#### 4.5 Resultados experimentais obtidos por Gois (2017)

Com respeito as análises físico-químicas, o estudo obteve resultados de acordo com a literatura, mesmo a vinhaça sendo um substrato que pode ser afetado por diversas variáveis para mudar as suas características. A tabela 4 apresenta esses resultados de caracterização do efluente.

**Tabela 4:** Características físico-química da vinhaça utilizada nos experimentos.

Parâmetro	Unidades	Vinhaça Bruta	Vinhaça Biodegradada
<b>pH</b>		4,42 ± 0,16	6,33 ± 0,56
<b>DQO</b>	mg/L	37.882,16 ± 5843,75	11.266,04 ± 4.110,6
<b>Carboidrato (glicose)</b>	mg/L	12.932,5 ± 2402,0	
<b>Fósforo</b>	mg/L	78,56 ± 2,32	
<b>Nitrogênio total</b>	mg/L	76,25 ± 46,70	
<b>Sólidos suspensos totais</b>	mg/L	20.367, 0 ± 106,1	2.260,2 ± 1.405,2
<b>Sólidos suspensos fixos</b>	mg/L	107,0 ± 43,8	1385,0 ± 1.288,1
<b>Sólidos suspensos voláteis</b>	mg/L	20.260,0 ± 62,2	875,2 ± 237,1
<b>Ácidos Voláteis Totais</b>	( mgH <sub>Ac</sub> /L)	3.148,61 ± 469,7	2.462,3 ± 625,6
<b>Alcalinidade</b>	( mgCaCO <sub>3</sub> /L)	ND	1.744,5 ± 724,5

Fonte: Gois (2017)

As tabelas 5 e 6 a seguir apresenta um resumo dos resultados obtidos para o *RALF*<sub>1</sub> e para o *RALF*<sub>2</sub> destacando principalmente o resultado para os metabólitos produzidos e para a eficiência de remoção da DQO, em cada fase de operação (TDHs 4, 6 e 12, para o *RALF*<sub>1</sub> e TDHs 12 e 16 para o *RALF*<sub>2</sub>), que serão utilizadas nesse estudo.

**Tabela 5:** Resumo dos resultados das análises obtidos para o *RALF*<sub>1</sub>.

TDH (h)	12	6	4
pH	4,52 ± 0,09	4,53 ± 0,10	4,46 ± 0,11
E <sub>DQO</sub> (%)	40 ± 0,07	32 ± 0,09	24 ± 0,02
E <sub>glicose</sub> (%)	37 ± 0,07	30 ± 0,06	25 ± 0,03
COV (g DQO/L d)	17 ± 6,4	75 ± 12,86	155 ± 29
HPR (L H <sub>2</sub> /L h)	0,10 ± 0,035	0,13 ± 0,026	0,33 ± 0,13
HY(mol H <sub>2</sub> /mol glicose)	2,23 ± 0,40	2,24 ± 0,17	2,40 ± 0,05
% H <sub>2</sub>	15,4	20,47	32,85
Metanol (mM)	13,2	24,3	7,5
Etanol (mM)	7,7	11,5	10,1
Ácido isobutírico (mM)	1,5	1,2	1,3
Ácido propionico (mM)	9,7	8,3	15,3
Ácido acético (mM)	7,3	6,6	5,3
Ácido butírico (mM)	18,8	11,0	25,2
Ácido valérico (mM)	1,03	0,88	0,74
Ácido capróico (mM)	0,77	0,32	0,77
DQO <sub>Effluente</sub> - DQO <sub>Total</sub> (mg/L)	2233,0	2847,6	3123,9

Fonte: Gois (2017)

**Tabela 6:** Resumo dos resultados das análises obtidos para o *RALF*<sub>2</sub>.

TDH (h)	Adaptação	12	16
pH	5,95	6,58	6,34
E <sub>DQO</sub> (%)	23,11 ± 0,10	33,19 ± 0,04	27,71 ± 0,03
E <sub>COV</sub> (%)	27,95 ± 0,08	31,05 ± 0,04	27,51 ± 0,03
AVT (mg HAc/L)	2677,92 ± 769,6	2387,29 ± 319,3	2885,64 ± 681,6
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	1305,6 ± 943,5	1563,65 ± 389,84	1665,12 ± 836,5
MPR (L CH <sub>4</sub> /L h)	0,00138 ± 0,00015	0,00708 ± 0,0023	0,0020 ± 0,0005
MY (L CH <sub>4</sub> /g DQO)	0,0057 ± 0,004	0,023 ± 0,01	0,010 ± 0,005
% CH <sub>4</sub>	21,49 ± 0,07	51,8 ± 0,16	38,92 ± 0,06

Fonte: Gois (2017)

A partir dos resultados apresentados, foi viabilizada a sequência do estudo em questão para o cálculo das constantes cinéticas da degradação da DQO, em ambos os reatores, e dos metabólitos no *RALF*<sub>1</sub>, a fim de, por meio de simulações, buscar analisar o comportamento dos compostos.

#### 4.6. Seleção de dados e balanços de massa para estimativa das constantes cinéticas

A estimativa das constantes cinéticas é de fundamental importância para construir uma base teórica ao mesmo tempo que otimiza o dimensionamento de reatores. Em posse dos dados cinéticos para determinados tipos de tratamento, regime hidráulico e efluente, torna-se provável a modelagem de um sistema, em que é possível analisar o comportamento do mesmo previamente acarretando numa economia de tempo e de recursos para o planejamento deste sistema. Também tem grande relevância no que diz respeito a estimar o parâmetro em uma escala de bancada ou piloto, por exemplo, e extrapolar esses dados para uma escala real.

Um dos principais métodos para estimativa das constantes cinéticas é a partir da adoção de um regime hidráulico para o reator em análise. A partir daí, é realizado o balanço de massa para este reator, onde são impostas as condições de contorno para que seja possível o equacionamento matemático.

O balanço de massa realizado para ambos os reatores, considerando os diferentes regimes hidráulicos, foi realizado conforme os subitens 3.2.2.1, para fluxo pistão, e 3.2.2.2, para mistura completa. A recirculação foi desconsiderada no balanço de massa por ter valor negativo na saída do reator e positivo na entrada, portanto seria anulada após o desenvolvimento da equação.

Com isso, a partir das equações obtidas nos subitens citados, foi necessário apenas isolar a constante cinética “k” da equação para realização dos cálculos.

Para o regime hidráulico de fluxo em pistão, desenvolvendo a equação 13 para isolar a constante cin (ordem de reação 1) temos:

$$\ln C = \ln C_0 \cdot (-k \cdot t) \quad (21)$$

$$\ln C - \ln C_0 = (-k \cdot t) \quad (22)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = (-k \cdot t) \quad (23)$$

$$\frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{t} = -k \quad (24)$$

$$k_{t1} = -\frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{t} \quad (25)$$

Onde,

$k_{t1}$  = Constante cinética proveniente do reator de fluxo pistão com ordem de reação 1;

Para o regime hidráulico de fluxo em pistão, desenvolvendo a equação 14 para isolar a constante cinética (ordem de reação 2) temos:

$$C = \left(\frac{C_0}{1+k \cdot C_0 \cdot t}\right) \quad (26)$$

$$C (1 + k \cdot C_0 \cdot t) = C_0 \quad (27)$$

$$1 + k \cdot C_0 \cdot t = \frac{C_0}{C} \quad (28)$$

$$k_{t2} = \frac{C_0 - C}{C \cdot C_0 \cdot T} \quad (29)$$

Onde,

$k_{t2}$  = Constante cinética proveniente do reator de fluxo pistão com ordem de reação 2;

Para o regime hidráulico em mistura completa, desenvolvendo a equação 19 para isolar a constante cinética (ordem de reação 1) temos:

$$k_{m1} = \frac{C_0 - C}{C \cdot t_d} \quad (30)$$

Onde,

$k_{m1}$  = Constante cinética proveniente do reator de mistura completa com de reação 1;

Após os isolamentos das constantes cinéticas para cada situação, foram realizados os cálculos dessas constantes para cada composto em cada reator, sendo: DQO (ambos os reatores) e ácidos acético, butírico e propiônico (apenas para o  $RALF_1$ ). Para cada composto foi calculado nos diferentes TDHs em que os reatores operaram (TDHs 4, 6 e 12 horas para o  $RALF_1$  e TDHs 16 e 12 horas para o  $RALF_2$ ).

#### 4.7. Simulação através do Vensim PLE®

Para realização das simulações da degradação dos compostos, após cálculo das constantes cinéticas, foi utilizado o software *Vensim PLE*. Este programa se baseia na teoria de “Dinâmica de sistemas”, criada pelo professor Jay W. Forrester do Instituto de Tecnologia de Massachusetts, em 1961. (GONÇALVES, 2009)

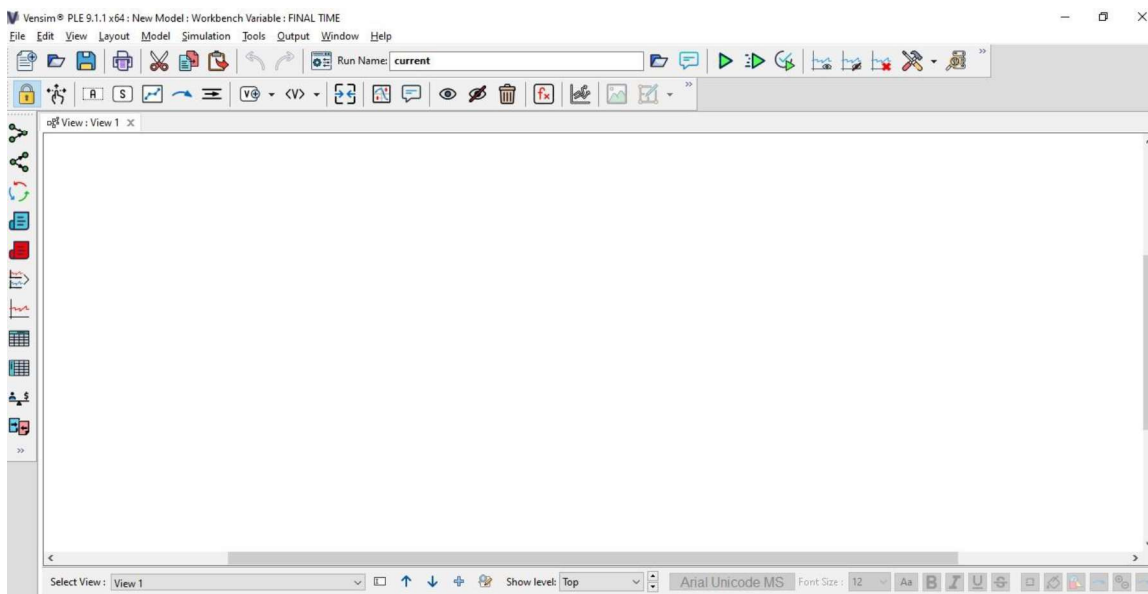
O software Vensim PLE é de fácil manuseio e bastante intuitivo, possui uma interface amigável, conforme apresentado na Figura 12, e também é fornecido gratuitamente para fins acadêmicos.

Segundo Gonçalves (2009), seu funcionamento consiste na construção de modelos por meio de diagramas de estoques e caixas ou causais.

Nos modelos da Dinâmica de Sistemas, estoques são representados por retângulos, taxas de entrada são representadas por flechas com duas linhas sólidas que apontam para o estoque,

taxas de saída são representas por flechas com duas linhas sólidas que apontam para fora do estoque, as válvulas controlam as taxas de entrada e de saída, as nuvens representam disponibilidades externas para receber outras taxas.

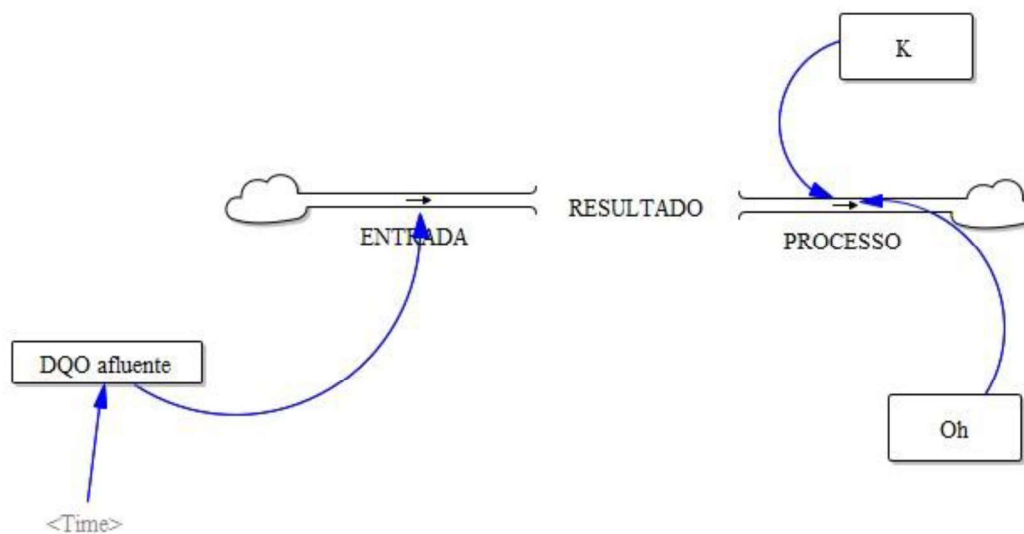
**Figura 12** – Interface do software Vensim PLE



Fonte: Autor, 2022

A Figura 13, apresenta o modelo utilizado para simulação do estudo em questão, onde, a válvula “ENTRADA”, recebe os valores de concentração afluyente do composto em questão, no caso da figura foi tomado como exemplo a DQO, contidos no estoque denominado “DQO afluyente”. Na válvula “PROCESSO”, os valores são processados, onde a mesma recebe os valores da constante cinética “K” e do Tempo de Detenção Hidráulica “ $\theta_h$ ”. Já na variável denominada “RESULTADO” é inserida a equação que vai gerar os valores de concentração efluente para cada composto e gerada a curva de comportamento para o mesmo.

**Figura 13** – Modelagem no Software Vensim PLE



Fonte: Autor, 2022.

#### 4.8. Análise Comparativa

Para uma análise comparativa entre os dados de concentração efluente fornecidos através da simulação do modelo no software Vensim PLE e os dados obtidos por Gois (2017), através de experimento. Primeiramente, foi utilizado a estimativa padrão do erro (EE), sendo definido pela seguinte equação:

$$EE = \sqrt{\frac{\sum(y - \bar{y})^2}{n}} \quad (31)$$

Onde,

EE = Estimativa padrão do erro (mg/L);

n = Número de amostras; y = Valor

calculado (mg/L);  $\bar{y}$  = Valor

experimental (mg/L).

Em um segundo momento, a fim de verificar a correlação entre as variáveis obtidas em experimento e as obtidas através da simulação do modelo, foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson (r), onde:



$$r = \frac{1}{n-1} \sum \left( \frac{x_i - \bar{X}}{S_x} \right) \left( \frac{y_i - \bar{Y}}{S_y} \right) \quad (32)$$

Onde, r = Coeficiente de correlação de Pearson; n = número de elementos da amostra; Sx = desvio padrão da amostra x;

Sy = desvio padrão da amostra y;

$\bar{X}$  = Média da amostra x;

$\bar{Y}$  = Média da amostra y;

$x_i$  = Elemento da amostra x de posição i;

$y_i$  = Elemento da amostra y de posição i.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item serão apresentados e analisados os resultados obtidos através deste estudo, onde foi seguida toda a metodologia apresentada no item anterior. Como forma de buscar uma melhor organização na apresentação desses resultados, dividiu-se a apresentação em subitens correspondentes a cada reator, separadamente. Foram utilizados gráficos e tabelas, a fim de sintetizar e facilitar as discussões e o entendimento.

A primeira etapa deste estudo consistiu na seleção dos dados de cada variável a serem utilizados. Os dados foram provenientes do estudo realizado por Gois (2017). Como citado anteriormente, os parâmetros utilizados, conforme apresentados no quadro 1 para realização desse estudo foram: a DQO, analisada tanto no RALF 1 quanto no RALF 2, e os ácidos butírico, acético e propiônico, estes apenas no RALF1.

**Quadro 1:** Parâmetros analisados

<b>Parâmetros</b>	<b>RALF 1 (acidogênico)</b>	<b>RALF 2 (metanogênico)</b>
DQO	x	X
Ácido Butírico	x	
Ácido Acético	x	
Ácido Propiônico	x	

Fonte: Autor (2022)

Passada a etapa de seleção, a próxima consistiu nos balanços de massa para determinação das equações que seriam utilizadas para o cálculo das constantes cinéticas. As constantes cinéticas foram calculadas para cada TDH em que cada reator foi operado, sendo estes: 4, 6 e 12 horas para o RALF<sub>1</sub>, e 12 e 16 horas para o RALF<sub>2</sub>. Portanto, nos itens subsequentes serão apresentados e analisados os resultados obtidos para cada um dos volumes de controle em questão.

## 5.1. Cálculos e análises para o “RALF<sub>2</sub>”

### 5.1.1. Cálculo e análise das constantes cinéticas

A apresentação dos resultados será iniciada pelo RALF<sub>2</sub>, sendo este o reator metanogênico, nele foi calculado e analisado apenas a constante cinética referente a remoção de Demanda Química de Oxigênio DQO. O cálculo das constantes cinética para DQO foi realizado por meio das equações deduzidas na metodologia, tanto para o regime hidráulico de mistura completa ( $K_{DQOM}$ ) quanto para o de fluxo pistão ( $K_{DQOP}$ ), nos TDHs de 12 e 16 horas. Os resultados são apresentados na tabela 7 a seguir.

**Tabela 7:** Constantes cinéticas RALF<sub>2</sub>.

TDH (h)	$K_{DQOM} (h^{-1})$	$K_{DQOP} (h^{-1})$
12	$0,0419 \pm 0,007$	$0,0337 \pm 0,005$
16	$0,024 \pm 0,005$	$0,0204 \pm 0,004$

Fonte: Autor (2022)

Alguns autores que estudaram a o tratamento da vinhaça, chegaram a resultados aproximados para os valores das constantes cinéticas apresentados.

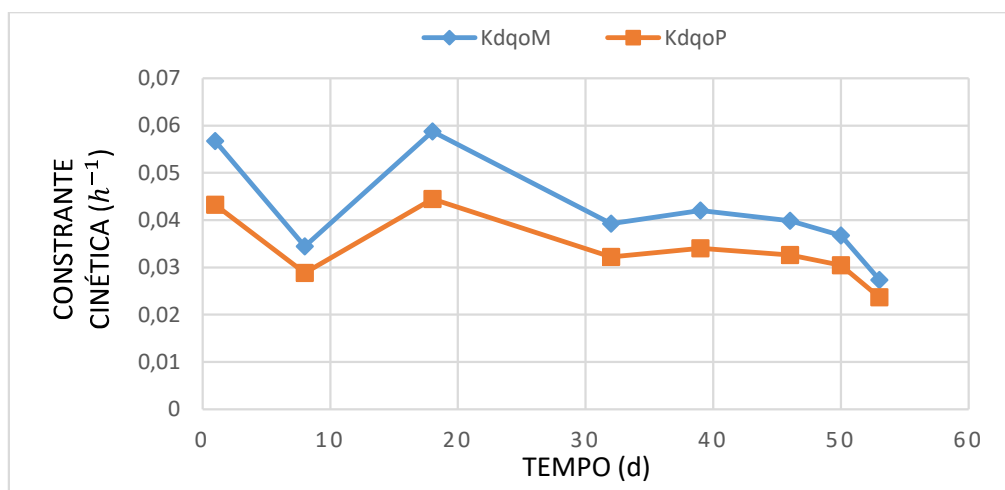
No trabalho desenvolvido por Ribas (2006), que consistiu na análise do tratamento da vinhaça em reator contendo biomassa imobilizada operado em bateladas sequenciais (ASBBR), em condições mesofílicas e termofílicas e aumentando gradativamente a Carga Orgânica Volumétrica (COV), chegou-se a um valor de K de  $0,052 \pm 0,01 h^{-1}$  para uma COV de 2,5 gDQO/L.d e  $0,0484 \pm 0,017 h^{-1}$  para uma COV de 10 gDQO/L.d, ambos para condições mesofílicas de operação (35 °C).

Soares (2015), em sua pesquisa, também tratando efluente agroindustrial proveniente do processamento da cana-de-açúcar (vinhaça), obteve resultados aproximados. O reator utilizado foi o de leito estruturado que foi analisado em três fases, primeiramente o reator foi operado com uma COV de 2g DQO/L.d, onde essa carga foi aumentando gradativamente até 10 g DQO/L.d, em um segundo momento o reator foi operado com a adição de COCL<sub>2</sub>, nas concentrações de CO<sup>2+</sup> de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 mg/L, e por fim foi operado na terceira fase com a suplementação de CO<sup>2+</sup> suprimida. Os valores

das constantes cinéticas para as fases I e III foram, respectivamente,  $0,0580 \text{ h}^{-1}$  e  $0,0955 \text{ h}^{-1}$ .

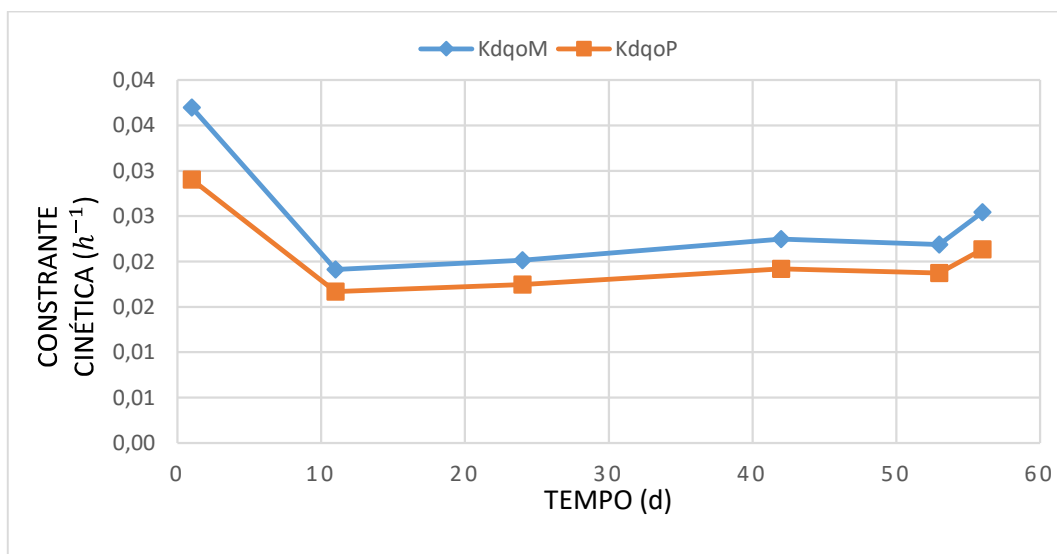
As Figuras 14 e 15 apresentam o comportamento das constantes cinéticas para os respectivos TDHs, fazendo um comparativo entre as considerações dos diferentes regimes hidráulicos em questão.

**Figura 14** – Comportamento Constantes Cinéticas para TDH 12 horas.



Fonte: Autor (2022)

**Figura 15** – Comportamento Constantes Cinéticas para TDH 16 horas.



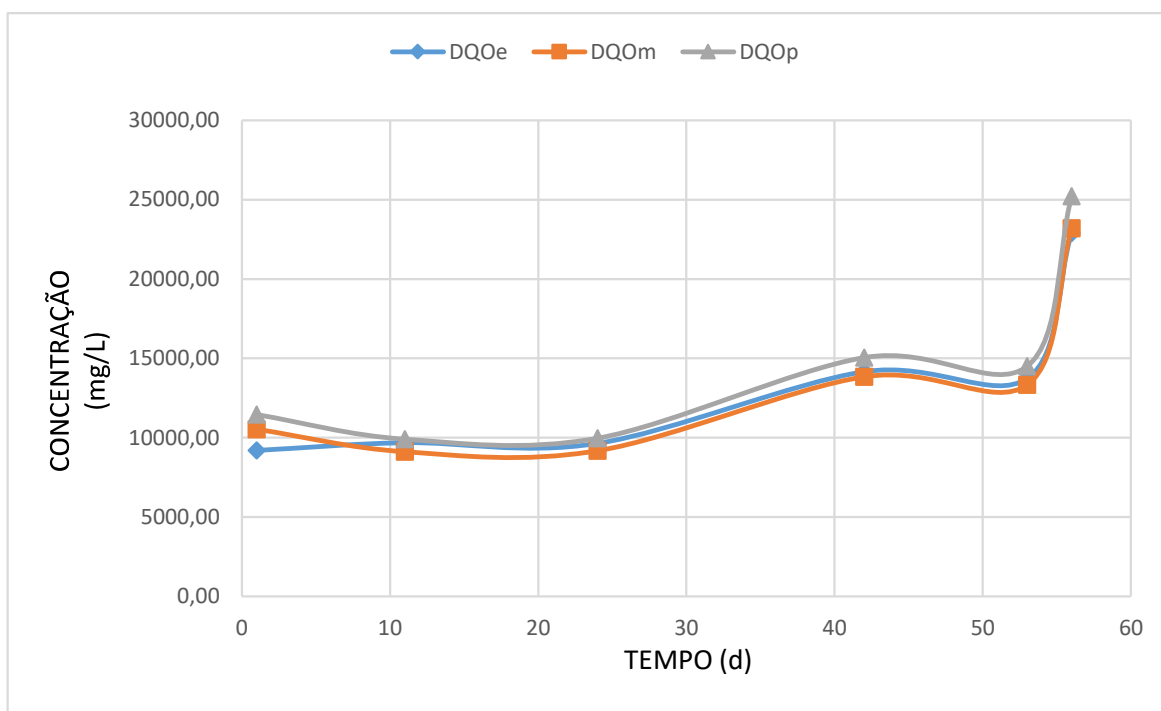
Fonte: Autor (2022)

Analisando os gráficos das constantes cinéticas, é possível perceber que ambos seguem o mesmo comportamento, mas quando as constantes são calculadas considerando o fluxo pistão como regime hidráulico, os valores são menores em comparação aos da mistura completa, mesmo sendo submetidos ao mesmo valor de concentração efluente de DQO. Com isso, é importante observar, que o reator de mistura completa possui uma maior velocidade de reação, podendo ser explicado pelo fato de as partículas estarem totalmente dispersas no meio líquido, facilitando o consumo do substrato por parte da biomassa.

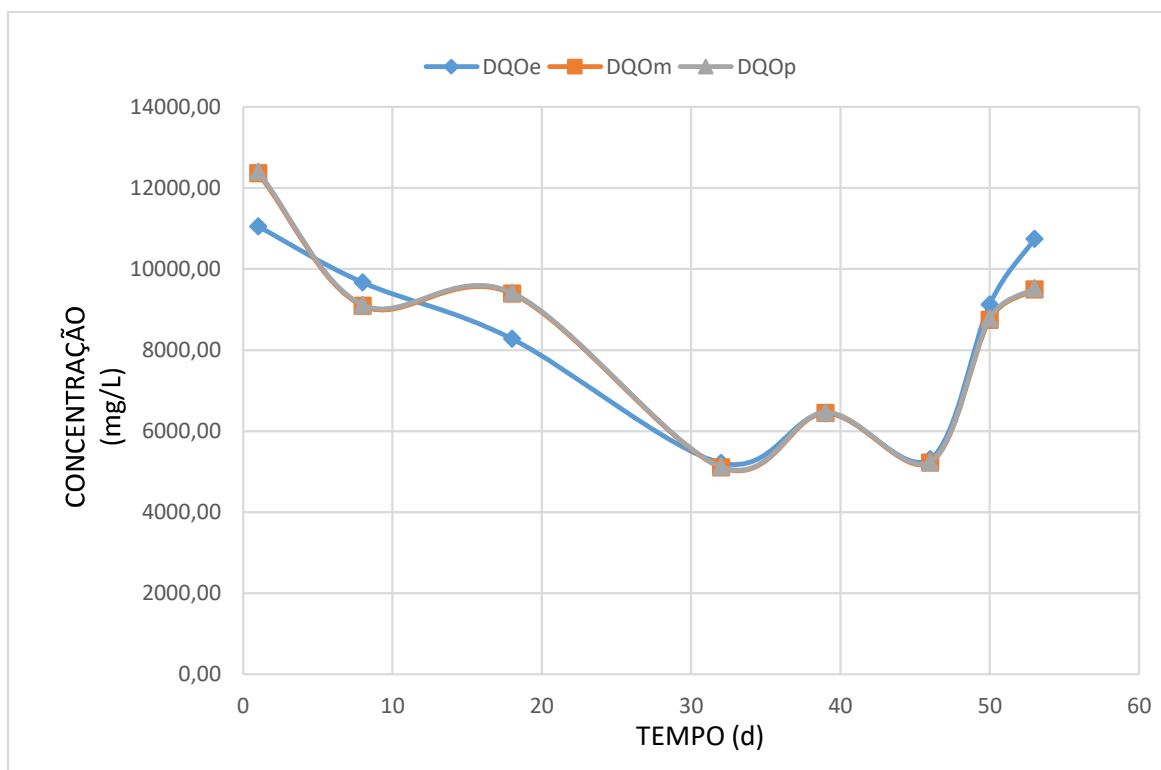
#### 5.1.2. Modelagem e simulação através do Vensim PLE.

Em posse dos dados das constantes cinéticas, para as situações apresentadas anteriormente, o próximo passo consistiu na inserção desses dados e das equações deduzidas anteriormente a fim de realizar a simulação para este sistema de tratamento. As simulações foram realizadas para cada TDH (12 e 16 horas) e para os dois regimes hidráulicos considerados para o RALF<sub>2</sub>. Estes resultados estão representados pelas curvas constantes nas Figuras 16 e 17, sendo os mesmos de concentração de DQO efluente, pós simulação no Vensim PLE, relacionados a consideração de fluxo em pistão (DQOP) e mistura completa (DQOm), assim como os valores de DQO obtidos por Gois (2017), por meio de procedimentos experimentais (DQOe).

**Figura 16** – Concentrações efluentes de DQO para um TDH de 16 horas.



**Figura 17** – Concentrações efluentes de DQO para um TDH de 12 horas.



Analisando as curvas geradas pelos resultados experimentais e pelos resultados das simulações realizadas no software Vensim PLE, observa-se que as curvas simuladas

aderem bem a curva de resultados experimentais, mesmo sendo para considerações de comportamentos hidráulicos diferentes, tanto no TDH de 12 horas quanto no de 16 horas.

A fim de confirmar esta premissa, foram realizadas análises estatísticas do erro padrão da estimativa (EE) e do coeficiente de Pearson ( $r$ ), apresentados na tabela 8.

**Tabela 8:** Parâmetros estatísticos pra DQO RALF<sub>2</sub>.

<b>TDH (h)</b>	<b>r (mistura completa)</b>	<b>r (fluxo pistão)</b>
12	1	1
16	0,9905	0,9905

Fonte: Autor (2022)

Dancey e Reidy (2005) apresentam em seu estudo uma escala de classificação da correlação através do coeficiente de Pearson, onde:  $r = 0,10$  até  $0,30$  correlação fraca;  $r = 0,4$  até  $0,6$  (correlação moderada);  $r = 0,70$  até  $1$  correlação forte. Analisando os parâmetros, observa-se que há uma correlação positiva forte entre os dados de DQO gerados através do modelo na simulação e os dados obtidos em laboratório, sendo eles para os dois TDHs em que o reator foi submetido ou em qualquer uma das considerações ideais de comportamento hidráulico que foram adotadas. O que pode explicar que tanto para o TDH 12 horas para o TDH de 16 horas, os dois modelos hidrodinâmicos podem ser utilizados para descrever o comportamento da DQO, tanto o modelo de fluxo em pistão quando o modelo de mistura completa.

## 5.2. Cálculos e análises para o “RALF<sub>1</sub>”

### 5.2.1. Cálculo e análise das constantes cinéticas para DQO

O RALF<sub>1</sub> diferentemente do RALF<sub>2</sub>, foi operado para ser um reator acidogênico focado na produção de hidrogênio. Como nesta etapa do tratamento anaeróbio há uma maior produção de metabólitos, decidiu-se então além de analisar as constantes cinéticas

para DQO, também o fazer para os ácidos encontrados em maior quantidade nesse sistema de tratamento e que possibilitaram identificar quais as rotas metabólicas que se seguiram, sendo estes os ácidos propiônico, butírico e acético.

Os resultados para as constantes cinéticas são apresentados na tabela 9 a seguir.

**Tabela 9:** Constantes cinéticas  $RALF_1$ .

TDH (h)	$K_{DQOM} (h^{-1})$	$K_{DQOP} (h^{-1})$
12	$0,0597 \pm 0,016$	$0,0442 \pm 0,095$
6	$0,0742 \pm 0,039$	$0,0584 \pm 0,031$
4	$0,1352 \pm 0,064$	$0,1045 \pm 0,058$

Fonte: Autor (2022)

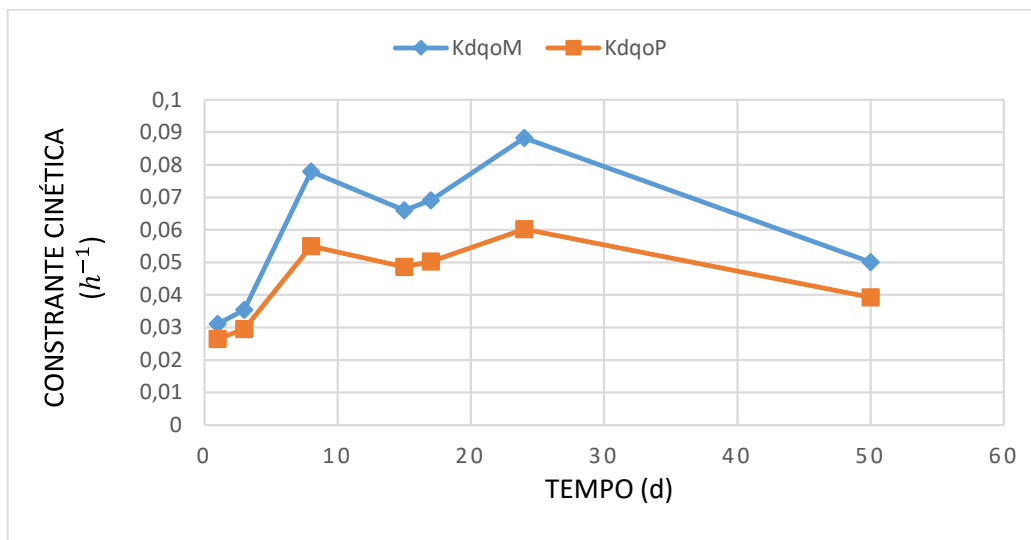
Analisando os resultados de constantes cinéticas, percebe-se que quanto menor o tempo de detenção hidráulica maior é a constante cinética, tanto para mistura completa quanto para fluxo pistão. Similarmente ao  $RALF_2$ , no  $RALF_1$ , observando as figuras 18, 19 e 20, também houve o comportamento das constantes no fluxo pistão terem o mesmo comportamento das constantes na mistura completa, porém com valores menores, o que caracteriza em uma maior velocidade de reação quando há a consideração do comportamento hidráulico desse regime, o que também pode ser explicado pelo fato de as partículas estarem totalmente dispersas no meio líquido, facilitando o consumo do substrato por parte da biomassa.

Em um estudo desenvolvido por Correia (2014), que buscou obter as constantes cinéticas em um reator *Expanded Granular Sludge Bed* (EGSB), tratando água residuária proveniente da suinocultura, com TDH de 12 horas e vazão de alimentação de 4 mL/min., em duas etapas que era variada a vazão de recirculação, onde na etapa 1 aplicava uma vazão de recirculação de 200 mL/min e carga orgânica volumétrica (COV) variando entre 2 e 10 kgDQO. $mm^{-3}.d^{-1}$ , e na etapa 2 de 320 mL/min adotando COV de 10 e depois de 15 kgDQO. $mm^{-3}.d^{-1}$ . Foram obtidos valores de constante cinética entre  $0,071 h^{-1}$  e  $0,076 h^{-1}$ , para a etapa 1, e valores entre  $0,109 h^{-1}$  e  $0,126 h^{-1}$ , para a etapa 2, para remoção de DQO. Percebe-se que os valores para a etapa 1 se aproximam dos encontrados por este estudo para o TDH de 6 horas, sendo a mistura completa como hidrodinâmica, quando considerada a etapa 1, já os valores da etapa 2 aproximam-se dos valores



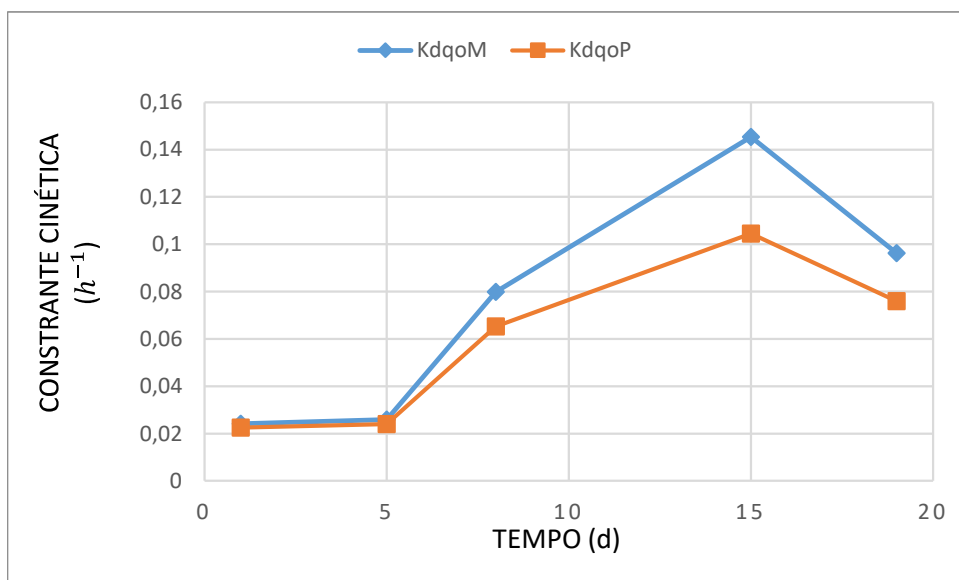
encontrados para o TDH de 4 horas deste estudo quando considerada a hidrodinâmica de fluxo em pistão.

**Figura 18** – Constantes cinéticas de DQO para um TDH de 12 horas.



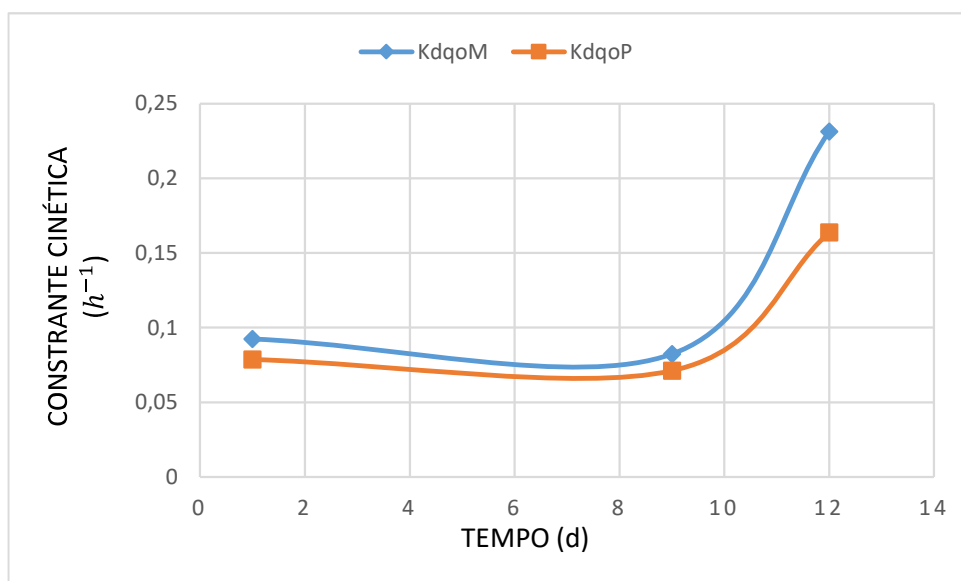
Fonte: Autor (2022)

**Figura 19** – Constantes cinéticas de DQO para um TDH de 6 horas.



Fonte: Autor (2022)

**Figura 20** – Constantes cinéticas de DQO para um TDH de 4 horas.

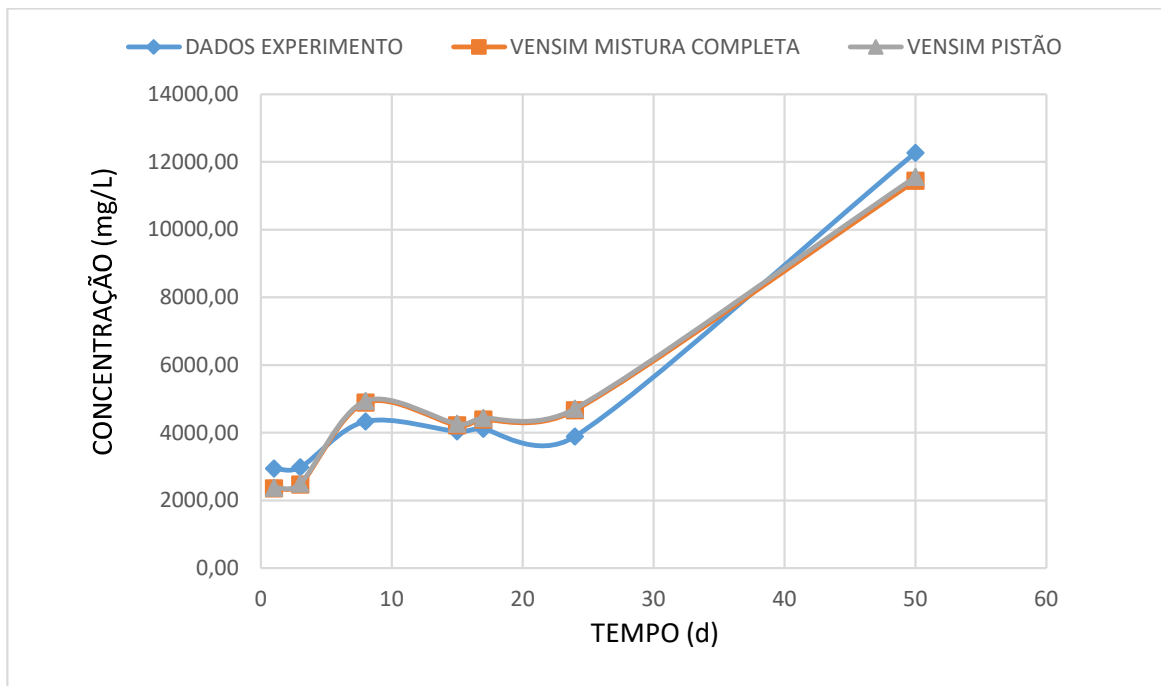


Fonte: Autor (2022)

### 5.2.2. Modelagem e simulação através do Vensim PLE para DQO.

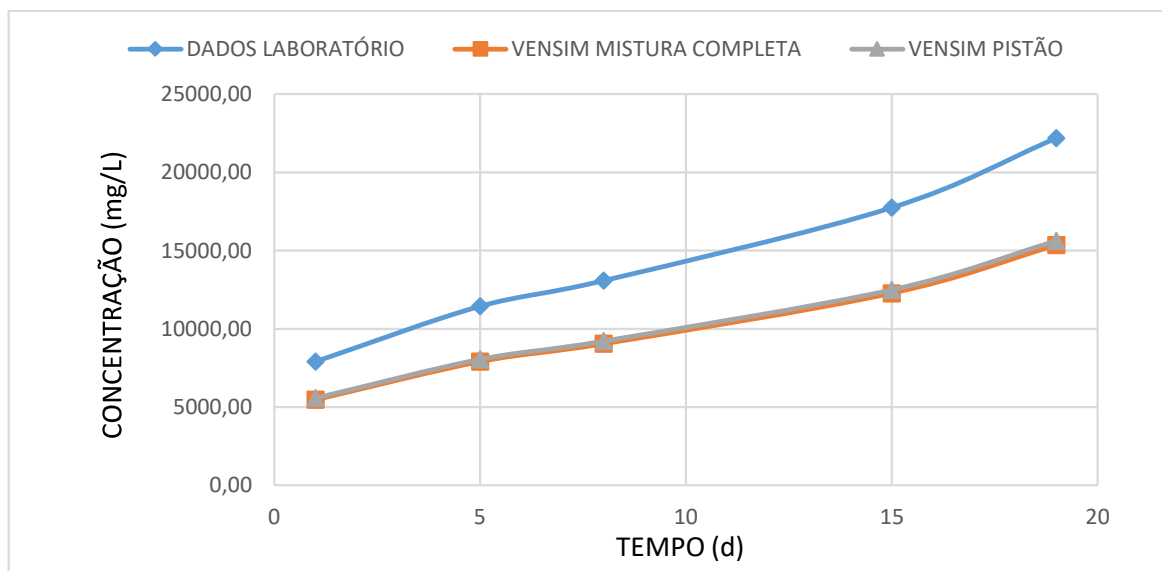
Em posse dos dados das constantes cinéticas, para as situações apresentadas anteriormente, nesta etapa, assim como realizado anteriormente para o *RALF*<sub>2</sub>, na inserção desses dados e das equações deduzidas anteriormente a fim de realizar a simulação para este sistema de tratamento. As simulações foram realizadas para cada TDH (12, 6 e 4 horas) e para os dois regimes hidráulicos considerados para o *RALF*<sub>1</sub>. Estes resultados estão representados pelas curvas constantes nas Figuras 21, 22 e 23, sendo os mesmos de concentração de DQO efluente, pós simulação no Vensim PLE, relacionados a consideração de fluxo em pistão (DQOp) e mistura completa (DQOm), assim como os valores de DQO obtidos por Gois (2017), por meio de procedimentos experimentais (DQOe).

**Figura 21** – Concentrações efluentes de DQO para um TDH de 12 horas.



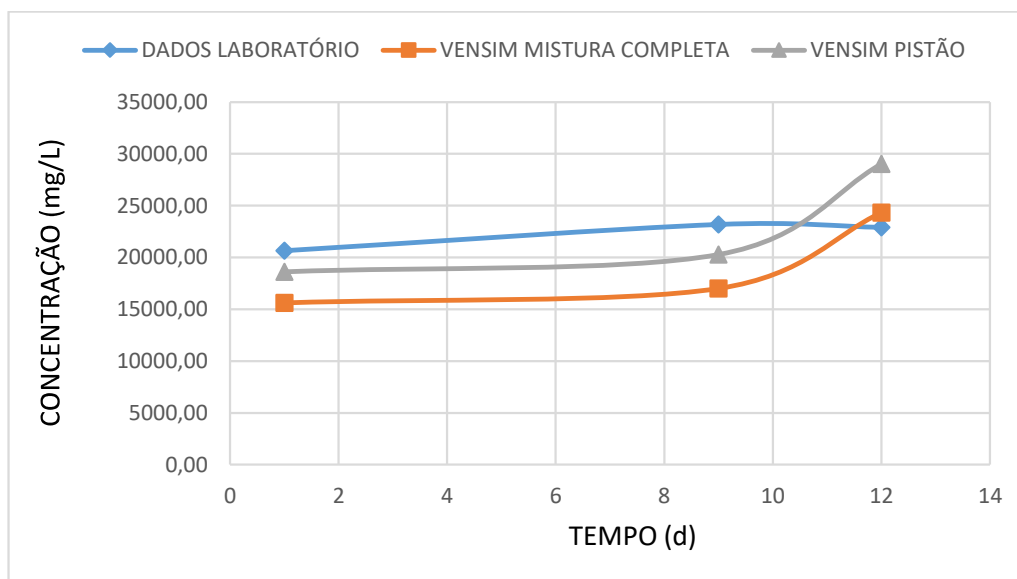
Fonte: Autor (2022)

**Figura 22** – Concentrações efluentes de DQO para um TDH de 6 horas.



Fonte: Autor (2022)

**Figura 23** – Concentrações efluentes de DQO para um TDH de 4 horas.



Fonte: Autor (2022)

Analisando as curvas geradas pelos resultados experimentais e pelos resultados das simulações realizadas no software Vensim PLE, observa-se que as curvas simuladas nos TDHs de 12 e 6 horas aderem bem a curva de resultados experimentais e seguem o mesmo comportamento. Já a curva que expressa o comportamento para o TDH de 4 horas tem uma divergência com relação as curvas modeladas tanto para fluxo em pistão quanto para mistura completa.

A fim de confirmar esta premissa, foram realizadas análises estatísticas do coeficiente de Pearson ( $r$ ), apresentados na tabela 10.

**Tabela 10:** Parâmetros estatísticos.

<b>TDH (h)</b>	<b>r (mistura completa)</b>	<b>r (fluxo pistão)</b>
12	0,983	0,983
6	1	1
4	0,5415	0,5415

Fonte: Autor (2022)

Baseando-se na classificação utilizada anteriormente para definir a correlação entre duas variáveis através do coeficiente de Pearson, analisando a tabela 9, constata-se que para os TDHs de 12 e 6 horas há uma correlação forte entre a DQO obtida através dos experimentos realizados por Gois (2017) e os valores obtidos através da simulação. Já para o TDH de 4 horas, a correlação entre as duas variáveis em questão é considerada moderada, essa questão pode ser explicada devido a pequena quantidade de dados na amostra do TDH de 4 horas, o que restringe a possibilidade de definir o comportamento ou tendência que essa situação sugere, além de limitar o cálculo de uma constante cinética que de fato venha a condizer com os resultados apresentados.

No Estudo desenvolvido por Correia (2014), citado anteriormente, optou-se por utilizar o modelo NCSTR para buscar curvas e equacionamentos que se aproximassem dos resultados obtidos experimentalmente, na remoção de matéria orgânica. O comportamento em comparação com os dados experimentais, foi avaliado por meio do coeficiente de correlação ( $r$ ). Para a etapa 1, os coeficientes de correlação obtidos variaram de acordo com o COV determinado, ficando entre 0,93 e 0,97, e na etapa 2 os valores de  $r$ , para ambos os casos, foram de 0,95, caracterizando correlações fortes para as duas etapas, sendo os resultados de correlação próximos aos encontrados por este estudo.

### 5.2.3. Cálculo e análise das constantes cinéticas para os metabólitos

Nas tabelas 11, 12 e 13 a seguir, são apresentados os valores de constantes cinéticas médios, calculados para os metabólitos citados anteriormente, são apresentados da seguinte forma: quando se relacionar ao ácido butírico a constante vem acompanhada de “Bu”, para o ácido propiônico “Pro” e para o ácido acético “ac”. Já quando for relacionado a mistura a constante cinética vem acompanhada de “M1” ou “M2”, caracterizando que está relacionada ao comportamento hidráulico de Mistura completa, ou poderá vir acompanhada de “P1” ou “P2”, quando estiver relacionada ao fluxo pistão. O número que acompanha a denominação quando mistura ou fluxo pistão indica a ordem de reação considerada (1 ou 2)

**Tabela 11:** Constantes cinéticas  $RALF_1$  para o ácido butírico.

TDH (h)	$K_{BuM1} (h^{-1})$	$K_{BuM2} (h^{-1})$	$K_{BuP1} (h^{-1})$	$K_{BuP2} (h^{-1})$
12	0,119	0,000044	0,000041	0,000016
6	0,2156	0,00016	0,000041	0,0000041
4	0,229	0,000115	0,148	0,00004641

Fonte: Autor (2022)

**Tabela 12:** Constantes cinéticas  $RALF_1$  para o ácido propiônico.

TDH (h)	$K_{ProM1} (h^{-1})$	$K_{ProM2} (h^{-1})$	$K_{ProP1} (h^{-1})$	$K_{ProP2} (h^{-1})$
12	0,359	0,000252	0,137871	0,000046
6	0,851	0,001796	0,250641	0,000163
4	0,966	0,001009	0,389081	0,000195

Fonte: Autor (2022)

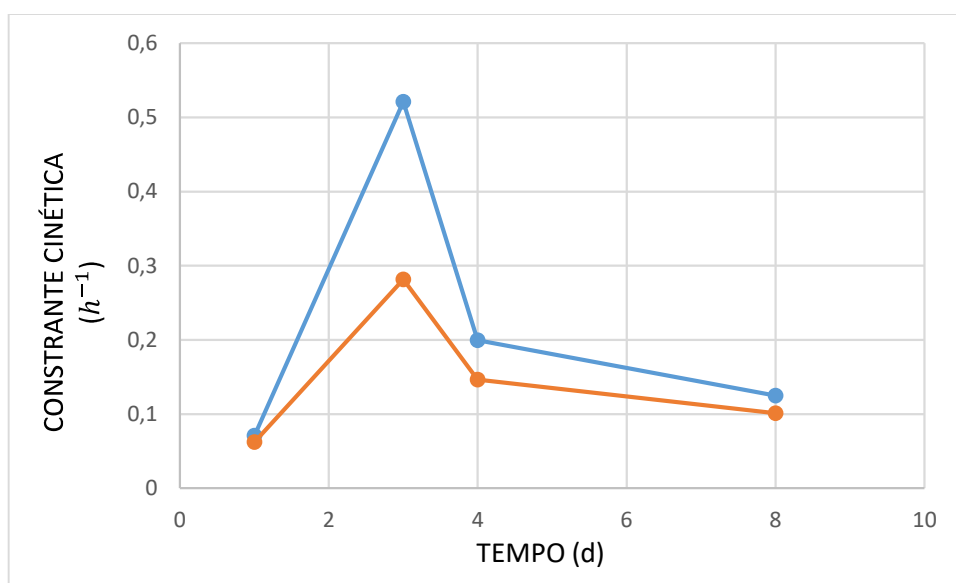
**Tabela 13:** Constantes cinéticas  $RALF_1$  para o ácido acético

TDH (h)	$K_{AcM1} (h^{-1})$	$K_{AcM2} (h^{-1})$	$K_{AcP1} (h^{-1})$	$K_{AcP2} (h^{-1})$
12	5,961	1,490	0,7404	0,0012
6	0,698	0,0013	0,2261	0,0001
4	0,558	0,0010	0,1426	0,0001

Fonte: Autor (2022)

Tomando como exemplo a curva gerada pelos dados de constante cinética do ácido butírico, apresentado nas Figura 24, conclui-se que se segue o mesmo padrão na comparação entre mistura completa e fluxo pistão, mesmo comportamento, porém com a Mistura completa apresentando valores maiores do que o fluxo pistão, caracterizando uma maior velocidade de reação. Essa observação serve para as curvas dos outros ácidos, que aqui estão representados pelo ácido butírico no TDH de 4 horas e reação de ordem 1.

**Figura 24** – Constantes cinéticas de Ácido Butírico para um TDH de 4 horas e ordem de reação 1.



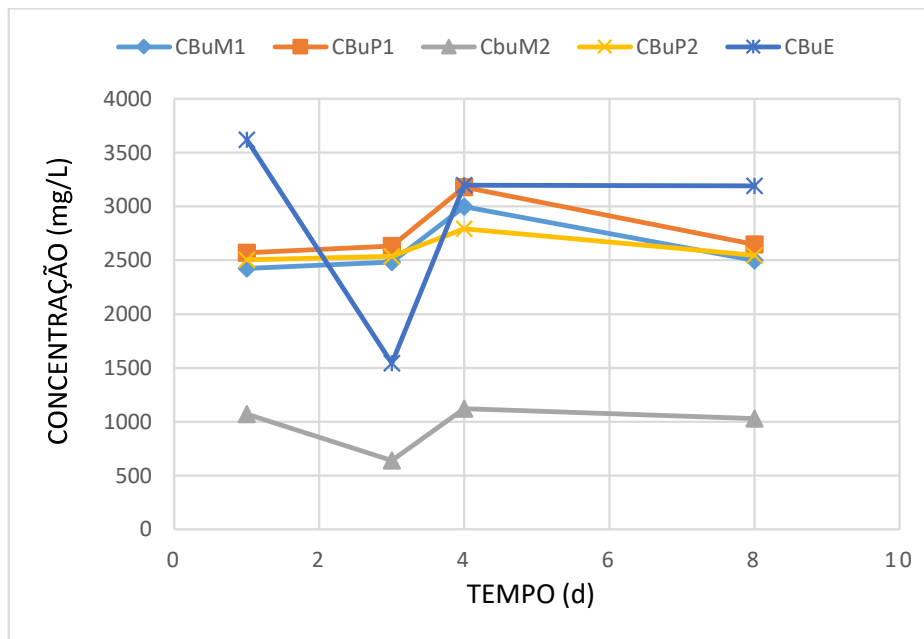
Fonte: Autor (2022)

#### 5.2.4. Modelagem e simulação através do Vensim PLE para os metabólitos.

Após o cálculo e análise das constantes cinética realizados na etapa anterior, neste segundo momento foi realizada a inserção desses dados e das equações deduzidas a fim de simular este sistema de tratamento. As simulações foram realizadas para cada metabólito (ácido butírico, ácido acético e ácido propiônico), para cada TDH (12, 6 e 4 horas) e para os dois regimes hidráulicos considerados para o RALF<sub>1</sub>. Inicialmente, fazendo uma análise para o ácido butírico, estes resultados estão representados pelas curvas constantes nas Figuras 25, 26 e 27, sendo os mesmos de concentração de Ácido Butírico efluente, pós simulação no Vensim PLE, relacionados a consideração de fluxo em pistão (CBuP) e

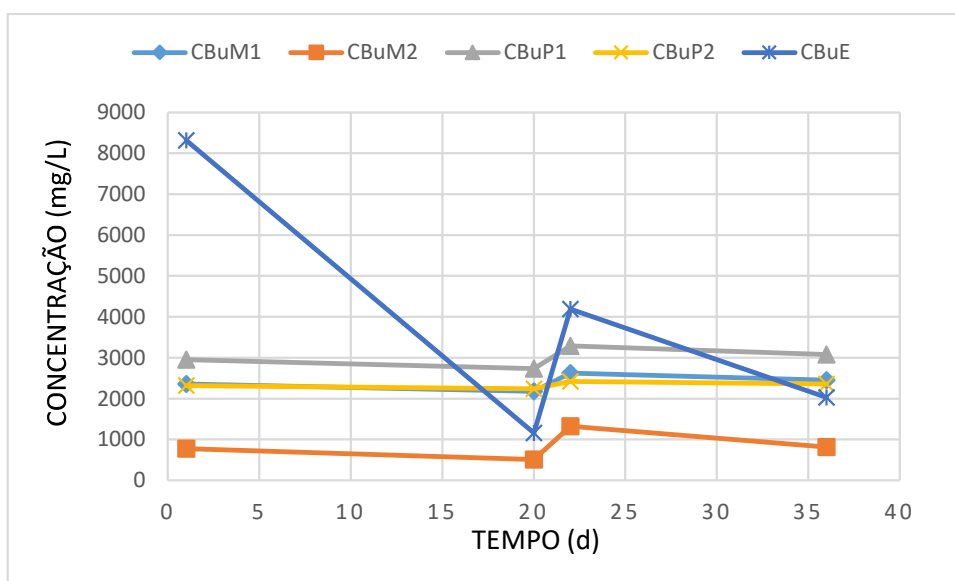
mistura completa (CbuM), considerando reações de ordem 1 (CbuP1 e CbuM1) e ordem 2 (CbuP2 e CbuM2), assim como os valores de Ácido Butírico obtidos por Gois (2017), por meio de procedimentos experimentais (CbuE).

**Figura 25** – Concentrações efluentes de Ácido Butírico para um TDH de 4 horas.



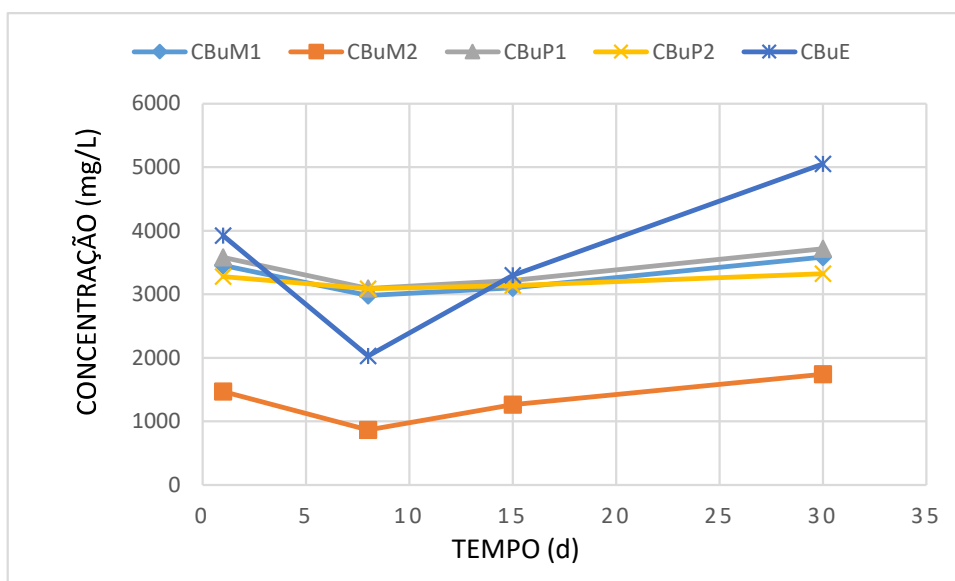
Fonte: Autor (2022)

**Figura 26** – Concentrações efluentes de Ácido Butírico para um TDH de 6 horas.



Fonte: Autor (2022)



**Figura 27** – Concentrações efluentes de Ácido Butírico para um TDH de 12 horas.

Analisando os gráficos, percebe-se pelo comportamento que as curvas CbuM1, CbuP1 e CbuP2, não aderem bem a curva dos dados experimentais e não possuem uma mesma tendência. Já a curva CbuM2, para os três TDHs, possui valores menores de concentração efluente, em comparação com as demais curvas.

**Tabela 14:** Parâmetros estatísticos para o ácido butírico.

TDH (h)	mistura completa	mistura completa	pistão	pistão
	ordem 1	ordem 2	ordem 1	ordem 2
	r	r	r	r
12	0,95	0,997	0,95	0,95
6	0,20	0,25	0,20	0,22
4	0,166	0,96	0,166	0,16

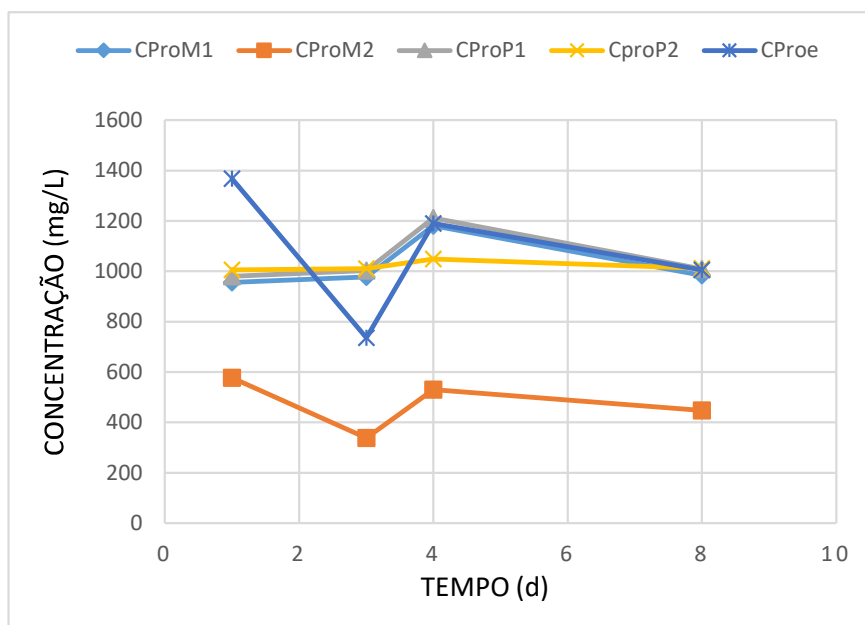
Fonte: Autor (2022)

Nota-se a partir da Tabela 13, que a coluna do coeficiente de correlação de Pearson para o reator em mistura completa com reação de ordem 2, é o que possui o maior valor dentre as outras. Observa-se concomitantemente que para o TDH de 12 horas todas as considerações de comportamento hidráulico apresentam uma correlação forte com os dados experimentais, já para os TDHs de 6 e 4 horas a correlação é considerada fraca, a

não ser pela consideração de mistura completa de ordem 2 para o TDH de 4 horas, onde a correlação também é considerada forte.

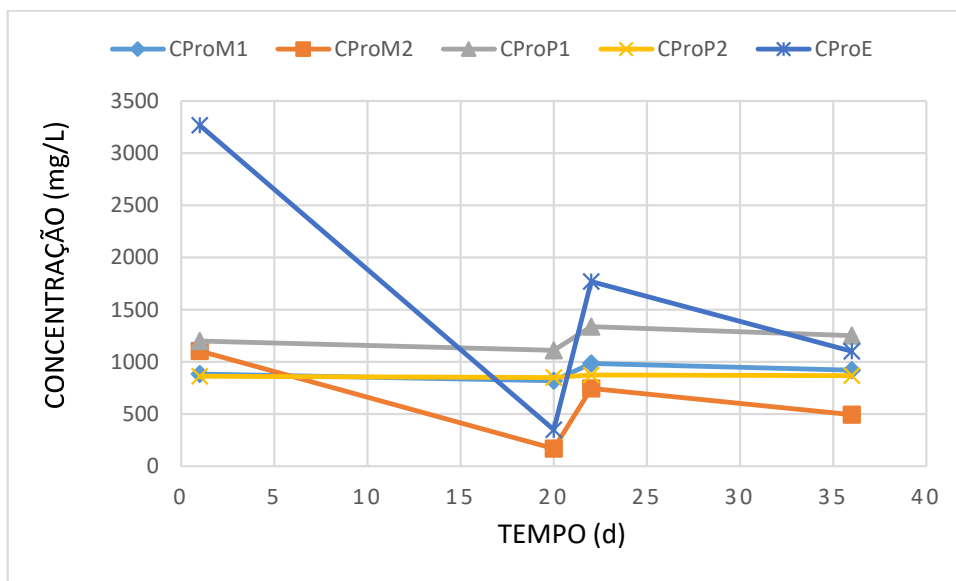
Em uma segunda etapa, essas análises também foram realizadas para o ácido propiônico para cada TDH e regime hidráulico. Onde as concentrações de ácido propiônico, em mistura completa, com reação de ordem 1 (CproM1); as concentrações de ácido propiônico, em mistura completa, com reação de ordem 2 (CproM2); as concentrações de ácido propiônico, em fluxo pistão, com reação de ordem 1 (CproP1); e as concentrações de ácido propiônico, em fluxo pistão, com reação de ordem 2 (CproP2), todas geradas a partir de simulação no Vensim PLE, foram analisadas de forma comparativa com as concentrações de ácido propiônico, obtidas experimentalmente (CproE). As curvas do ácido propiônico são apresentadas nas Figuras 28, 29 e 30.

**Figura 28** – Concentrações efluentes de Ácido Propiônico para um TDH de 4 horas.



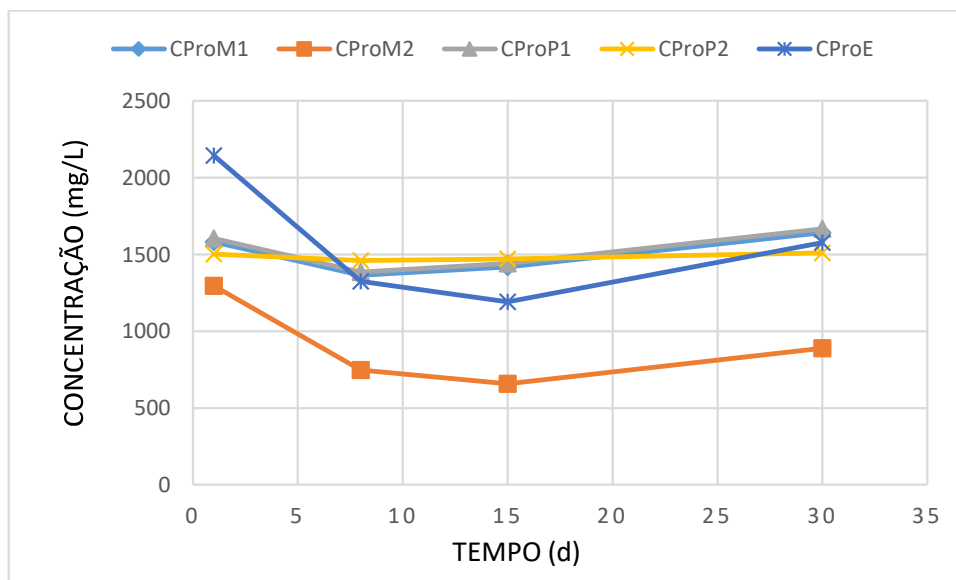
Fonte: Autor (2022)

**Figura 29** – Concentrações efluentes de Ácido Propiônico para um TDH de 6 horas.



Fonte: Autor (2022)

**Figura 30** – Concentrações efluentes de Ácido Propiônico para um TDH de 12 horas.



Fonte: Autor (2022)

**Tabela 15:** Parâmetros estatísticos para o ácido Propiônico.

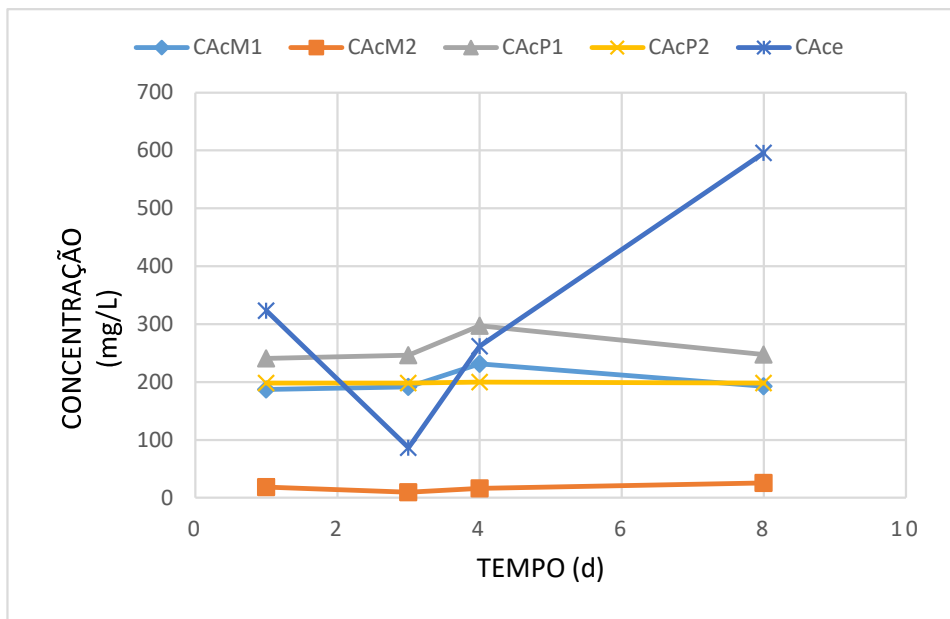
TDH (h)	mistura completa ordem 1	mistura completa ordem 2	pistão ordem 1	pistão ordem 2
	r	r	r	r
12	0,67	0,99	0,67	0,68
6	0,30	0,98	0,30	0,33
4	0,19	0,996	0,19	0,17

Fonte: Autor (2022)

A partir da Tabela 15, é importante ressaltar que a coluna do coeficiente de correlação de Pearson para o reator em mistura completa com reação de ordem 2, é o que possui o maior valor dentre as outras. Também é relevante pontuar que para o TDH de 12 horas, com exceção do coeficiente relacionado a mistura completa de ordem 2, todas as considerações de comportamento hidráulico apresentam uma correlação média com os dados experimentais, já para os TDHs de 6 e 4 horas a correlação é considerada fraca, a não ser pela consideração de mistura completa de ordem 2 para ambos os TDHs, onde a correlação também é considerada forte. Sendo possível inferir que para a produção de ácido propiônico, o comportamento foi de uma hidrodinâmica de mistura completa, onde a reação é de ordem 2, para este estudo.

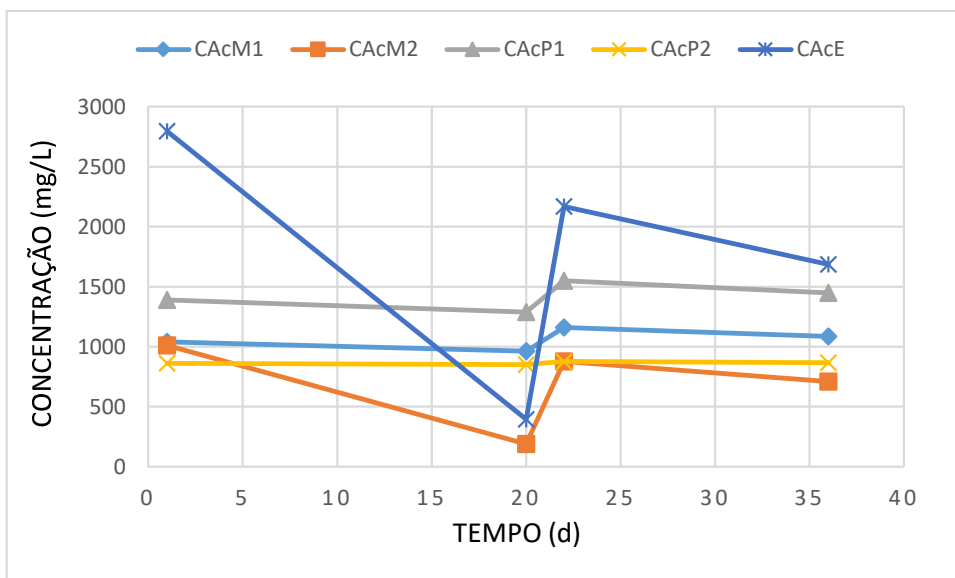
Como última etapa do estudo, realizou-se todas as análises citadas anteriormente para o ácido acético, obtendo assim os resultados representados nos gráficos, nas Figuras 31, 32 e 33.

**Figura 31** – Concentrações efluentes de Ácido Acético para um TDH de 4 horas.

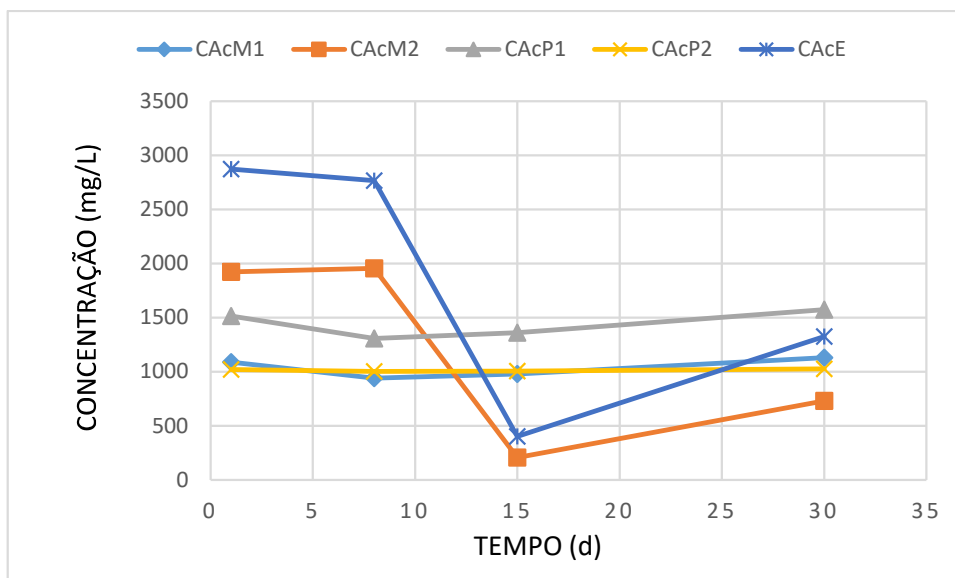


Fonte: Autor (2022)

**Figura 32** – Concentrações efluentes de Ácido Acético para um TDH de 6 horas.



Fonte: Autor (2022)

**Figura 33** – Concentrações efluentes de Ácido Acético para um TDH de 6 horas.

Fonte: Autor (2022)

Através da análise gráfica, é possível perceber que as curvas representadas pela concentração de ácido acético considerando mistura perfeita e reação de ordem 2 (CacM2), seguem um comportamento similar ao dos dados experimentais, apenas com a diferença de que os valores de concentração são menores. Já as demais curvas não parecem aderir bem aos resultados experimentais.

A partir da Tabela 16, dos parâmetros estatísticos, vem a confirmação da premissa, os maiores valores de correlação de Pearson, encontra-se na coluna de mistura completa de ordem 2, onde há uma correlação forte. As demais correlações apresentadas para o TDH 6, apresentam uma correlação moderada. Já as demais apresentam correlações fracas, onde uma variável não possui correlação alguma com a outra. Com isso, pode-se concluir que para a geração de ácido acético, o comportamento hidrodinâmico desse reator foi de um reator de mistura completa, onde a reação para sua geração foi de ordem 2.

**Tabela 16:** Parâmetros estatísticos para o ácido Acético.

TDH (h)	mistura completa ordem 1	mistura completa ordem 2	pistão ordem 1	pistão ordem 2
	r	r	r	r
12	0,0027	0,99	0,0027	-

<b>6</b>	0,60	0,99	0,60	0,63
<b>4</b>	-0,14	0,99	-0,14	0,14

Fonte: Autor (2022)

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados atingidos por essa pesquisa, ressaltam o quão importante é a realização da análise cinética para os reatores de tratamento de efluentes. Fazendo com que haja a possibilidade de modelar e simular os mesmos, acarretando numa grande economia de tempo e recursos para se chegar a uma configuração de reator ideal para determinado caso.

Conclui-se neste estudo que com o cálculo das constantes cinéticas e fazendo simplificações para considerar o regime hidráulico em que o reator está submetido, da para encontrar e simular um modelo que se aproxime bem ao que acontece num tratamento de efluente real, para degradação da DQO. Já para os metabólitos há uma dificuldade de fazer essas previsões pois o processo depende de muitos fatores complexos em que não cabem estabelecer condições de contorno.

O estudo obteve resultados satisfatórios e que conseguiram uma boa correlação com os dados experimentais fornecidos por Gois (2017). Chegando a apresentar uma correlação, através do coeficiente de correlação de Pearson  $R$ , de 1 e 0,99 para o reator metanogênico RALF<sub>2</sub>, tanto para o TDH de 12 horas quanto para o TDH de 16 horas, respectivamente, em ambas as considerações de comportamento hidráulico (mistura completa e pistão), para a degradação da DQO.

No RALF<sub>1</sub>, para a degradação da DQO, também houve uma correlação forte para os TDHs de 12 e de 6 horas, independentemente do comportamento hidráulico adotado. Já para o TDH de 4 horas a correlação foi moderada, podendo ser explicada pela pequena quantidade de dados da amostra.

Com relação ao consumo dos metabólitos, ácidos butírico, propiônico e acético, também houveram boas correlações com os dados experimentais, sendo importante destacar as curvas do ácido butírico para o TDH de 12 horas, onde, para todas as considerações hidráulicas e ordens de reação, o coeficiente de correlação de Pearson ficou acima de 0,90.

Para trabalhos futuros, é importante que se realizem novos estudos de constantes cinéticas considerando comportamentos hidráulico diferentes para cálculo das constantes cinéticas, por exemplo o fluxo disperso que é um meio termo entre o fluxo pistão e a mistura completa, sendo este um comportamento mais próximo a realidade.



Com relação a modelagem, é interessante que este tratamento seja avaliado tomando como base o modelo *Anaerobic Digestion Model 1* (ADM1), pois é um modelo que abrange mais etapas e busca retratar a complexidade de um tratamento anaeróbio.

## 7. REFERÊNCIAS

- ACEVES-LARA, C.; LATRILLE, E.; STEYER, J. Optimal control of hydrogen production in a continuous anaerobic fermentation bioreactor. *International Journal Of Hydrogen Energy*, Toulouse, v. 35, n. 19, p. 10710-10718, 2010.
- ADREWS, J. F. (1968). *Mathematical Model for the Continuous Culture of Microorganisms Utilizing Inhibitory Substrates*. *Biotech and Bioeng*, Vol X, pp 707 – 723.
- ANTONOPOULOU G., GAVALA H.N., SKIADAS IV, LYBERATOS LG (2012). *Modeling of fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract based on modified ADM1*. *Hydrogen Energy*. v.37, p. 191-208.
- ARGUN H., DAO S. (2017). *Bio-hydrogen production from waste peach pulp by dark fermentation: Effect of inoculum addition*. *Hydrogen Energy*. v.42, p. 2569-2574
- SILVA F. M. S. (2017). *Avaliação da Produção de Hidrogênio e Metano a partir da Codigestão Anaeróbia de Resíduos*. Tese (Doutorado) - COOPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro. 159p.
- ARAÚJO JR., M. M. (2006). *Reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de água residuária de indústria produtora de lisina*. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 136p.
- BATSTONE, D. J. et al (2002). *Anaerobic Digestion Model N°1 (ADM1)*. Londres: IWA Publishing.

BRASIL (2016). Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. *Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos* - 2016. Brasília: SNSA/MCIDADES.

BULKWSKA, K. *et al.*, 2018. *Kinetic parameters of volatile fatty acids uptake in the ADM1 as key factors for modeling co-digestion of silages with pig manure, thin stillage and glycerine phase*. *Renew Energy* v.126, p.163– 176.

CORREIA G. T. (2014). *Contribuição ao estudo e modelagem matemática de Reator Anaeróbio de Leito Granular Expandido (EGSB) tratando água residuária de suinocultura*. 136 f. Tese (Doutorado) (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal São Carlos. São Carlos – SP.

CHERNICHARO, C.A.L. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Vol. 5. *Reatores anaeróbios*. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2019.

COUTO, P.T.; ENG F.; NAESSENS W.; NOPENS I.; ZAIAT M.; RIBEIRO R. (2019). *Modelling Sugarcane Vinasse Processing in na Acidogenic Reactor to Produce Hydrogen With an ADM1-Based Model*. *Hydrogen Energy*, v. 45, p. 6217-6230.

DANCEY, Christine & REIDY, John. (2006), *Estatística Sem Matemática para Psicologia: Usando SPSS para Windows*. Porto Alegre, Artmed.

DENG Y.Y.; BLOK K.; VAN DER LEUN K. (2012) *Transition to a fully sustainable global energy system*. *Energy Strategy Ver.* v.1, p.109–121.

DOS SANTOS, F.M.S.M. *Células de Combustível: Uma Tecnologia para a Geração Distribuída*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra, p. 11, 2003.

FISGATIVA H. *et al.* (2020) *Comprehensive determination of input state variables dataset required for anaerobic digestion modelling (ADM1) based characterisation of organic substrates*. *Data in brief Ver.* v.29, p.105–212.

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

FURIGO JR, A. et al (2009). *Produção biotecnológica de hidrogênio*. Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

GOIS G. N. S. B. (2017). *Produção de hidrogênio e metano a partir da vinhaça de cana-de-açúcar em reatores anaeróbios de leito fluidizado*. 92 f. Dissertação (Mestrado) (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Maceió – AL.

GUELLOUT Z., CLION V., BENGUERBA Y., DUMAS C., ERNST B (2018). *Study of the dark fermentative hydrogen production using modified ADM1 models*. Biochemical Engineering Journal. v. 132, p. 9-19.

JACOB S. M (2015). *Aplicação do modelo ADM1 na Biodigestão Anaeróbia da Vinhaça para a produção de Hidrogênio Utilizando a Plataforma EMSO*. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas – MG.

KELLNER, Erich; PIRES, Eduardo C. *Lagoas de estabilização: projeto e operação*. 1.ed. Rio de Janeiro – RJ. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1998. 242p.

KUO, Jeff. *Practical design calculations for groundwater and soil remediation*. Boca Raton: CRC Press, 1999. 278p.

LEE, D.H.; BEHERA S.K.; KIM, J.W.; PARK, H.S. (2009) *Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: a lab-scale study*. Waste Manage, v.29, p.876–882.

- LI, Y.; TABASSAUM, S.; ZHANG, Z. (2016). *An advanced anaerobic biofilter with effluente recirculation for phenol removal and methane production in treatment of coal gasification wastewater*. Journal of Environmental Sciences, v. 47, p. 23-33.
- LETTINGA G., HULSHOF POL L. W. & ZEEMAN G. (1996). *Biological Wastewater treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment*. Lecture Notes. Wageningen Agricultural University, ed. January 1996.
- LOGAN, B. E. et al. (2002). Biological Hydrogen Production Measured in Batch Anaerobic Respirometers. Environmental Science and Technology, Kwang-Ju, v. 36, n. 11, p. 2530-2535.
- METCALF L., EDDY H. P. (2015). *Tratamento de efluentes e Recuperação de Recursos*. São Paulo, AMGH, 2015.
- MAZARELI, R. C. S. (2019). *Otimização da Produção de Hidrogênio a Partir de Resíduos de Banana: Avaliação da Diversidade de Bactérias Autóctones e Distribuição Funcional* Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 239p.
- MAO C.; FENG Y.; WANG X.; REN G. (2015) *Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion*. Renew Sustain Energy Rev., v.45, p. 540–555.
- OLIVEIRA NETTO, A. P. (2007). *Reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo, com recirculação da fase líquida, aplicado ao tratamento de esgoto sanitário*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ORTEGA, F. S.; ROCHA, K. M.; ZAIAT, M.; PANDOLFELLI, V. C. *Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via “gel casting” em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias*. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 199-203, 2001.

PATZA, E. (2006). *Aplicação de modelos matemáticos para definição de parâmetros hidráulicos e cinéticos de tanques sépticos*. Dissertação (Mestrado) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

PUNAL A.; TREVISAN M.; ROZZI A.; LEMA J. (2000) *Influence of C:N ratio on the start-up of up-flow anaerobic filter reactors*. Water Res., v.34, p.2614–2619

QUEEN A. S. (2006). *Simulador de Reatores Anaeróbios com base no ADMI*. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Telecomunicações e Controle – Universidade de São Paulo. 100p.

RIBAS M. M. F. (2006). *Tratamento de Vinhaça em reator anaeróbio operando em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas*. 198 f. Tese (Doutorado) (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo, São Carlos– SP.

SALOMON, K. R. (2007). *Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade*. Tese (Doutorado) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá. 247p.

SANT'ANNA JR, G. L. (2013). *Tratamento biológico de efluentes fundamentos e aplicações*, Interciência, Rio de Janeiro, RJ, 2ª Ed.

SILVA, A. C. N. (2016). *Influência da taxa de carregamento orgânico (TCO) na produção de metano em reator anaeróbio de leito fixo tratando esgoto sanitário*. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós graduação em recursos hídricos e saneamento, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas.

TORRES D. G. B. (2014). *Produção de Hidrogênio em Reator Anaeróbio de Leito Fixo e Fluxo Ascendente a partir de Efluente de Fecularia*. 108 f. Tese (Doutorado) (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel – PR.

SOARES M. G. (2015). *Efeito da suplementação de cobalto na biodigestão anaeróbia de vinhaça de cana-de-açúcar em reator termofílico de leito estruturado*. 86 f. Dissertação (Mestrado) (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Alfenas.

Poços de Caldas– MG.

SHIDA, G. M (2008). *Produção de hidrogênio e ácidos orgânicos por fermentação acidogênica em reator anaeróbio de leito fluidificado*. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SPERLING M. V (2018). *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Vol. 2. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG.

TOSCANI, D. C. (2010). *Avaliação e aplicação de simulações matemáticas para definição de regime hidráulico e constantes cinéticas de remoção de matéria orgânica em reatores de tratamento de esgoto sanitário*. Dissertação (Mestrado) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

VARDAR-SCHARA, G.; MAEDA T.; WOOD, T. K (2008). *Metabolically engineered bactéria for producing hydrogen via fermentation*. *Microbial Biotechnology*, Honolulu, v. 1, n.2, p. 107-125.

ZHAO X., LI L., WU D., XIAO T., MA Y., PENG X. (2019). *Modified Anaerobic Digestion Model No. 1 for modeling methane production from food waste in batch and semi-continuous anaerobic digestions*. *Bioresource Technology*, v.271, p. 109-117.

## APÊNDICE

**Tabela A1:** Dados de DQO da operação do reator acidogênico (RALF1) operado por Gois (2017)

<b>Dias de Operação</b>	<b>DQOa</b>	<b>DQOe</b>	<b>pHa</b>	<b>pHe</b>	<b>TDH</b>
73	4041,83	2942,92	4,18	4,42	12
75	4241,26	2975,48	4,11	4,47	12
80	8388,64	4334,87	4,35	4,52	12
87	7244,96	4041,83	4,17	4,53	12
89	7533,93	4119,16	4,14	4,52	12
96	8006,06	3887,17	4,26	4,54	12
122	19647,60	12272,16	4,09	4,50	12
136	7903,11	6904,36	4,23	4,43	6
140	11437,18	9900,63	4,13	4,52	6
143	13076,83	8840,53	4,30	4,51	6
150	17736,76	9475,97	4,36	4,41	6
154	22184,87	14065,30	4,34	4,59	6
209	28271,80	20646,46	4,09	4,45	4
217	30813,58	23188,24	4,10	4,50	4
220	44087,32	22905,82	4,11	4,53	4

**Tabela A2:** Dados de DQO da operação do reator metanogênico (RALF2) operado por Gois (2017)

<b>Dias de Operação</b>	<b>DQOa</b>	<b>DQOe</b>	<b>TDH</b>
59	12512,76	7288,49	16
77	9286,01	7518,98	16
80	23883,23	16738,28	16
91	13204,21	7595,80	16
94	33015,59	17957,40	16
98	32411,09	25803,92	16
105	18582,14	11053,04	12
112	13665,18	9670,15	12
122	14116,02	8277,13	12
136	7672,63	5214,15	12
143	9687,79	6439,96	12
150	7852,06	5310,28	12
154	13147,43	9122,95	12
157	14277,11	10746,86	12
165	14630,14	9193,55	16
175	12653,20	9687,79	16



<b>188</b>	12738,70	9632,08	16
<b>206</b>	19234,36	14150,80	16
<b>217</b>	18528,31	13727,17	16
<b>220</b>	32225,68	22905,82	16

**Tabela A3:** Dados dos metabólitos da operação do reator acidogênico (RALF1) operado por Gois (2017), para TDH de 4 horas.

<b>Carboidratos afluente (mg/l)</b>	<b>tdh</b>	<b>Concentração efluente Ac butírico (mg/l)</b>	<b>Concentração efluente Ac propiônico (mg/l)</b>	<b>Concentração efluente Ac acético (mg/l)</b>
<b>4648,27</b>	4,00	3619,29	1367,42	323,15
<b>4758,16</b>	4,00	1542,59	735,74	86,49
<b>5747,18</b>	4,00	3196,60	1189,58	261,81
<b>4786,65</b>	4,00	3190,65	1005,96	595,90

**Tabela A4:** Dados dos metabólitos da operação do reator acidogênico (RALF1) operado por Gois (2017), para TDH de 6 horas.

<b>Carboidratos afluente (mg/l)</b>	<b>tdh</b>	<b>Concentração efluente Ac butírico (mg/l)</b>	<b>Concentração efluente Ac propiônico (mg/l)</b>	<b>Concentração efluente Ac acético (mg/l)</b>
<b>5401,23</b>	6,00	8314,07	3268,46	2795,20
<b>5000,19</b>	6,00	1160,95	350,62	393,57
<b>6019,87</b>	6,00	4188,79	1769,09	2168,29
<b>5629,15</b>	6,00	2024,92	1101,88	1686,25

**Tabela A5:** Dados dos metabólitos da operação do reator acidogênico (RALF1) operado por Gois (2017), para TDH de 12 horas.

<b>Carboidratos afluente (mg/l)</b>	<b>tdh</b>	<b>Concentração efluente Ac butírico (mg/l)</b>	<b>Concentração efluente Ac propiônico (mg/l)</b>	<b>Concentração efluente Ac acético (mg/l)</b>
<b>8388,64</b>	12,00	3921,90	2143,88	2873,94
<b>7244,96</b>	12,00	2027,84	1324,72	2766,65
<b>7533,93</b>	12,00	3297,49	1189,98	402,79
<b>8710,18</b>	12,00	5052,40	1576,99	1325,31

