

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



LOURENÇO TIBÚRCIO NETO

Produção de metano a partir da codigestão anaeróbia de vinhaça e melão

Maceió

2022

LOURENÇO TIBÚRCIO NETO

Produção de metano a partir da codigestão anaeróbia de vinhaça e melão

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. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim

Maceió

2022

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

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

T554p Tibúrcio Neto, Lourenço.
Produção de metano a partir da codigestão anaeróbia de vinhaça e melaço /
Lourenço Tibúrcio Neto. – 2022.
56 f. : il. color.

Orientador: Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim.
Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade
Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 48-54.

Apêndices: f. 55-56.

1. Codigestão anaeróbia. 2. Metano. 3. Vinhaça. 4. Melaço. I. Título.

CDU: 620.91

RESUMO

Este estudo teve como objetivo determinar a produção de metano a partir da codigestão da vinhaça e melaço, utilizando biodigestor em batelada e lodo de reator UASB de uma estação de tratamento de esgoto doméstico, como inóculo. No experimento realizado foram variados três fatores, sendo eles a proporção dos substratos vinhaça/melaço (25/75, 50/50 e 75/25 – v/v), a DQO (3000, 6000 e 9000 mg/L) dos substratos e a adição de alcalinizante (0,50, 1,00 e 1,50 g/gDQO). Foram utilizados reatores de 310 mL de volume total e 150 mL de volume reacional. Os reatores foram mantidos em temperatura mesofílica (35 °C) e sob agitação constante de 120 rpm. Os rendimentos de produção de metano variaram entre 33,75 e 297,85 mLCH₄/gSV e a remoção de DQO variou entre 2,92 e 58,41%. As maiores produções de metano ocorreram nos reatores que possuíam menos alcalinizante, o que pode indicar que o aumento da concentração de bicarbonato de sódio poderia ocasionar a inibição da produção de metano. Além disso, as análises estatísticas indicaram que o alcalinizante foi o parâmetro que mais interferiu no desempenho do processo. Assim, a codigestão com vinhaça e melaço apresentou-se favorável à produção de metano, indicando o potencial desse processo para aproveitamento dos subprodutos da indústria sucroalcooleira e sua valorização como recurso energético.

Palavras-chaves: codigestão anaeróbia, metano, vinhaça, melaço

ABSTRACT

This study aimed to determine the methane production from the co-digestion of vinasse and molasses, using batch biodigester and UASB reactor sludge from a domestic sewage treatment plant as inoculum. Three factors were varied: the proportion of vinasse/molasses substrates (25/75, 50/50 and 75/25 – v/v), the COD (3000, 6000 and 9000 mg/L) and the addition of alkalizing agent (0.50, 1.00 and 1.50 g/gCOD). Reactors with 310 mL of total volume and 150 mL of reaction volume were used. The reactors were kept at mesophilic temperature (35 °C) and under constant stirring at 120 rpm. Methane production yields ranged from 33.75 to 297.85 mLCH₄/gSV and COD removal ranged from 2.92 to 58.41%. The highest methane productions occurred in the reactors that had less alkalizing agent, which may indicate that the increase in the concentration of sodium bicarbonate could cause an inhibition in the production of methane. In addition, the statistical analyzes indicated that the alkalizing was the parameter that most interfered in the performance of the process. Thus, co-digestion with vinasse and molasses was favorable to produce methane, indicating the potential of this process to use the by-products of the sugar and ethanol industry and its valorization as an energy resource.

Keywords: anaerobic co-digestion, methane, vinasse, molasses

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à meus familiares, pois sem eles não estaria aqui hoje, em particular a minha noiva Valeska que esteve comigo durante os momentos mais difíceis, minha mãe Verônica por todo o amor e carinho que foi me dado, ao meu pai Paulo por todo o apoio que sempre me forneceu, às minha irmãs Gabrielle e Isabelle pelo exemplo que me deram para eu seguir, à minha sobrinha Maria Verônica a qual considero como uma irmã mais nova, ao meu cunhado Mazio o qual o tenho como um irmão, às minhas avó Maria Nazaré e tia-avó Nailde, que desde o momento que eu nasci até hoje cuidam de mim, saibam que amo cada um de vocês incondicionalmente.

Queria agradecer aos amigos que fiz durante o mestrado em especial, Diego, Davi, Rafael e William, que foram as pessoas que estiveram comigo durante o decorrer do mestrado, realizando as atividades e trabalhos propostos e estudando para as provas, obrigado por todo companheirismo e amizade.

As pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização do trabalho, sendo elas Taciana, Nadjane, Hamynne e Georgia, sem elas não teria sido possível a conclusão deste trabalho.

Aos professores que tive ao decorrer do mestrado, por todo o conhecimento, caráter e ética passados, em particular gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim pelo conhecimento, orientação, paciência e confiança fornecidos, durante toda a duração do mestrado.

E por fim a Capes pela bolsa fornecida.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processos da digestão anaeróbia e rotas metabólicas.	14
Figura 2 - Etapas do procedimento experimental.	26
Figura 3 - Produção acumulada de metano nos reatores (mLCH ₄ /gSV x dias).	38
Figura 4 - Produção acumulada de metano nos reatores (mLCH ₄ x dias).	41
Figura 5 - Gráficos de contorno e superfície de resposta (mLCH ₄ /gSV x DQO; V/M). ...	44
Figura 6 - Gráficos de contorno e superfície de resposta (mLCH ₄ /gSV x NaHCO ₃ ; V/M).	44
Figura 7 - Gráficos de contorno e superfície de resposta (mLCH ₄ /gSV x NaHCO ₃ ; DQO).	45
Figura 8 - Gráficos de efeitos principais para produção de metano.	45
Figura 9 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições experimentais de outros estudos para a produção de metano.....	21
Tabela 2 - Frequência e análises que foram realizadas no estudo.	27
Tabela 3 - Matriz experimental do tipo Box-Behnken.	28
Tabela 4 - Níveis e fatores utilizados no experimento.	28
Tabela 5 - Matriz completa do experimento.....	29
Tabela 6 - Volume de substrato, inóculo e massa de bicarbonato de sódio utilizados em cada reator.....	30
Tabela 7 - Parâmetros analisados nos substratos e inóculo.	34
Tabela 8 - pH final dos reatores.....	35
Tabela 9 - Remoção de sólidos nos reatores.....	36
Tabela 10 - Remoção de DQO nos reatores.	37
Tabela 11 - Produção acumulada de metano nos reatores.....	39
Tabela 12 - Maiores e menores produções acumuladas de metano.....	40
Tabela 13 - Produção acumulada, período de produção máxima, velocidade máxima, média dos sólidos voláteis totais iniciais e finais, atividade metanogênica específica. .	42
Tabela 14 - Efeitos estimados de cada fator para a produção de metano.....	55
Tabela 15 - Tabela ANOVA do experimento.....	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS E METAS.....	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Digestão anaeróbia	14
3.2 Fatores que interferem na digestão anaeróbia	16
3.2.1 Temperatura.....	16
3.2.2 pH	17
3.3 Vinhaça.....	18
3.4 Melaço	19
3.5 Codigestão	20
4. METODOLOGIA.....	26
4.1 Procedimento experimental	26
4.1.1 Substratos e Inóculo	26
4.1.2 Caracterização dos substratos e inóculo	27
4.2 Planejamento experimental.....	27
4.3 Montagem dos reatores.....	29
4.4 Monitoramento dos reatores	31
4.5 Análises Finais.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Caracterização dos substratos.....	34
5.2 Análise dos reatores.....	34
5.2.1 pH	34
5.2.2 Sólidos	35

5.2.3 Demanda química de oxigênio (DQO).....	36
5.3 Produção de biogás.....	37
5.4 Análise estatística	43
5. CONCLUSÃO.....	46
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	47
REFERÊNCIAS	48
APÊNDICES	55

1. INTRODUÇÃO

A energia desempenha um papel central e ocupa uma posição estratégica nos setores social, econômico, cultural e político, fazendo mover a roda da civilização, apoiando todas as necessidades da sociedade. Ela pode ser utilizada para atividades relacionadas à geração de eletricidade, refrigeração e aquecimento, atendendo diversas necessidades domésticas, industriais e comerciais (PARK, 2017). Entretanto, a demanda crescente da população por fornecimento de energia é acompanhada por uma oferta limitada de recursos energéticos não renováveis, os quais têm sido extensivamente explorados ao longo das décadas (ERDIWANSYAH *et al.*, 2019).

Atualmente a matriz elétrica mundial é composta principalmente pelo carvão mineral, gás natural e derivados do petróleo, correspondendo a aproximadamente 73% da oferta de eletricidade (IEA, 2021). Diferente de outros países, a matriz brasileira é formada majoritariamente por fontes renováveis, responsáveis por 83% da produção elétrica do país, dos quais 65% provêm de usinas hidrelétricas (BEN, 2021).

Apesar da energia hidráulica ser renovável, a falta de chuvas e a diminuição nos níveis dos reservatórios de água pode prejudicar sua disponibilidade. As consequências negativas dos períodos de estiagem são geralmente observadas com mais ênfase nas regiões sul e sudeste, onde se concentram as maiores usinas hidrelétricas do país, como a usina de Itaipu localizada na bacia do rio Paraná, responsável por aproximadamente 10% da produção elétrica brasileira (BEN, 2021).

Deste modo, a diversificação e a introdução de diferentes e novas tecnologias são necessárias para garantir a segurança da matriz energética nacional, evitando racionamentos de energia como o ocorrido no início dos anos 2000. Mais recentemente, houve um aumento de preços na geração de energia em 2021, resultado da baixa produção das hidrelétricas por falta de chuvas, o que ocasionou o acionamento de usinas termelétricas que possuem um dos custos mais caros de produção de energia. Por esses motivos, fontes renováveis como os biocombustíveis ganham cada vez mais importância na busca de recursos energéticos sustentáveis.

Uma das alternativas para a substituição ou complementação da utilização de combustíveis fósseis é a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar, sendo responsável por

aproximadamente 40% da produção mundial. A safra de 2020-2021 produziu 657,43 milhões de toneladas da planta, gerando 41,50 milhões de toneladas de açúcar e 32,50 bilhões de litros de álcool. O setor sucroalcooleiro brasileiro tem se destacado nos últimos anos ao promover o desenvolvimento tecnológico, buscando aprimorar e modernizar os processos industriais, o que acarreta um crescimento para o setor. Esse progresso tem como resultados uma melhora na eficiência energética e na reutilização de subprodutos da indústria canavieira (DEL NERY *et al.*, 2018; UNICA, 2022).

Em geral, aproximadamente 40% do conteúdo da cana é convertido em álcool e 31% em subprodutos como o bagaço e vinhaça. O bagaço é amplamente utilizado para cogeração de energia elétrica nas usinas, sendo responsável por aproximadamente 9% da produção nacional de energia elétrica (BEN, 2021). Entretanto, o potencial energético da vinhaça geralmente não é explorado dentro do escopo industrial, pois, ela é utilizada como fertilizante nas plantações (DEL NERY *et al.*, 2018).

A vinhaça é gerada no processo de destilação do álcool em proporção aproximada de 10 a 18 litros do efluente para cada litro de etanol produzido. Com altas concentrações de matéria orgânica e sais nutritivos, a vinhaça aplicada nos solos pode agir como um poluente ao entrar em contato com águas superficiais ou subterrâneas. Por isso, é importante que ocorra o tratamento da mesma, por exemplo, por meio de processos biológicos como a digestão anaeróbia (VAN HAANDEL, 2005).

Segundo Moraes *et al.* (2014), a conversão de matéria orgânica através do processo biológico anaeróbio mostra-se uma opção adequada para a diminuição da carga orgânica da vinhaça, bem como para aproveitamento do seu potencial energético. A digestão anaeróbia é vantajosa por minimizar a carga poluente da vinhaça e por produzir biogás, mantendo as características fertilizantes desse material. O desenvolvimento de tecnologias para geração e utilização do biogás tem sido cada vez mais importante para o avanço tecnológico e ambiental na área de produção de bioenergia.

Normalmente, utiliza-se apenas um tipo de substrato em processos de digestão anaeróbia, porém, estudos apontam que o processo de codigestão, no qual são utilizados mais de um tipo de substrato, pode resultar em uma maior produção de biogás e no aumento de sua viabilidade econômica (SIDDIQUE; WAHID, 2018).

Nesse contexto, uma alternativa viável para a codigestão anaeróbia da vinhaça é a adição de melaço, material rico em açúcares, composto por aproximadamente 55% de sacarose. O

melaço é um subproduto gerado na cadeia de produção do açúcar e etanol e, assim como a vinhaça, não possui um valor agregado tão alto (normalmente é utilizado para alimentação animal), tornando-o um potencial insumo para utilização na codigestão anaeróbia (ALBANEZ *et al.*, 2016).

Sendo assim, o presente trabalho consistiu na análise da codigestão anaeróbia da vinhaça e do melaço observando-se a influência da proporção dos substratos utilizados, a variação de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e a adição de alcalinizante na produção de biogás. Esse estudo é importante, pois, os processos anaeróbios são naturalmente complexos, com vários fatores podendo inibir ação dos microrganismos responsáveis pela conversão da matéria orgânica em biocombustível. Deste modo, a investigação dos parâmetros que afetam o desempenho do processo anaeróbio se faz necessária para a melhoria contínua das tecnologias voltadas à geração sustentável de bioenergia.

2 OBJETIVOS E METAS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial de produção de metano durante a codigestão anaeróbia de diferentes proporções de vinhaça e melaço, com diferentes DQO e quantidade de alcalinizante.

2.2 Objetivos Específicos

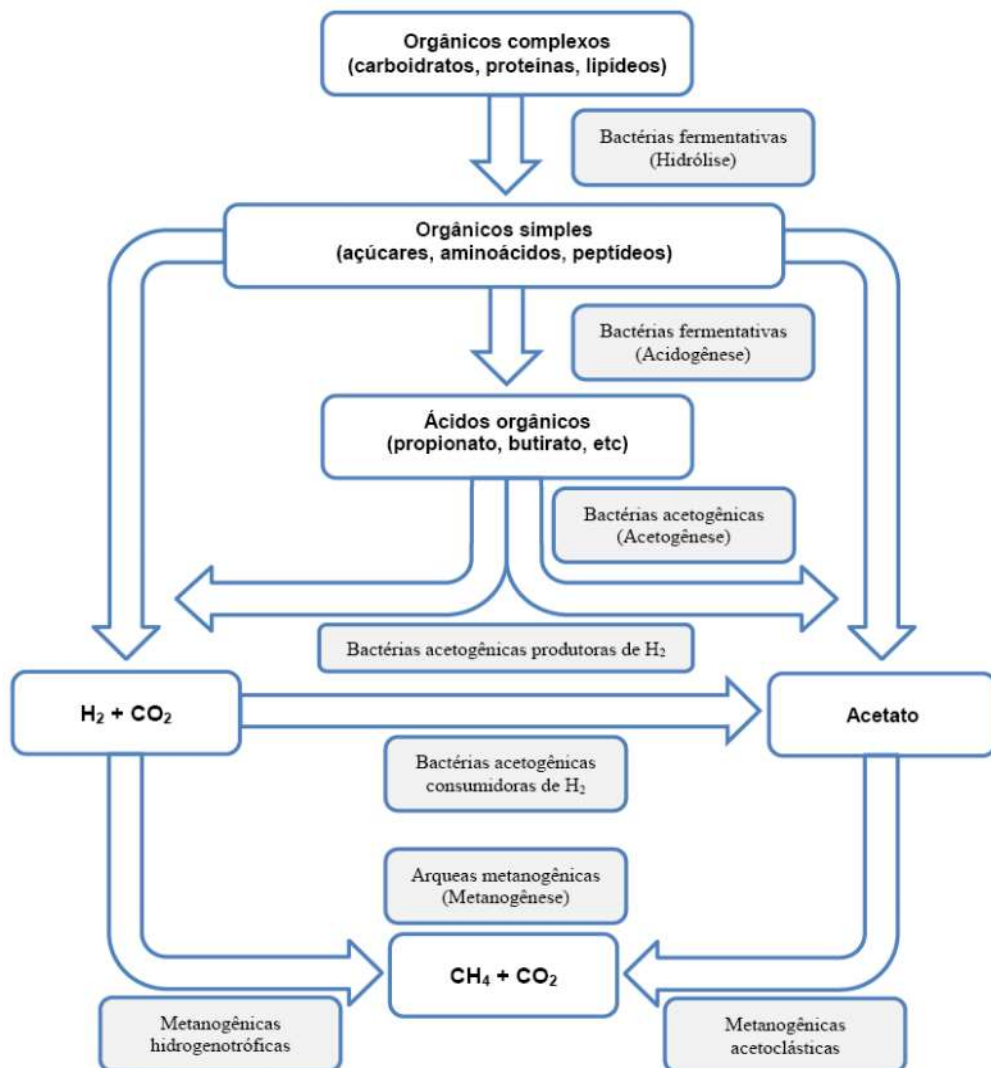
- Observar a viabilidade da utilização de dois substratos: vinhaça e melaço, para a produção de metano através de ensaios em batelada utilizando lodo de um reator UASB como inóculo;
- Analisar o efeito da variação da proporção entre vinhaça e melaço para produção de biogás;
- Verificar o efeito da adição do alcalinizante e da variação da DQO na produção de biogás.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo em que a matéria orgânica é convertida em biogás. Ocorrendo em ambientes estritamente anaeróbios, esse é um sistema ecológico cuidadosamente balanceado, onde acontecem processos metabólicos extremamente complexos que envolvem no mínimo três grupos de microrganismos: bactérias fermentativas (acidogênicas), bactérias sintróficas (acetogênicas) e microrganismos metanogênicos (CHERNICHARO, 2016). O processo pode ser dividido em quatro fases distintas, sendo elas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, conforme Figura 1:

Figura 1 - Processos da digestão anaeróbia e rotas metabólicas.



Fonte: Chernicharo, 2016

A etapa da hidrólise é responsável pela degradação da matéria orgânica mais complexa, de alta massa molecular como os polissacarídeos, lipídios e proteínas, em substâncias orgânicas mais simples e solúveis denominados monômeros. Se a matéria orgânica presente no processo for de grande complexidade e de difícil degradação, a hidrólise terá grande importância no processo de digestão anaeróbia, podendo ser considerada como o fator limitante da velocidade da digestão. O tempo de duração desta etapa pode variar muito, dependendo da composição do substrato, indo de algumas horas para carboidratos a alguns dias para lipídios e proteínas (KUNZ *et al.*, 2019).

Na etapa da acidogênese, os produtos solúveis produzidos a partir da hidrólise da matéria orgânica complexa são metabolizados dentro das células através da fermentação. Com essa fermentação são gerados compostos mais simples, a exemplo de ácidos orgânicos, onde é importante serem destacados o acético, propiônico e butírico, álcoois como o etanol, cetonas, hidrogênio e dióxido de carbono. Este processo é realizado por um imenso número de bactérias fermentativas com destaque para os seguintes gêneros: Clostridium, Bactroides, Ruminococcus, Butyribacterium, Propionibacterium, Eubacterium, Lactobacillus, Streptococcus, Pseudomonas, Desulfobacter, Micrococcus, Bacillus e Escherichia (CHERNICHARO, 2016).

A terceira etapa do processo de digestão anaeróbia é denominada de acetogênese e é considerada crítica para o processo. Ela é realizada por bactérias denominadas acetogênicas, responsáveis por consumir os ácidos de cadeia longa que foram produzidos na etapa da acidogênese e transformá-los em ácidos com apenas um ou dois átomos de carbono, como o fórmico e o acético (ou acetato). Aproximadamente 70% da matéria orgânica presente no processo é convertida para acetato. Os gêneros conhecidos de bactérias acetogênicas encontradas em digestores anaeróbios são Syntrophobacter e Syntrophomonas (KUNZ *et al.*, 2019).

A última etapa do processo da digestão anaeróbia é denominada de metanogênese, onde os compostos orgânicos são transformados em dióxido de carbono e metano através da ação dos microrganismos denominados Archaea, que se diferenciam das bactérias comuns. As Arqueas metanogênicas são divididas em dois principais grupos: acetoclásticas e hidrogenotróficas (CHERNICHARO, 2016).

- Metanogênicas acetoclásticas: Utilizam o acetato como fonte de energia e de carbono, produzindo metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂)

- Metanogênicas hidrogenotróficas: Usam o hidrogênio como fonte de energia e o gás carbônico como fonte de carbono, assim produzindo o metano (CH₄).

3.2 Fatores que interferem na digestão anaeróbia

A produção de biogás por digestão anaeróbia, a partir de resíduos orgânicos biodegradáveis, é cada vez mais vista como uma fonte de energia renovável viável. No entanto, vários fatores podem interferir no desempenho do sistema, tais como a composição dos resíduos orgânicos, o tamanho das partículas, a taxa de carregamento orgânico (TCO), o tempo de retenção dos sólidos, a concentração de compostos digeridos e tóxicos do substrato, a presença de ácidos graxos voláteis e de amônia. As condições de operação, como pH, temperatura e agitação dos reatores anaeróbios estão entre os principais fatores que afetam a produção de biogás (LASKRI; HAMDAOUI; NEDJAH, 2015).

3.2.1 Temperatura

Dos fatores que afetam o crescimento microbiano, a temperatura é um dos que mais se destaca, pois, os microrganismos não possuem nenhum meio para controlar sua temperatura interna, sendo essa determinada pelo meio que se encontra. Três faixas de temperatura são associadas ao crescimento microbiano nos processos biológicos (BATSTONE *et al.*, 2002).

- Faixa psicrófila: entre 4 e 15 °C
- Faixa mesófila: entre 20 e 40 °C
- Faixa termófila: entre 45 e 70 °C

De acordo com Oliveira (2018), sistemas termofílicos tendem a suportar cargas orgânicas mais elevadas quando comparados a sistemas mesofílicos. Isso se deve à maior velocidade de consumo do substrato que os organismos termofílicos possuem, com isso é possível um crescimento mais acelerado dos microrganismos. A maior velocidade de conversão da matéria orgânica permite a aplicação de menores tempos de detenção hidráulica (TDH). Nos estudos realizados por Deepanraj, Sivasubramanian e Jayaraj (2015) e Kiani, Parsaee e Mahdavidar (2021), as melhores produções de biogás foram atingidas na fase termofílica. Isso se deve, entre outros fatores, à menor retenção de gás dissolvido na fase líquida dos reatores, visto que a solubilidade dos compostos gasosos diminui com o aumento da temperatura.

Entretanto, devido às condições climáticas encontradas no Brasil, as estações de tratamento de águas residuárias são operadas em condições mesofílicas. No estudo realizado por Ramaraj e Unpaprom (2016) foi verificado que a faixa mesofílica apresentou um maior aumento na produção de biogás quando comparado à faixa termofílica. Outros pesquisadores relataram que a concentração de amônia livre (inibidor) aumentou com o aumento da temperatura, levando à diminuição do rendimento do biogás (HILL; TAYLOR; GRIFT, 2001).

Ao realizar a digestão anaeróbia da vinhaça usando reatores metanogênicos de duas fases, Ramos *et al.* (2021) observaram que a operação em único estágio para temperaturas termofílicas e mesofílicas apresentaram resultado similar quanto à produção de metano. Entretanto, a inserção de um reator de segundo estágio em temperatura mesofílica foi indicado como a melhor opção devido à sua flexibilidade, robustez e estabilidade na produção de biogás, mesmo em situações de sobrecarga orgânica e acúmulo de componentes tóxicos.

Apesar de as condições termofílicas poderem aumentar a produção de metano por favorecer as condições cinéticas, essa faixa pode estar associada à seleção de microrganismos específicos, diminuindo a diversidade e as interações entre os diferentes componentes da microbiota. Já as condições mesofílicas são mais resistentes a distúrbios e falhas quando ocorre sobrecarga orgânica e acúmulo de ácidos graxos voláteis, o que pode ser uma vantagem em sistemas de tratamento de resíduos complexos (RAMOS *et al.*, 2021).

3.2.2 pH

O pH tem papel fundamental na produção do biogás, podendo ser um dos fatores que inibem o processo. Para Lay, Lee e Noike (1999), um pH abaixo de 4,5 é desfavorável para produção de metano pois inibe a atividade de algumas enzimas. Entretanto estudos mostram que um valor de pH neutro, ou seja, próximo de 7 tendem a aumentar a produção de metano (RINCON-PEREZ *et al.*, 2021).

No estudo feito por Zhang *et al.* (2019), o pH inicial foi corrigido para 7,5, o que contribuiu para um melhor desempenho na produção de metano devido ao aumento na capacidade de tamponamento, evitando um possível acúmulo de ácidos orgânicos voláteis que poderiam inibir a metanogênese. Se o pH inicial não for corrigido, existe o risco de o reator acidificar, acarretando num acúmulo de ácidos orgânicos voláteis, diminuindo o pH do reator e causando uma inibição na produção de metano (MONTANES; PÉREZ; SOLERA, 2014).

3.3 Vinhaça

A vinhaça é o subproduto gerado na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar com maior potencial poluidor devido principalmente a dois fatores: seu alto volume de produção e sua composição química, com carga orgânica variando entre 27,5 a 299,25 kg de DQO/m³ e pH entre 3,25 a 4,97, aproximadamente (PARSAEE; KIANI; KARIMI, 2019).

O pH depende das condições de cultivo da cana e do seu processamento. A contaminação por bactérias produtoras de ácidos durante o processo de fermentação também pode ser responsável pela diminuição do pH da vinhaça. Ela possui entre 93-97% de água, 5% de matéria orgânica (açúcares e carboidratos), e 2% de sólidos inorgânicos insolúveis. Cerca de 75% dos sólidos presentes na vinhaça são matéria orgânica (PARSAEE; KIANI; KARIMI, 2019).

O Brasil é o quarto país que mais utiliza fertilizantes no mundo e o maior importador. Estimativas apontam que em 2025 o país importará 33,1 milhões de toneladas de fertilizantes, o que irá representar 76% da demanda total do país (SIMÕES; FILHO; PALEKAR, 2018). O maior exportador de fertilizantes para o Brasil é a Rússia, que correspondeu a 23% das importações em 2021, porém, devido as sanções econômicas impostas à Rússia devido a invasão da Ucrânia, é muito provável que esses valores de importações caiam.

Usualmente a vinhaça é utilizada como fertilizante na própria plantação de cana-de-açúcar, visto que a utilização de 150 m³/ha de vinhaça equivale a 61 kg/ha de nitrogênio, 40 kg/ha de fósforo, 343 kg/ha de potássio, 108 kg/ha de cálcio e 80 kg/ha de enxofre (SALOMON *et al.*, 2011).

Porém a utilização da vinhaça como fertilizante diretamente no solo, sem nenhum tipo de tratamento causa uma série de problemas ao meio ambiente. Entre eles, podem ser citados a acidificação do solo, a contaminação de lençóis freáticos e a eutrofização de corpos de água devido à grande carga orgânica que ela possui. Em contrapartida, uma solução para este problema seria o tratamento da vinhaça através da digestão anaeróbia, que além de diminuir o seu potencial poluidor ainda geraria energia na forma de biogás (PARSAEE; KIANI; KARIMI, 2019).

Ao comparar a produção de biogás entre vinhaça, esgoto doméstico e glicerina da produção de biodiesel, o estudo de Fernandes *et al.* (2010) obteve os melhores resultados usando a vinhaça como substrato. Outros estudos também demonstram o potencial para geração

de energia da vinhaça (GONZÁLEZ; REYES; ROMERO, 2017; JUNIOR; DUDA; OLIVEIRA, 2019; BORGES *et al.*, 2021).

Na pesquisa de Del Nery *et al.* (2018), os pesquisadores demonstram que se 1,82 milhões de metros cúbicos de vinhaça fossem utilizados para a produção de metano, a energia elétrica gerada seria suficiente para o abastecimento de 31.500 casas durante o período de safra. Levando em consideração que na safra de 2020-2021 foram produzidos aproximadamente 455 milhões de metros cúbicos de vinhaça, se toda ela fosse utilizada no processo de digestão anaeróbia, seguindo os parâmetros estabelecidos nesse estudo, o metano gerado seria suficiente para abastecer 7,8 milhões de residências com energia elétrica durante o período de safra.

Albanez *et al.* (2016) demonstraram que, pelo balanço energético das usinas de açúcar e álcool, 93% de toda a energia contida na cana-de-açúcar é utilizada (sob a forma de açúcar, etanol e bagaço), e indicou que esta energia poderia ser otimizada através do tratamento biológico anaeróbio da vinhaça para a produção de biogás, aumentando a recuperação de energia para 96 % da energia total contida na cana-de-açúcar.

3.4 Melaço

O melaço é um subproduto da produção de açúcar amplamente utilizado na produção de álcool. A produção de 4 toneladas de açúcar produz 1 tonelada de melaço, e 1 tonelada de melaço produz 0,2 toneladas de etanol. Porém, para cada tonelada de etanol produzido são geradas cerca de 20 toneladas de resíduos líquidos. Essa emissão significativa de efluentes pode causar danos catastróficos ao meio ambiente, incluindo a eutrofização de rios e contaminação de lençóis freáticos, caso não ocorra o tratamento adequado (MENG *et al.*, 2017).

O melaço possui uma elevada carga orgânica, alcançando até 1.300 g de DQO/L. Seu elevado conteúdo de carbono o torna um substrato interessante para a produção de energia renovável por meio da digestão anaeróbia. Entretanto, essa alta concentração de carga orgânica pode causar a inibição do processo de digestão anaeróbia, pois acaba intoxicando os microrganismos, prejudicando assim o desenvolvimento dos mesmos (VRIEZE *et al.*, 2015).

O melaço possui pH aproximado de 4 a 5, o que favorece a produção de hidrogênio durante o processo de digestão anaeróbia, em detrimento do crescimento das Arqueas metanogênicas. Uma das soluções para esse problema é a utilização de alcalinizantes para evitar que o pH decaia ainda mais durante o processo de digestão anaeróbia (MENG *et al.*, 2017).

3.5 Codigestão

Uma estratégia promissora que vem sendo adotada para melhorar a produção de biogás é a adição de um cossubstrato na digestão anaeróbia (XIA *et al.*, 2012). A adição de outro substrato pode melhorar o balanço de nutrientes, a sinergia entre os microrganismos, o aumento e a diluição de compostos tóxicos e a degradação de matéria orgânica (MIROŃCZUK *et al.*, 2015).

Um cossubstrato atraente para a vinhaça é o melão, pois, ambos fazem parte da mesma cadeia de produção. Além disso, o melão é rico em nutrientes e especialmente em carboidratos, com destaque para a sacarose, o que gera uma complementação na oferta de nutrientes no meio reacional. Além disso a adição de um outro substrato ao melão faria com que ele fosse diluído, diminuindo sua carga orgânica e evitando a intoxicação dos microrganismos (BOUALLAGUI *et al.*, 2009).

Como a vinhaça deixa de ser produzida no período entressafras, se ela não for substituída por algum outro substrato, a refinaria de biogás irá ficar ociosa durante esse período. A solução para esse problema seria a substituição da vinhaça pelo melão nos reatores durante esse período, como proposto por Barbosa *et al.* (2022).

A Tabela 1 compara diversos estudos que visaram avaliar produção de biogás.

Tabela 1 - Condições experimentais de outros estudos para a produção de metano.

Referência	Reator	Substrato	Remoção de DQO (%)	Produção de metano
VRIEZE <i>et al.</i> , 2015	CSTR V: 1 L	Melaço, Resíduo de cozinha	78,45	275 mLCH ₄ /g _{SV}
GONZÁLEZ; REYES; ROMERO, 2017	CSTR V: 500 mL	Vinhaça, Torta de filtro	-	246 NmLCH ₄ /gDQOd
DEL NERY <i>et al.</i> , 2018	UASB V: 120 L	Vinhaça	90,5	9,61 LCH ₄ /Ld
JUNIOR; DUDA; OLIVEIRA, 2019	UASB V: 13,7 L; 10,6 L	Melaço Vinhaça	80,0	230 NmLCH ₄ /gDQO
BORGES <i>et al.</i> , 2021	Batelada V: 1 L	Vinhaça Glicerol	97,0	352 NmLCH ₄ /gDQO
VALENÇA <i>et al.</i> , 2021	Batelada V: 250 mL	Resíduo alimentar	-	214 NmLCH ₄ /gSV
BARBOSA <i>et al.</i> , 2022	UASB V: 120 L	Vinhaça Melaço	84,50	10,42 LCH ₄ /Ld

Fonte: Autor, 2022

Vrieze *et al.* (2015) avaliaram a codigestão do melaço com o lodo de reator de lodo ativado e de resíduo de cozinha com o lodo. Foram utilizados reatores do tipo *continuously stirred tank reactors* (CSTR), com volume total de 1 L e volume útil de 0,8 L. O experimento foi operado durante 105 dias, em condições mesofílicas (34° C). Foram utilizados lodos não esterilizados e esterilizados na autoclave a 121° C por 30 minutos, já que os autores também avaliaram esse fator para a produção de metano.

A partida dos reatores teve duração de 28 dias, com a carga orgânica aplicada aumentada gradualmente e o tempo de detenção hidráulica reduzido de 80 para 20 dias. As proporções de substratos em v/v que foram utilizadas para a codigestão foram as seguintes: 85/15 de lodo e resíduo de cozinha respectivamente e 90/10 de lodo e melaço respectivamente. A codigestão anaeróbia se mostrou estável para ambos os substratos, sendo que a produção de metano e remoção de DQO para a codigestão de lodo-melaço e lodo-resíduo de cozinha atingiram respectivamente, 275 mLCH₄/g de sólidos voláteis (SV); 77,6% e 262,4 mLCH₄/g_{SV}; 78,4%. Os

autores relacionaram essa boa interação entre os substratos a alta oferta de nutrientes proporcionada pelo lodo.

González, Reyes e Romero (2017) estudaram a codigestão da vinhaça e da torta de filtro da cana-de-açúcar para a produção metano. Foram utilizados reatores CSTR com volume de 500 mL. O inóculo utilizado nos reatores foi lodo de uma estação de tratamento de esterco suíno e bovino. Em cada reator foi adicionado 250 g de inóculo e uma quantidade de substrato suficiente para manter a relação substrato/inóculo em 0,5 gDQO/gSV. A temperatura dos reatores foi mantida em 37,5 °C, e com agitação manual realizada todos os dias.

Nos reatores foram utilizadas as seguintes proporções de vinhaça (V) e torta de filtro (T): V_{100}/T_0 , V_{75}/T_{25} , V_{50}/T_{50} , V_{25}/T_{75} e V_0/T_{100} . Os valores máximos de produção de metano foram encontrados entre os reatores V_{75}/T_{25} e V_{50}/T_{50} , com um valor médio de 246 NmLCH₄/gDQO_{aplicada}. A taxa de produção de metano para a vinhaça e a maioria de suas misturas foi significativamente mais elevada em comparação a obtida com a torta de filtro. A maior taxa de produção foi de 69,6 NmLCH₄/gDQO_{alim}d, obtida no reator V_{75}/T_{25} . Quando comparada a monodigestão da vinhaça e da torta de filtro, a codigestão teve um aumento na produção de metano de 13 e 64%, respectivamente.

Del Nery *et al.* (2018) avaliaram as taxas hidráulicas e orgânicas aplicadas a um reator UASB em escala piloto para a degradação da vinhaça proveniente da indústria de cana-de-açúcar e geração de biogás. Os autores utilizaram um reator do tipo UASB com volume total de 120 L e reacional de 60 L. O reator possuía sistema de separação gás-sólido e de recirculação do efluente, a qual foi utilizada no experimento a uma taxa de 1:3. O reator foi operado em temperatura ambiente (22 °C) e foi utilizado bicarbonato de sódio como alcalinizante na proporção de 0,3 g/gDQO.

Para a partida do reator foi adicionado 60 L de lodo, proveniente de um reator UASB instalado em um matadouro de aves. A operação do reator durou 700 dias. A carga orgânica aplicada e o tempo de detenção hidráulica variaram entre 0,5 a 39 kgDQO/m³d e 33,33 a 0,86 dias, respectivamente. As remoções de DQO bruta e solúvel atingiram respectivamente 87,5 e 90,5%, respectivamente. A média de metano presente no biogás foi de 68,8% e a maior produção ocorreu na carga aplicada de 32,27 kgDQO/m³d, onde foi produzido 9,611 LCH₄/Ld, correspondendo a 83,9% da produção teórica. Com esses resultados foi demonstrado que é possível processar vinhaça em metano, mesmo com altas cargas orgânicas, e que a vinhaça tem bastante potencial para a produção de energia através do biogás.

Junior, Duda e Oliveira (2019) avaliaram a produção de metano a partir da digestão de vinhaça e melaço em reatores de duas fases. Foram utilizados dois reatores do tipo UASB denominados R1 e R2, possuindo volume de 13,7 e 10,6 L, respectivamente. A temperatura do experimento foi mantida na faixa termofílica a 55 °C. O inóculo utilizado para a partida dos reatores foi proveniente de um reator UASB mesofílico utilizado para o tratamento de resíduos da suinocultura.

Inicialmente, o R1 foi alimentando somente com vinhaça durante 163 dias, posteriormente no período de entressafra, o reator foi alimentando somente com melaço dos dias 164 a 239. Quando a colheita de cana-de-açúcar retornou, o melaço foi removido e o reator voltou a ser operado com a vinhaça dos dias 240 a 388. Durante todo o experimento, os autores corrigiram o pH dos reatores para 7, inicialmente com bicarbonato de sódio e posteriormente com bicarbonato de amônia. O R2 obteve remoção de DQO e produção metano maiores do que o R1. O melaço utilizado durante o processo produziu mais energia em forma de biogás do que produziria se fosse utilizado para produção de etanol. A energia gerada nos reatores, depois do período de entressafra, foi equivalente a 17% da energia necessária para se processar uma tonelada de cana-de-açúcar.

Borges *et al.* (2021) estudaram a produção de metano a partir da codigestão de vinhaça e glicerol destilado. Os autores utilizaram reatores do tipo batelada, com volume total de 1000 mL e volume reacional de 300 mL. A temperatura durante o experimento foi mantida na faixa mesofílica a 30 °C. O inóculo utilizado foi lodo de reator UASB utilizado para tratamento de resíduos em um matadouro de aves. Em cada reator a DQO foi fixada em 5 g/L. Todos os reatores foram suplementados com 1 g/gDQO de bicarbonato de sódio e macronutrientes. O pH inicial foi ajustada para aproximadamente 7,5 com uma solução de hidróxido de sódio. Os reatores foram operados sob agitação constante de 130 rpm.

As seguintes proporções de substratos foram utilizadas no experimento: 100V, 70V/30G, 50V/50G, 30V/70G e 100G. O reator que apresentou maior rendimento para a produção de metano foi o reator 50V/50G (352 NmLCH₄/gDQO_{removida}), representando um aumento de 20% quando comparada ao reator 100V que realizou apenas a mono-digestão da vinhaça. O reator 50V/50G atingiu 97% de eficiência na remoção da DQO. O potencial de geração de energia nas biorrefinarias a partir da produção de biogás pode ser aumentado em 22% durante o período de safra, se ao invés da monodigestão da vinhaça for utilizada a codigestão da vinhaça e glicerol, e até dobrar se a codigestão for mantida no período entressafras.

Valença *et al.* (2021) avaliaram a influência da utilização de bicarbonato de sódio para produção de metano a partir de resíduos alimentares. O inóculo utilizado foi o lodo de um reator UASB. Os reatores utilizados no experimento foram do tipo batelada com volume de 250 mL. Os reatores foram operados com temperatura de 37 °C e agitação constante de 60 rpm. O pH inicial dos reatores foi ajustado, entre 6,5 e 7,5. Foi realizado pré-tratamento no substrato, o qual consistiu em colocar em estufa a 105 °C até atingir massa constante e posteriormente o material seco foi processado em moinho até granulometria inferior a 1,18 mm.

Em cada reator foi utilizado 50 mL de inóculo e 5 g do substrato. A quantidade de NaHCO₃ utilizada variou nas seguintes proporções: 0, 1,5, 4,5, 11, 28 e 11% em relação à massa do substrato. O melhor resultado foi obtido quando se utilizou 11% (0,56 g) de bicarbonato de sódio em relação a massa do substrato, atingido produção de metano de 214 NmL CH₄/gSV e um conteúdo de 78% de metano presente no biogás. Valores maiores de bicarbonato de sódio acabaram interferindo negativamente no processo, degradando os grânulos microbianos e consequentemente diminuindo a produção do biogás.

Barbosa *et al.* (2022) avaliaram se seria mais viável substituir a vinhaça por melaço para produção de metano em reator UASB, durante o período de entressafra. Posteriormente, substituir o melaço por vinhaça durante o período de safra, ou simplesmente desativar o reator no momento de entressafra e reativá-lo novamente quando a produção de vinhaça for retomada. Para o experimento foi utilizado reator UASB com volume total de 120 L e reacional de 60 L. O reator possuía sistema de separação gás-sólido e de recirculação do efluente, o qual foi utilizado no experimento a uma taxa de 1:2. A temperatura de operação foi de aproximadamente 24 °C.

Foi utilizado bicarbonato de sódio, como alcalinizante, durante todas as fases para evitar o acúmulo de ácidos no reator, na proporção de 0,3-0,7 g/gDQO. O experimento foi dividido em 3 fases, sendo a primeira, o reator teve como única fonte de carbono a vinhaça, sendo inicialmente aplicada uma carga orgânica de 5 até 33 kgDQO/m³d, com DQO de 20 g/L. Já na fase 2, a vinhaça foi substituída por melaço gradualmente, até a única fonte de carbono ser o melaço. Na fase 3, o melaço foi retirado e novamente foi adicionada vinhaça ao reator. Foi alcançada remoção de DQO de aproximadamente 84,5%. A maior produção média de metano foi atingida na fase 1 (10,42 LCH₄/Ld).

Após a troca do substrato para melaço os valores decaíram e atingiram seus valores mais baixos na fase 3 (1,19 LCH₄/Ld). Com isso, os autores concluíram que seria mais adequado desativar o reator e depois reativá-lo novamente do que realizar a troca no substrato, visto que

essa mudança alterou a estrutura da comunidade bacteriana, o que acabou prejudicando a produção de metano.

Em geral, os trabalhos prévios ressaltam que codigestão anaeróbia da vinhaça mostrou-se vantajosa para a produção de biogás. A depender do substrato, o aumento dos níveis de nutrientes devido à adição de um segundo componente tende a favorecer o processo de biodigestão. Entretanto, fatores como a adição de bicarbonato ou o aumento da carga orgânica podem desestabilizar o reator e prejudicar seu desempenho. Além disso, a questão da entressafra e a possível substituição do substrato principal neste período é um aspecto crucial a ser observado no esquema de operação do reator anaeróbio.

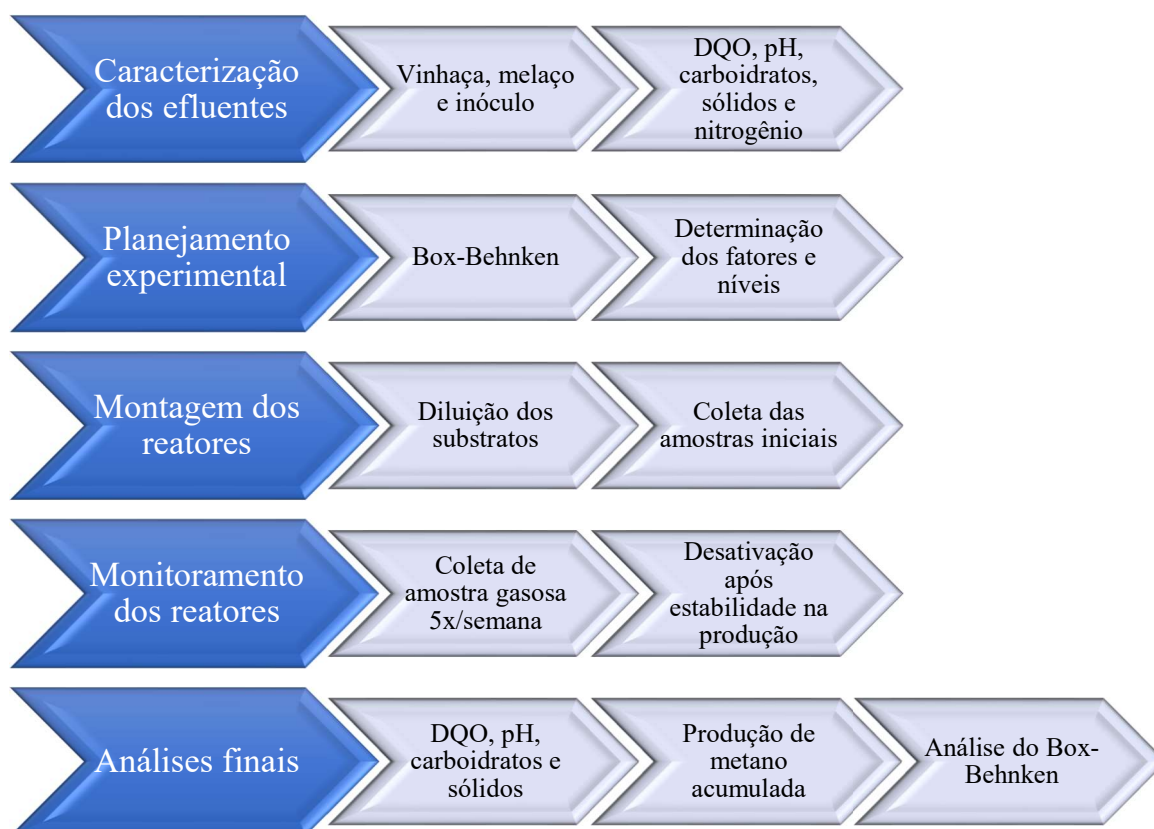
Sendo assim, a avaliação do melaço como substrato adicional deve ser avaliado, considerando-se inicialmente parâmetros de controle do reator como a variação de DQO, a alcalinidade e a proporção dos componentes da mistura, como proposto neste trabalho. A depender dos resultados obtidos, outros fatores podem ser avaliados como a variação da carga orgânica, da temperatura e do tipo de lodo empregado.

4. METODOLOGIA

4.1 Procedimento experimental

O experimento foi montado no Laboratório de Controle Ambiental (LCA) da Universidade Federal de Alagoas - UFAL. A duração do experimento foi baseada na produção de biogás para cada um dos ensaios realizados, os reatores foram desativados após não terem um aumento maior que 5% no volume de metano acumulado durante 3 dias seguidos. O experimento seguiu o fluxograma abaixo:

Figura 2 - Etapas do procedimento experimental.



Fonte: Autor (2022).

4.1.1 Substratos e Inóculo

A vinhaça e o melaço utilizados no experimento foram obtidos de uma usina localizada em São Miguel dos Campos/AL. A vinhaça foi resfriada e posteriormente congelada em freezer, já o melaço foi armazenado em temperatura ambiente até a sua utilização.

O inóculo utilizado foi o lodo obtido a partir de um reator UASB que faz parte de uma estação do tratamento de esgoto sanitário de um condomínio residencial localizado em Maceió/AL. O lodo foi mantido resfriado em geladeira até o momento da realização do experimento e, posteriormente, utilizado in natura nos reatores, sem a realização de procedimento de pré-tratamento.

4.1.2 Caracterização dos substratos e inóculo

As análises físico-químicas dos substratos (vinhaça e melaço) e inóculo (lodo de reator UASB) foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas (CTEC – UFAL). Para a caracterização dos substratos e inóculos, foram determinados: série de sólidos, DQO, pH e carboidratos totais. A Tabela 2 demonstra a frequência em que as análises foram realizadas.

Tabela 2 - Frequência e análises que foram realizadas no estudo.

Análise	Frequência	Método ou equipamento	Referência
Sólidos, DQO, pH, Nitrogênio	Inicial e final	Standard methods for the examination of water and wastewater	(APHA, 2017)
Carboidratos totais	Inicial e final	Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances	(DUBOIS, 1956)
Cromatografia (CH ₄)	5x/semana	GC-2010, Shimadzu, Japão	(MAINTINGUER <i>et al.</i> , 2008)

Fonte: Autor, 2022

4.2 Planejamento experimental

Optou-se pela utilização do planejamento experimental do tipo Box-Behnken, que possibilita a análise de três fatores em três níveis diferentes requerendo um menor número de ensaios necessários quando comparado a outros tipos de planejamentos, como os fatorial completo e composto central. A matriz experimental do Box-Behnken foi montada conforme a Tabela 3.

Tabela 3 - Matriz experimental do tipo Box-Behnken.

Reator	Fatores		
	X1	X2	X3
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Fonte: Montgomery (2020)

O experimento teve como objetivo avaliar a produção metanogênica variando três parâmetros: a proporção de vinhaça/melaço, a DQO (de acordo com ALBANEZ *et al.*, 2016) e a adição de alcalinizante (bicarbonato de sódio) aos reatores (BORGES *et al.*, 2021; VALENÇA *et al.*, 2021; BARBOSA *et al.*, 2022). Para cada um deles, considerou-se 3 níveis, conforme apresentado na Tabela 4:

Tabela 4 - Níveis e fatores utilizados no experimento.

Níveis	Fatores		
	X1: proporção vinhaça/melaço	X2: DQO (g/L)	X3: Quantidade de alcalinizante (gNaHCO ₃ /gDQO)
-1	25/75	3	0,5
0	50/50	6	1
+1	75/25	9	1,5

Fonte: Autor, 2022

A Tabela 5 demonstra a matriz completa do experimento, já com seus respectivos fatores e níveis. Pode-se notar que os reatores 13, 14 e 15 correspondem à triplicata do ponto central do planejamento.

Tabela 5 - Matriz completa do experimento

Reator (V/M, DQO, Alcalinizante)	Fatores		
	Proporção vinhaça/melaço	X2: DQO (g/L)	X3: Quantidade de alcalinizante (gNaHCO ₃ /gDQO)
1 (25/75, 3, 1)	25/75	3	1
2 (75/25, 3, 1)	75/25	3	1
3 (25/75, 9, 1)	25/75	9	1
4 (75/25, 9, 1)	75/25	9	1
5 (25/75, 6, 0,5)	25/75	6	0,5
6 (75/25, 6, 0,5)	75/25	6	0,5
7 (25/75, 6, 1,5)	25/75	6	1,5
8 (75/25, 6, 1,5)	75/25	6	1,5
9 (50/50, 3, 0,5)	50/50	3	0,5
10 (50/50, 9, 0,5)	50/50	9	0,5
11 (50/50, 3, 1,5)	50/50	3	1,5
12 (50/50, 9, 1,5)	50/50	9	1,5
13 (50/50, 6, 1)	50/50	6	1
14 (50/50, 6, 1)	50/50	6	1
15 (50/50, 6, 1)	50/50	6	1

Fonte: Autor, 2022

4.3 Montagem dos reatores

Os reatores foram montados e operados no Laboratório de Controle Ambiental (LCA), sendo utilizados quinze biodigestores experimentais de bancada, modelo batelada, feitos de vidro boro e com volume total de 310 mL. A vinhaça e o melaço foram diluídos com água destilada até atingirem as concentrações de 3, 6 e 9 g/L para a DQO.

O volume reacional foi fixado em 150 mL com um headspace de aproximadamente 50% do volume do reator. O volume reacional foi composto de 90% do substrato e 10% do inóculo. A quantidade de bicarbonato de sódio utilizada em cada reator variou conforme a DQO e o

nível de cada reator. O volume de substrato, inóculo e quantidade de alcalinizante utilizado para montagem dos reatores é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Volume de substrato, inóculo e massa de bicarbonato de sódio utilizados em cada reator.

Reator	Vinhaça (mL)	Melaço (mL)	Inóculo (mL)	NaHCO ₃ (g)
1	34	102	15	3
2	102	34	15	3
3	34	102	15	9
4	102	34	15	9
5	34	102	15	3
6	102	34	15	3
7	34	102	15	9
8	102	34	15	9
9	67,5	67,5	15	1,5
10	67,5	67,5	15	4,5
11	67,5	67,5	15	4,5
12	67,5	67,5	15	13,5
13	67,5	67,5	15	6
14	67,5	67,5	15	6
15	67,5	67,5	15	6

Fonte: Autor, 2022

Além dos quinze reatores, que fazem parte do planejamento experimental, foram utilizados mais dois reatores controles, sendo o volume reacional deles composto por 90% de água destilada e 10% de inóculo. Esses reatores têm como objetivo verificar a produção de biogás proveniente do inóculo.

O pH inicial dos reatores foi corrigido para $7,00 \pm 0,03$, com soluções de NaOH 0,1 mol e HCl 30%, para manter as mesmas condições iniciais em todos os reatores. Foi fluxionado gás argônio por 1 minuto em cada reator, para garantir a anaerobiose (BORGES et al., 2021), após isso eles foram vedados com uma rolha de borracha e tampa plástica. Os reatores foram mantidos em agitação constante de 120 rpm (LINDMARK *et al.*, 2014) e temperatura controlada em 35 °C (VRIEZE *et al.*, 2015; GONZÁLEZ; REYES; ROMERO, 2017).

4.4 Monitoramento dos reatores

Após a montagem e partida dos reatores, deu-se início a fase de acompanhamento para verificação da produção de biogás. O gás foi coletado do headspace com a ajuda de uma válvula de 3 vias. A primeira coleta de gás foi realizada 18h após a partida dos reatores, sendo retirada a quantidade de 0,3 mL de amostra em cada coleta, valor que não se modificou com o decorrer do experimento.

A cromatografia foi realizada 1 vez por dia durante a primeira semana de experimento. Com o decorrer do tempo, a produção de metano foi se estabilizando e a frequência de análise passou a ser 3 vezes por semana. Os reatores foram operados por 41 dias.

O método cromatográfico para a determinação da produção de metano foi efetuado por cromatógrafo a gás, modelo Shimadzu GC-2010- Plus, equipado com detector de condutividade térmica, de acordo com a metodologia desenvolvida por Maintinguer *et al.* (2008). Foi utilizada a coluna Supelco Carboxen 1010 Plot (30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,53 mm).

As condições cromatográficas foram as seguintes:

- Gás de arraste: Argônio sob fluxo de $21,9 \text{ cm.s}^{-1}$;
- Temperaturas do forno: $30 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Temperatura da coluna: $200 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Temperatura do detector: $230 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5 Análises Finais

Após os reatores serem desativados, foram realizadas todas as análises iniciais nos efluentes dos reatores, assim sendo possível obter os dados de eficiência de remoção de DQO e carboidratos. A produção o de metano foi calculada da seguinte forma:

- As áreas do metano (obtidas através da cromatografia) foram convertidas utilizando a equação padrão da reta em mol de CH_4 ;
- Os valores de metano obtidos na amostra (0,3 mL) extraída dos reatores, foram convertidos para o headspace de cada frasco através da Equação 1 (Equação de conversão do volume da amostra para o headspace):

$$[CH_4]_{\text{no headspace}} \text{ (mol)} = \frac{[CH_4]_{\text{na amostra}} * \text{volume do headspace} (160 \text{ mL})}{\text{volume de amostragem} (0,3 \text{ mL})} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

$[CH_4]$ no headspace (mol) = Quantitativo de metano no headspace;

$[CH_4]$ na amostra = Quantidade de metano na amostra injetada no cromatógrafo;

Volume do headspace = Volume total do headspace do reator;

Volume de amostragem = Volume extraído do reator e injetado no cromatógrafo.

- O volume acumulado de metano no headspace em mmol de cada reator, foi convertido em mL CH_4 através da Equação 2 (Equação geral dos gases).

$$PV = nRT \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

$P = 1 \text{ atm}$;

$V =$ Volume a ser convertido;

$n =$ Número de mol do gás;

$R = 0,082 \text{ atmL/molK}$;

$T = 273 + 35 \text{ °C}$.

Para o ajuste dos dados relativos à produção de metano, foi aplicado à sigmoide de Gompertz modificada (Tabela 7). Posteriormente a sigmoide (Equação 3) foi derivada numericamente, com o objetivo de se obter as velocidades máximas da produção de metano em cada reator.

$$Y = A * \exp(-\exp((xc * 2,7183/A) * (k-x) + 1)) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

Y = Volume de metano acumulado no headspace em função do tempo;

A = Assíntota Superior, refere-se ao volume máximo de metano acumulado pelo sistema;

x_c = Ponto de Inflexão, momento no qual ocorre a máxima liberação de metano;

k = Fase lag;

x = variável dia.

A metodologia empregada para calcular a atividade metanogênica foi descrita por Vich (2006). A atividade metanogênica aparente (AMA) é determinada através da razão entre a velocidade máxima de produção de metano e a concentração de biomassa no início do experimento (sólidos voláteis totais). A atividade metanogênica específica (AME) é calculada através da subtração da AMA dos reatores controle.

Posteriormente foi realizada análise estatística através do modelo Box-Behnken e geração dos gráficos de superfície de resposta.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos substratos

A Tabela 7 demonstra os resultados das análises de caracterização dos substratos e do inóculo.

Tabela 7 - Parâmetros analisados nos substratos e inóculo.

Parâmetros	Vinhaça	Melaço	Inóculo
DQO (g/L)	40,07	1.169,57	-
pH	3,98	5,12	6,38
Carboidratos (g/L)	10,35	901,99	-
Nitrogênio total (g/L)	0,36	3,67	-
ST (g/L)	33,35	923,20	30
STV (mg/L)	23,90	806,40	24,00
STF (mg/L)	9,45	116,80	6,00

Fonte: Autor, 2022

A vinhaça utilizada neste estudo apresentou uma DQO de 40,07 g/L. Entretanto, os valores da DQO da vinhaça podem variar muito, pois, dependem muito do tipo de processo que é utilizado na usina para a sua fabricação, podendo alcançar valores entre 10 e 100 g/L (DEL NERY, *et al.* 2018). Já o pH foi igual a 3,98 e a concentração de carboidratos totais foi 10,35 g/L, valores similares aos encontrados por Gois *et al.* (2021) em sua caracterização.

O melaço notadamente apresentou altas concentrações de DQO, carboidratos e sólidos elevados totais, com valores iguais 1.169,57 g/L, 901,99 g/L e 923,20 g/L, muito próximos aos obtidos por Albanez *et al.*, (2018) em seu estudo.

5.2 Análise dos reatores

5.2.1 pH

Simplificadamente, o processo da digestão anaeróbia é realizado em dois estágios: hidrólise/acidogênese e acetogênese/metanogênese, onde o pH ótimo para a acidogênese fica localizado entre as faixas de 5,5 a 6,5. A queda do pH durante o processo de digestão anaeróbia pode causar o acúmulo de ácidos voláteis nos reatores, fazendo com que os reatores se

acidifiquem, afetando negativamente a taxa de crescimento dos microrganismos metanogênicos (HOLLIGER *et al.*, 2016).

Após os reatores serem desativados foram aferidos seus respectivos pH, onde foi verificado que todos encontravam-se na faixa entre 7,30-7,60 (Tabela 8), que é a faixa ideal para produção de metano. O alcalinizante cumpriu seu papel em evitar uma queda brusca no pH e a acidificação dos reatores.

Tabela 8 - pH final dos reatores.

Reator (V/M, DQO, Alcalinizante)	pH final
1 (25/75, 3, 1)	7,33
2 (75/25, 3, 1)	7,58
3 (25/75, 9, 1)	7,39
4 (75/25, 9, 1)	7,46
5 (25/75, 6, 0,5)	7,35
6 (75/25, 6, 0,5)	7,56
7 (25/75, 6, 1,5)	7,61
8 (75/25, 6, 1,5)	7,60
9 (50/50, 3, 0,5)	7,34
10 (50/50, 9, 0,5)	7,65
11 (50/50, 3, 1,5)	7,52
12 (50/50, 9, 1,5)	7,48
13 (50/50, 6, 1)	7,41
14 (50/50, 6, 1)	7,33
15 (50/50, 6, 1)	7,36

Fonte: Autor, 2022

5.2.2 Sólidos

O consumo dos sólidos voláteis totais (SVT) dentro do reator normalmente indica que a digestão anaeróbia está acontecendo de forma equilibrada. Usualmente os SVT representam a matéria orgânica disponível para ser digerida e seu consumo é útil para estimar o desempenho do processo de digestão, de modo que um alto consumo costuma favorecer a produção de biogás e a remoção de DQO (KAINTHOLA; KALAMDHAD; GOUD, 2019).

Conforme a Tabela 9 é possível observar que os reatores 1, 2, 4, 5 e 10 atingiram um consumo de mais de 60%. Já os reatores 3 e 8 tiveram uma remoção abaixo de 20%.

Tabela 9 - Remoção de sólidos nos reatores.

Reator	Sólidos voláteis totais (g/L)		
	Inicial	Final	Remoção
1 (25/75, 3, 1)	14,08	4,82	65,77%
2 (75/25, 3, 1)	12,64	4,10	67,56%
3 (25/75, 9, 1)	10,48	8,72	16,79%
4 (75/25, 9, 1)	19,92	7,66	61,55%
5 (25/75, 6, 0,5)	20,92	6,46	69,12%
6 (75/25, 6, 0,5)	19,46	8,86	54,47%
7 (25/75, 6, 1,5)	8,68	5,98	31,11%
8 (75/25, 6, 1,5)	6,48	5,46	15,74%
9 (50/50, 3, 0,5)	14,68	6,28	57,22%
10 (50/50, 9, 0,5)	18,02	6,62	63,26%
11 (50/50, 3, 1,5)	11,24	6,32	43,77%
12 (50/50, 9, 1,5)	9,76	7,22	26,02%
13 (50/50, 6, 1)	14,16	6,6	53,39%
14 (50/50, 6, 1)	14,14	8,5	39,89%
15 (50/50, 6, 1)	11,02	5,91	46,37%

Fonte: Autor, 2022

5.2.3 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO também pode ser utilizada como um parâmetro para analisar a eficiência da digestão anaeróbia, pois, o acúmulo de DQO pode ser um indicativo de desequilíbrio metabólico, prejudicando a ação dos microrganismos, podendo levar à inibição da produção do biogás (LIOTTA *et al.*, 2016).

Em todos os reatores foi observada a remoção de DQO, que variou de 2,92 a 58,41% (conforme Tabela 10), com destaque para os reatores 2, 9 e 10 que atingiram um consumo superior a 40%. Os reatores 3 e 4 foram os únicos onde a remoção de DQO ficou abaixo de 10%. Observou-se também que os reatores que receberam menos alcalinizante tiveram os melhores resultados.

Notou-se que a remoção de DQO foi baixa quando comparada a outros estudos realizados (DEL NERY *et al.*, 2018; BORGES *et al.*, 2021; BARBOSA *et al.*, 2022), onde foram obtidas remoções de mais de 80%.

Tabela 10 - Remoção de DQO nos reatores.

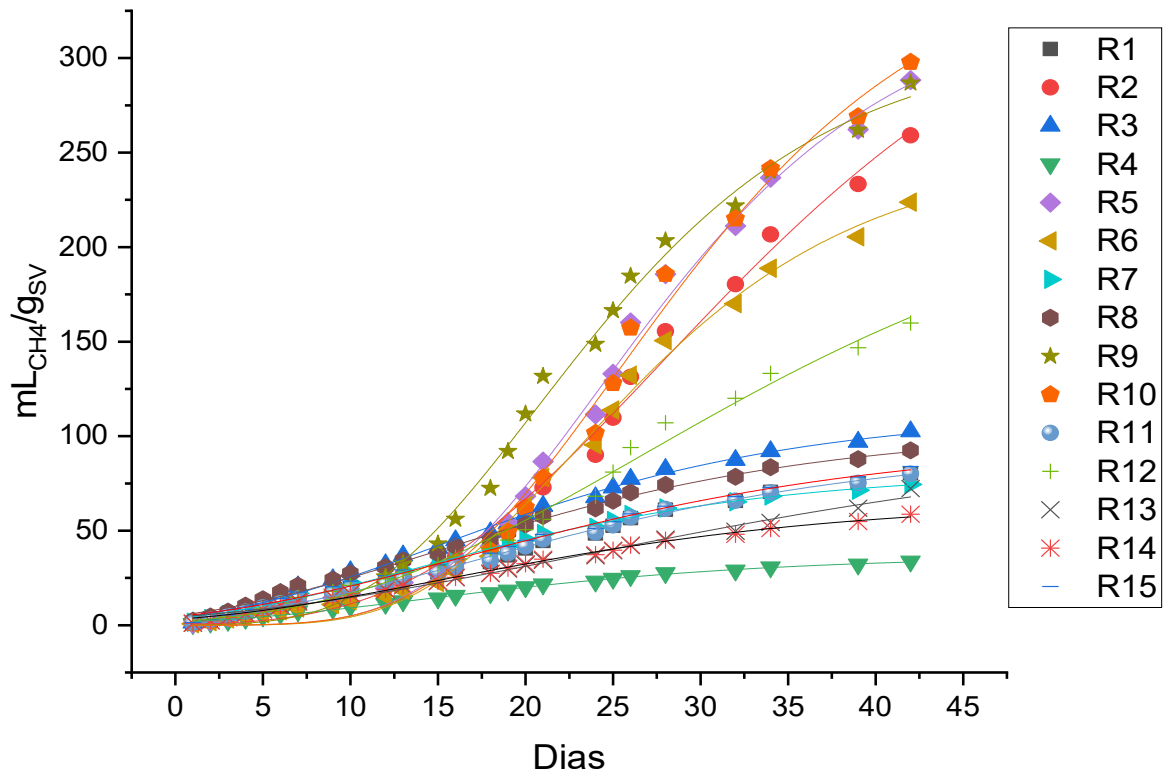
Reator (V/M, DQO, Alcalinizante)	Remoção de DQO
1 (25/75, 3, 1)	17,67%
2 (75/25, 3, 1)	40,29%
3 (25/75, 9, 1)	2,92%
4 (75/25, 9, 1)	5,73%
5 (25/75, 6, 0,5)	39,14%
6 (75/25, 6, 0,5)	34,25%
7 (25/75, 6, 1,5)	12,80%
8 (75/25, 6, 1,5)	34,87%
9 (50/50, 3, 0,5)	46,66%
10 (50/50, 9, 0,5)	58,41%
11 (50/50, 3, 1,5)	35,65%
12 (50/50, 9, 1,5)	26,40%
13 (50/50, 6, 1)	23,74%
14 (50/50, 6, 1)	22,30%
15 (50/50, 6, 1)	28,97%

Fonte: Autor, 2022

5.3 Produção de biogás

O biogás presente no headspace dos reatores foi retirado para realização da análise cromatográfica e averiguação do volume de metano produzido. Os resultados obtidos foram formulados levando em consideração a quantidade de sólidos voláteis presentes em cada reator no momento de sua partida. Na Figura 3 é possível observar a produção acumulada de metano com o decorrer do experimento.

Figura 3 - Produção acumulada de metano nos reatores (mLCH₄/gSV x dias).



Na Tabela 11 estão expressas as produções máximas acumuladas de metano em relação aos sólidos voláteis de cada reator.

O menor valor obtido para a produção acumulada de metano foi alcançado pelo reator 4, que teve como parâmetros iniciais a proporção de vinhaça/melaço = 75/25, DQO inicial de 9 g/L e adição de alcalinizante de 1 gNaHCO₃/gDQO e obteve uma produção de metano igual a 33,75 mL_{CH₄}/gSV.

Tabela 11 - Produção acumulada de metano nos reatores.

Reator (V/M, DQO, Alcalinizante)	Produção acumulada (mL_{CH₄}/g_{SV})
1 (25/75, 3, 1)	80,35
2 (75/25, 3, 1)	259,12
3 (25/75, 9, 1)	102,50
4 (75/25, 9, 1)	33,75
5 (25/75, 6, 0,5)	288,39
6 (75/25, 6, 0,5)	223,74
7 (25/75, 6, 1,5)	74,50
8 (75/25, 6, 1,5)	92,52
9 (50/50, 3, 0,5)	286,83
10 (50/50, 9, 0,5)	297,85
11 (50/50, 3, 1,5)	80,15
12 (50/50, 9, 1,5)	159,86
13 (50/50, 6, 1)	72,31
14 (50/50, 6, 1)	58,73
15 (50/50, 6, 1)	84,02

Fonte: Autor, 2022

O reator 10 foi o que conseguiu a maior produção de metano (condições iniciais V/M = 50/50, DQO = 9 g/L e 0,50 gNaHCO₃/gDQO), alcançando 297,85 mL_{CH₄}/g_{SV}, valor superior ao obtido por Valença *et al.* (2021), de 214 mL_{CH₄}/g_{SV}, e por Vrieze *et al.* (2015), que obteve 275 mL_{CH₄}/g_{SV}. Esse resultado comprova o potencial metanogênico dos substratos utilizados no processo de digestão anaeróbia.

Os reatores que possuíam apenas 0,50 gNaHCO₃/gDQO foram os que apresentaram maiores produções de metano. Em contrapartida, os que possuíam mais alcalinizante tiveram as menores produções, como pode ser visualizado na Tabela 12. Pode-se observar que todos os 4 reatores (5, 6, 9 e 10) que possuíam menos alcalinizante estão entre os 5 que mais produziram metano, enquanto isso os que receberam mais bicarbonato de sódio encontram-se entre os que possuem a menor produção acumulada de metano. Nos outros 2 fatores analisados, que foram a relação V/M e a DQO, notou-se um equilíbrio em seus níveis, onde são encontrados todos os níveis tanto entre os reatores que mais e menos produziram.

A utilização do bicarbonato de sódio em excesso interferiu negativamente no processo de digestão anaeróbia, apesar de ter sido adicionado com o objetivo de evitar a acidificação do

reator. O seu uso exacerbado pode causar a inibição do processo de digestão, devido a liberação de íons Na^+ (LEE; HWANG, 2019).

Tabela 12 - Maiores e menores produções acumuladas de metano.

Reatores com as maiores produções acumuladas de metano (V/M, DQO, Alcalinizante)	Reatores com as menores produções acumuladas de metano (V/M, DQO, Alcalinizante)
2 (75/25, 3, 1)	4 (75/25, 9, 1)
5 (25/75, 6, 0,5)	7 (25/75, 6, 1,5)
6 (75/25, 6, 0,5)	11 (50/50, 3, 1,5)
9 (50/50, 3, 0,5)	13 (50/50, 6, 1)
10 (50/50, 9, 0,5)	14 (50/50, 6, 1)

Fonte: Autor, 2022

Na^+ é um elemento essencial para a síntese, crescimento e metabolismo celular, que é diretamente ligado ao processo de digestão anaeróbia. A concentração adequada de Na^+ pode promover a atividade enzimática, manter o equilíbrio do biofilme e regulação da pressão osmótica no processo de crescimento microbiano (ZHAO *et al.*, 2017).

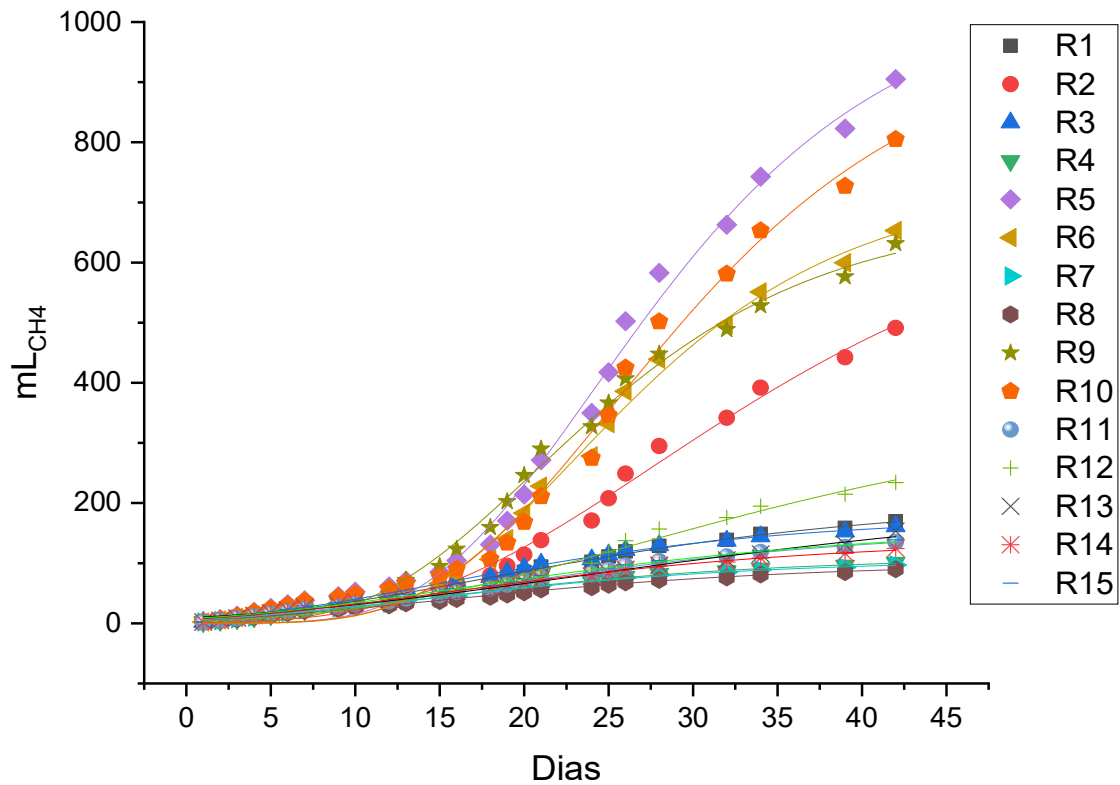
Porém a alta concentração de sódio no meio reacional pode agir como um inibidor, estressando as Arqueas metanogênicas, reduzindo drasticamente o desempenho e estabilidade do reator, resultando na falha do processo de digestão anaeróbia e fazendo com que a produção de metano caia em até 50% e retardando a fase lag (LEE; KIM; HWANG, 2021).

No estudo de Zhao *et al.*, (2017) os autores observaram que em menores concentrações de NaCl (2g/L) os processos de hidrólise e acidificação foram favorecidos, aumentando a produção de hidrogênio e diminuindo a de metano. Já em concentrações maiores (10g/L), ambos os processos de acidificação e metanogênese foram seriamente afetados pela presença de Na^+ no meio reacional, que acabou inibindo o processo de digestão anaeróbia.

A atividade metanogênica também foi avaliada. Ela tem como objetivo determinar o potencial da biomassa aplicada em cada um dos reatores utilizados. Normalmente a produção acumulada de biogás é mais bem descrita por uma função do tipo sigmoideal, pois, consegue representar de maneira adequada o crescimento dos microrganismos. As curvas de produção de metano devem apresentar comportamento crescente, sem possuir máximos e mínimos, porém deve contar com um ponto de inflexão definido, que pode ser descrito como a taxa máxima de produção de metano (FLORENTINO; BISCARO; PASSOS, 2010).

A Figura 4 apresenta a produção de metano acumulado nos reatores correlacionado ao tempo de produção. Os dados obtidos foram ajustados à função sigmoide de Gompertz modificada, para todas as concentrações analisadas.

Figura 4 - Produção acumulada de metano nos reatores (mLCH₄ x dias).



Conforme Tabela 13 o reator que apresentou a maior produção acumulada de metano foi o 5, que obteve 1055,77 mL_{CH₄}, já o reator com a menor produção foi o 8 que obteve apenas 100,93 mL_{CH₄}. Os reatores que tiveram uma fase lag menor também produziram menos metano quando comparados aos que levaram mais tempo na fase lag.

Tabela 13 - Produção acumulada, período de produção máxima, velocidade máxima, média dos sólidos voláteis totais iniciais e finais, atividade metanogênica específica.

Reator (V/M, DQO, Alcalinizante)	Produção acumulada (mLCH ₄)	Fase lag (dias)	Velocidade máxima (mLCH ₄ /d)	Média SVT inicial e final (g/L)	AME (mL CH ₄ /gSV.d)
1 (25/75, 3, 1)	203,07	3,32	5,19	9,45	0,53
2 (75/25, 3, 1)	714,71	13,60	18,58	8,37	2,20
3 (25/75, 9, 1)	177,34	2,63	5,34	9,60	0,53
4 (75/25, 9, 1)	110,20	1,91	3,35	13,79	0,22
5 (25/75, 6, 0,5)	1055,77	14,31	39,62	13,69	2,87
6 (75/25, 6, 0,5)	733,35	13,70	29,41	14,16	2,05
7 (25/75, 6, 1,5)	106,07	1,75	3,27	7,33	0,42
8 (75/25, 6, 1,5)	100,93	1,47	2,83	5,97	0,45
9 (50/50, 3, 0,5)	684,49	11,06	26,40	10,48	2,50
10 (50/50, 9, 0,5)	984,08	14,79	34,62	12,32	2,79
11 (50/50, 3, 1,5)	159,77	3,31	4,18	8,78	0,45
12 (50/50, 9, 1,5)	356,57	9,70	7,76	8,49	0,89
13 (50/50, 6, 1)	214,11	3,04	3,90	10,38	0,35
14 (50/50, 6, 1)	140,09	1,69	3,77	11,32	0,31
15 (50/50, 6, 1)	161,78	1,80	4,07	8,46	0,46

Fonte: Autor, 2022

A atividade metanogênica específica (AME) foi obtida a partir da relação entre a velocidade máxima de produção (já descontada a produção dos reatores controles), e a média entre os sólidos voláteis totais iniciais e final de cada reator. O reator 10 obteve a maior AME, que foi igual a 2,79 mL_{CH₄}/gSV.d, já o reator 4 obteve a menor atividade metanogênica com 0,22 mL_{CH₄}/gSV.d.

Com os resultados da produção acumulada e AME, fica mais evidente que houve inibição da digestão anaeróbia nos reatores que receberam maior quantidade de bicarbonato de sódio, pois, foram eles que apresentaram pior desempenho quando comparados ao que receberam menos alcalinizante.

Além disso é possível observar nas Figuras 5 e 6 que as curvas dos reatores 2, 5, 6, 9 e 10 se assimilam bastante a uma sigmoide o que é o esperado quanto trata-se do crescimento de microrganismos. As curvas dos demais reatores se assemelham a uma reta, o que é um outro

indicador que houve dificuldade ou não existiu o crescimento exponencial dos microrganismos nesses reatores em que receberam mais alcalinizante.

5.4 Análise estatística

Para análise da superfície de resposta foi utilizado o experimento Box-Behnken, pois, o mesmo possui menos pontos que os experimentos compostos centrais, deixando sua execução mais simples e menos dispendiosa com o mesmo número de fatores. No entanto, como ele não têm um experimento fatorial incorporado, não é adequado para ser utilizado em experimentos sequenciais. O Box-Behnken ainda possibilita uma estimativa eficiente dos coeficientes de primeira e de segunda ordem dos fatores analisados (AYODELE; CHENG, 2015).

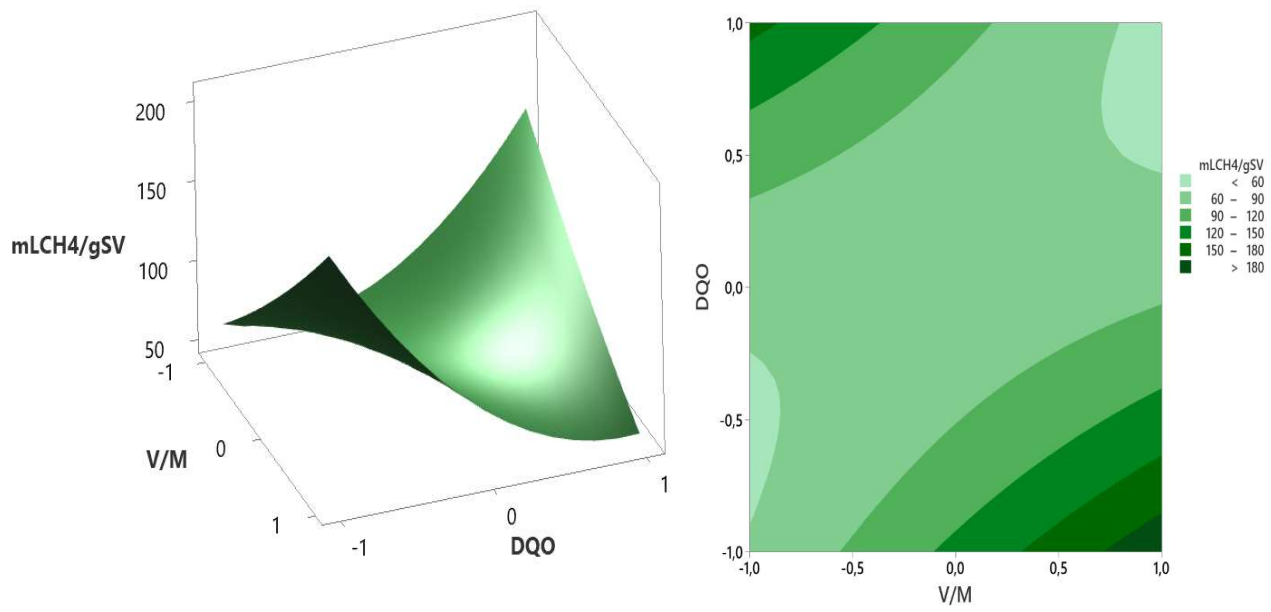
As tabelas estatísticas para os efeitos estimados para cada fator utilizado para a produção de metano e o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados estão apresentados nos apêndices.

Para um nível de significância $\alpha = 5\%$, apenas o termo linear e quadrático do bicarbonato de sódio foi estatisticamente significante ($p < 0,05$), todos os demais termos lineares, quadráticos e suas interações de segunda ordem não foram considerados significativos ($p > 0,05$).

As Figuras 5, 6 e 7 representam os gráficos de contorno e superfície, que foram feitos a partir dos dados obtidos no experimento, onde foi relacionada a produção acumulada de metano expressa em $\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{SV}}$, com os níveis que foram aplicados em cada um dos 15 reatores utilizados no estudo, o que facilita a visualização da influência de cada fator e seus respectivos níveis no processo de digestão anaeróbia.

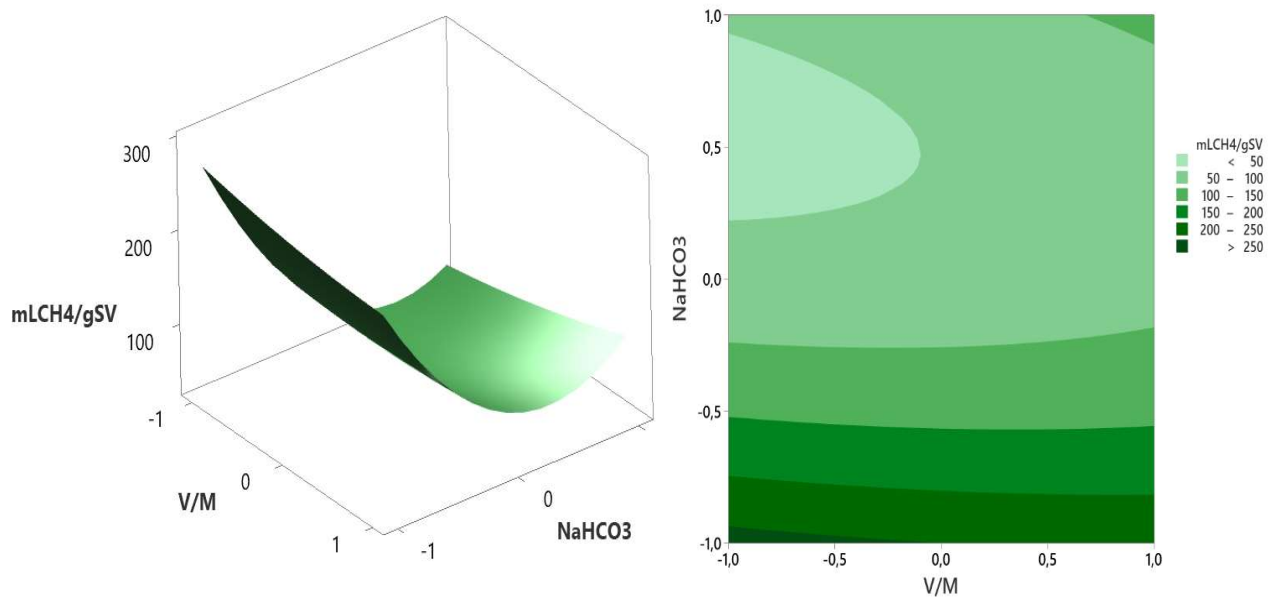
Pelo formato dos gráficos de contorno e superfície de resposta é possível visualizar a interação entre os fatores, onde fica nítido que o fator que mais afetou a produção de metano foi a adição de bicarbonato de sódio, pois quanto mais perto do nível -1 de NaHCO_3 maior foi a produção de metano (Figuras 6 e 7), ou seja, no experimento existiu uma relação inversamente proporcional entre a adição do alcalinizante e a produção de biogás e que foi estatisticamente significante (Tabelas 14 e 15 - Apêndices).

Figura 5 - Gráficos de contorno e superfície de resposta (mLCH₄/gSV x DQO; V/M).



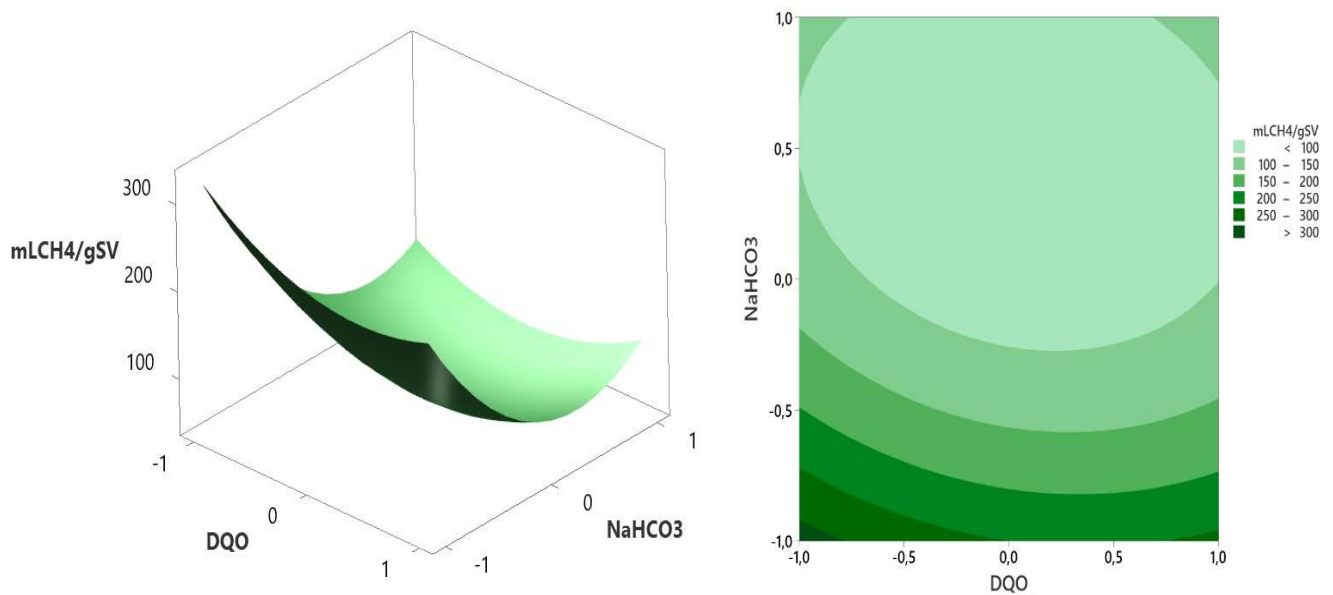
Fonte: Autor, 2022

Figura 6 - Gráficos de contorno e superfície de resposta (mLCH₄/gSV x NaHCO₃; V/M).



Fonte: Autor, 2022

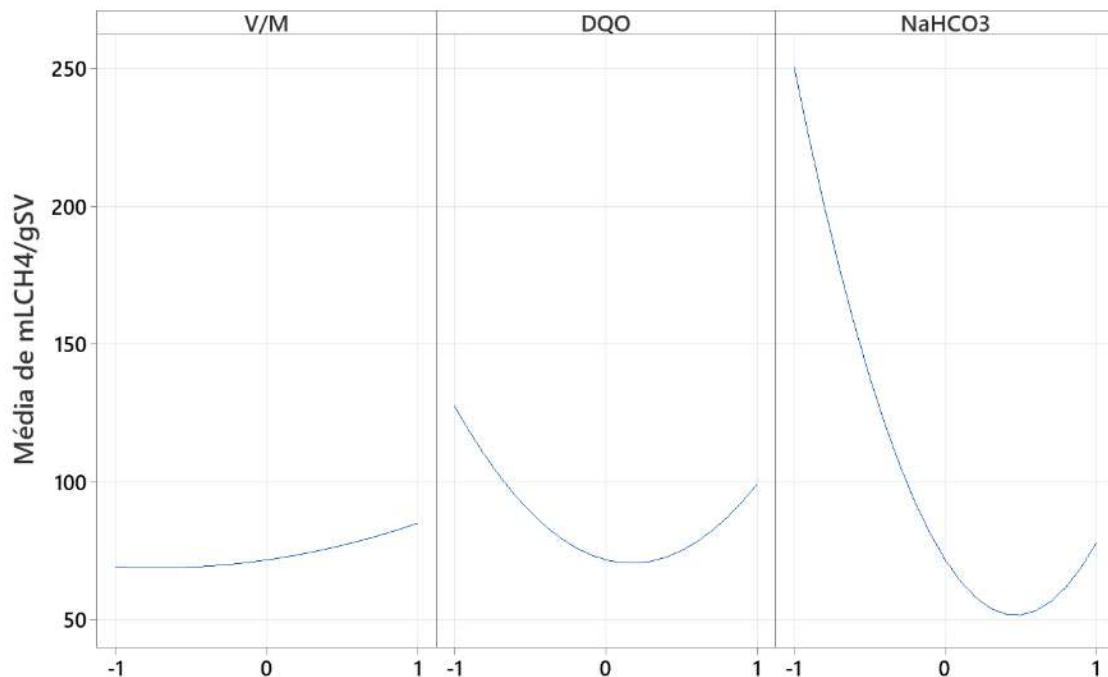
Figura 7 - Gráficos de contorno e superfície de resposta (mLCH₄/gSV x NaHCO₃; DQO).



Fonte: Autor, 2022

Pela Figura 8 é possível notar que a influência do alcalinizante na produção de metano foi maior que a dos outros dois fatores. Apesar de ter ocorrido certo aumento na produção de metano quando foi elevada a quantidade de melação no substrato, e uma diminuição quando a DQO era elevada ambos os fatores não foram estatisticamente significantes.

Figura 8 - Gráficos de efeitos principais para produção de metano.



Fonte: Autor, 2022

5. CONCLUSÃO

A codigestão anaeróbia da vinhaça e do melaço em reatores do tipo batelada, à temperatura mesofílica e com agitação constante, mostrou-se favorável à produção de biogás. Os reatores que apresentaram os melhores desempenhos foram o reator 10 (V/M = 50/50, DQO = 9 g/L e 0,5 gNaHCO₃/gDQO) com 58% de remoção de DQO e produção de metano de 297,85 mL_{CH₄}/g_{SV}, e o reator 5 (V/M = 25/75, DQO = 6 g/L e 0,5 gNaHCO₃/gDQO) com 69,12% de remoção de SVT e com AME de 2,87 mL_{CH₄}/g_{SVd}.

Os reatores que apresentaram o pior desempenho foram: reator 3 (V/M = 25/75, DQO = 9 g/L e 1 gNaHCO₃/gDQO) com 2,92% de remoção de DQO, reator 8 (V/M = 75/25, DQO = 6 g/L e 1,5 gNaHCO₃/gDQO) com 15,74% de remoção de SVT, e o reator 4 (V/M = 75/25, DQO = 9 g/L e 1 gNaHCO₃/gDQO) com produção de metano de 33,75 mL_{CH₄}/g_{SV} e AME de 0,22 mL_{CH₄}/g_{SVd}.

Os reatores onde foi adicionado mais bicarbonato de sódio tiveram um desempenho inferior quando comparados aos que receberam menos quantidade da substância. Apesar do alcalinizante ter cumprido seu papel em evitar a acidificação dos reatores, onde todos apresentaram pH maior que 7 ao serem desativados, o seu uso em excesso provavelmente inibiu a produção de metano.

Essa inibição se deve ao fato da liberação de íons de Na⁺ provenientes do NaHCO₃, que afeta negativamente o desenvolvimento dos microrganismos, comprometendo a estabilidade da digestão anaeróbia, fazendo com que a produção de metano não seja tão eficiente quanto poderia ser. Isso pode ser observado analisando os gráficos de produção de metano onde as curvas dos reatores que receberam mais alcalinizante se assemelham mais a retas do que a sigmóides, que é o padrão normalmente observado quando se trata de crescimento de microrganismos.

Por meio da análise estática, observou-se que dentre os 3 fatores analisados, o único estatisticamente significativo no experimento foi a adição do bicarbonato de sódio, onde foi constatada uma relação inversamente proporcional à produção de biogás. A inibição da digestão anaeróbia por meio do alcalinizante comprometeu a análise dos outros 2 fatores, onde ambos não foram considerados estatisticamente significantes.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar a produção de metano utilizando menores valores de alcalinizante;
- ✓ Estudar o efeito de diferentes temperaturas na codigestão de melaço e vinhaça;
- ✓ Verificar se houve acúmulo de ácidos durante o processo da codigestão de melaço e vinhaça;
- ✓ Verificar se o uso em excesso do alcalinizante prejudicou o desenvolvimento das arqueas metanogênicas através de testes PCR.

REFERÊNCIAS

- ACEVES-LARA, C. A.; LATRILLE, E.; BUFFIERE, P.; BERNET, N.; STEYER, J. P. Experimental determination by principal component analysis of a reaction pathway of biohydrogen production by anaerobic fermentation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 11, p. 1968–1975. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.12.007>
- ALBANEZ, R.; CHIARANDA, B. C.; FERREIRA, R. G.; FRANÇA, A. L. P.; HONÓRIO, C. D.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Anaerobic Biological Treatment of Vinasse for Environmental Compliance and Methane Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 178, n. 1, p. 21–43. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12010-015-1856-z>
- ALBANEZ, R.; LOVATO, G.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; RODRIGUES, J. A. D. Feasibility of biohydrogen production by Co-digestion of vinasse (Sugarcane stillage) and Molasses in an Ansbbr. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 1, p. 27–41. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180351s20150807>
- APHA. Standard Methods For Examination Of Water And Wastewater. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, [S. l.], v. 23, 2017.
- AYODELE, B. V.; CHENG, C. K. Modelling and optimization of syngas production from methane dry reforming over ceria-supported cobalt catalyst using artificial neural networks and Box-Behnken design. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 246–258. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.021>
- BARBOSA, M. Y. U.; ALVES, I.; DEL NERY, V.; SAKAMOTO, I. K.; POZZI, E.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z. Methane production in a UASB reactor from sugarcane vinasse: shutdown or exchanging substrate for molasses during the off-season? **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, 102664. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102664>
- BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUZHNYI, S. V.; PAVLOSTATHIS, S. G.; ROZZI, A.; SANDERS, W. T.; SIEGRIST, H.; VAVILIN, V. A. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). **Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 45, n. 10, p. 65–73. 2002. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0292>
- BEN, Balanço Energético Nacional. **Matriz Energética Nacional**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2022>. Acesso em 05 de abr de 2022

BORGES, A. DO V., FUESS, L. T., ALVES, I., TAKEDA, P. Y., & DAMIANOVIC, M. H. R. Z. Co-digesting sugarcane vinasse and distilled glycerol to enhance bioenergy generation in biofuel-producing plants. **Energy Conversion and Management**, v. 250. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114897>

BOUALLAGUI, H.; LAHDHEB, H.; BEN ROMDAN, E.; RACHDI, B.; HAMDI, M. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1844–1849. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.002>

CHERNICHARO, C. A. De L. **Reatores Anaeróbios**. 2° ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2016.

SIMÕES, D. C.; CAIXETA-FILHO, J. V.; PALEKAR, U. S. Fertilizer distribution flows and logistic costs in Brazil: Changes and benefits arising from investments in port terminals. **International Food and Agribusiness Management Review**, v. 21, n. 3, p. 407–422. 2018. DOI: <https://doi.org/10.22434/IFAMR2017.0037>

DEEPANRAJ, B.; SIVASUBRAMANIAN, V.; JAYARAJ, S. Kinetic study on the effect of temperature on biogas production using a lab scale batch reactor. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 100–104. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.051>

DEL NERY, V.; ALVES, I.; ZAMARIOLLI DAMIANOVIC, M. H. R.; PIRES, E. C. Hydraulic and organic rates applied to pilot scale UASB reactor for sugar cane vinasse degradation and biogas generation. **Biomass and Bioenergy**, v. 119, p. 411–417. Dec. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.10.002>

DUBOIS. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, [S. l.], n. 28, p. 350–356, 1956.

ERDIWANSYAH.; MAMAT, R.; SANI, M. S. M.; SUDHAKAR, K. Renewable energy in Southeast Asia: Policies and recommendations. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 1095–1102. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.273>

FERNANDES, B. S.; PEIXOTO, G.; ALBRECHT, F. R.; SAAVEDRA DEL AGUILA, N. K.; ZAIAT, M. Potential to produce biohydrogen from various wastewaters. **Energy for Sustainable Development**, v. 14, n. 2, p. 143–148. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.esd.2010.03.004>

FLORENTINO, H. De O.; BISCARO, A. De F. V.; PASSOS, J. R. De S. Funções sigmoidais aplicadas na determinação da atividade metanogênica específica. **Rev. Bras. Biom.**, São Paulo, [S. l.], v. 28, p. 141–150, 2010.

GOIS, G. N. S. B.; MACÊDO, W. V, PEITER, F. S.; CHAVES, T. C.; SALES, V. C. R.; BARBOSA, P. A. M. A.; ABUD, A. K. S.; AMORIM, E. L. C. Evaluation of Biohydrogen Production From Sugarcane Vinasse In An Anaerobic Fluidized Bed Reactor Without Ph Control. **Latin American Applied Research**, v. 51, n. 1. 2021. DOI: <https://doi.org/10.52292/j.laar.2021.504>

GONZÁLEZ, L. M.; PEREDA REYES, I.; ROMERO ROMERO, O. Anaerobic co-digestion of sugarcane press mud with vinasse on methane yield. **Waste Management**, v. 68, p. 139–145. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.016>

HILL, D.T.; TAYLOR, S.E.; GRIFT, T.E. Simulation of low temperature anaerobic digestion of dairy and swine manure. **Bioresour Technol.** 2001;78(2):127–131.

HOLLIGER, C.; ALVES, M.; ANDRADE, D.; ANGELIDAKI, I.; ASTALS, S.; BAIER, U.; BOUGRIER, C.; BUFFIÈRE, P.; CARBALLA, M.; DE WILDE, V.; EBERTSEDER, F.; FERNÁNDEZ, B.; FICARA, E.; FOTIDIS, I.; FRIGON, J. C.; DE LACLOS, H. F.; GHASIMI, D. S. M.; HACK, G.; HARTEL, M.; ... WIERINCK, I. Towards a standardization of biomethane potential tests. **Water Science and Technology**, v. 74, n. 11, p. 2515–2522. 2016. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>

IEA, International Energy Agency. **World energy Balances: Overview**. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview/world>. Acesso em: 05 de abr de 2022

JUNIOR, A. E. S.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. DE. Improving the energy balance of ethanol industry with methane production from vinasse and molasses in two-stage anaerobic reactors. **Journal of Cleaner Production**, v. 238. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.052>

KAINTHOLA, J.; KALAMDHAD, A. S.; GOUD, V. V. Enhanced methane production from anaerobic co-digestion of rice straw and hydrilla verticillata and its kinetic analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 125, p. 8–16. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.04.011>

KIANI DEH KIANI, M.; PARSAEE, M.; MAHDAVIFAR, Z. Biogas production from sugarcane vinasse at mesophilic and thermophilic temperatures by static granular bed reactor (SGBR). **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 48, 101569. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.SETA.2021.101569>

KUNZ, A. *et al.* **Fundamentos da Digestão Anaeróbia, Purificação do Biogás, Uso e Tratamento do Digestato**. 1º ed. Concórdia, 2019

LASKRI; HAMDAR; NEDJAH. Experimental Factors Affecting the Production of Biogas during Anaerobic Digestion of Biodegradable Waste. **Int. J. Environ. Sci**, Vol.6(6): 451-454 ISSN: 2010-0264. 2015.

LAY, J. J.; LEE, Y. J.; NOIKE, T. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2579–2586. 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00483-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00483-7)

LEE, J.; HWANG, S. Single and combined inhibition of *Methanosaeta concilii* by ammonia, sodium ion and hydrogen sulfide. **Bioresource Technology**, v. 281, p. 401–411. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.106>

LEE, J.; KIM, E.; HWANG, S. Effects of inhibitions by sodium ion and ammonia and different inocula on acetate-utilizing methanogenesis: Methanogenic activity and succession of methanogens. **Bioresource Technology**, v. 334. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125202>

LIOTTA, F.; ESPOSITO, G.; FABBRICINO, M.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; LENS, P. N. L.; PIROZZI, F.; PONTONI, L. Methane and VFA production in anaerobic digestion of rice straw under dry, semi-dry and wet conditions during start-up phase. **Environmental Technology**, United Kingdom, v. 37, n. 5, p. 505–512. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1074288>

MAINTINGUER, S. I. *et al.* Fermentative hydrogen production by microbial consortium. **Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 33, p. 4309–4317, 2008. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2008.06.053](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.053).

MANSSOURI, M.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Effects of organic loading, influent concentration, and feed time on biohydrogen production in a mechanically stirred AnSBBR treating sucrose-based wastewater. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 171, n. 7, p. 1832–1854. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0457-y>

MENG, X.; YUAN, X.; REN, J.; WANG, X.; ZHU, W.; CUI, Z. Methane production and characteristics of the microbial community in a two-stage fixed-bed anaerobic reactor using molasses. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 1050–1059. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.181>

MIRONCZUK, A. M.; RAKICKA, M.; BIEGALSKA, A.; RYMOWICZ, W.; DOBROWOLSKI, A. A two-stage fermentation process of erythritol production by yeast *Y.*

lipolytica from molasses and glycerol. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 445–455. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.008>

MONTAÑÉS, R.; PÉREZ, M.; SOLERA, R. Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge and sugar beet pulp lixiviation in batch reactors: Effect of pH control. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 492–499. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.074>

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 3d edition. Wiley: Arizona, 2020.

MORAES, B. S.; JUNQUEIRA, T. L.; PAVANELLO, L. G.; CAVALETT, O.; MANTELATTO, P. E.; BONOMI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? **Applied Energy**, v. 113, p. 825–835. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.07.018>

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil : Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888–903. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.023>

OLIVEIRA, C. A. **Digestão anaeróbia termofílica do melão de cana-de-açúcar em reatores de leito fixo estruturado de duas fases e fase única para a produção de biogás**. p. 38, 2018.

PARK, E. Potentiality of renewable resources: economic feasibility perspectives in South Korea. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 79, p. 61–70, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.043>

PARSAEE, M.; KIANI DEH KIANI, M.; KARIMI, K. A review of biogas production from sugarcane vinasse. **Biomass and Bioenergy**, v.122, p.117–125. Jan. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.034>

RAMARAJ, R.; UNPAPROM, Y. Effect of temperature on the performance of biogas production from Duckweed. **Chemistry Research Journal**, v. 1, n. 1, p. 58–66. 2016.

RAMOS, L. R. *et al.* Anaerobic digestion of vinasse in fluidized bed reactors: Process robustness between two-stage thermophilic-thermophilic and thermophilic-mesophilic systems. **Journal of Cleaner Production**. Volume 314, 10 September 2021, 128066.

RINCÓN-PÉREZ, J.; CELIS, L. B.; MORALES, M.; ALATRISTE-MONDRAGÓN, F.; TAPIA-RODRÍGUEZ, A.; RAZO-FLORES, E. Improvement of methane production at

alkaline and neutral pH from anaerobic co-digestion of microalgal biomass and cheese whey. **Biochemical Engineering Journal**, v. 169, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.107972>

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S.; ROCHA, M. H.; OLMO, O. A. DEL. Cost calculations for biogas from vinasse biodigestion and its energy utilization. **Zuckerindustrie**, v. 136, n. 4, p. 217–223. 2011. DOI: <https://doi.org/10.36961/si11311>

SIDDIQUE, M. N. I.; WAHID, Z. A. Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, p. 359–371. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.155>

UNICA, União da Indústria de Cana-de-Açúcar. **Histórico de produção e moagem por safra**. Disponível em: <http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=2334&safra=2018%2F2019&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR>. Acesso em: 08 de jan. de 2022.

VALENÇA, R. B.; SANTOS, L. A. Dos.; FIRMO, A. L. B.; SILVA, L. C. S. Da.; LUCENA, T. V. De.; SANTOS, A. F. De M. S.; JUCÁ, J. F. T. Influence of sodium bicarbonate (NaHCO₃) on the methane generation potential of organic food waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 317. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128390>

VAN HAANDEL, A. C. Integrated energy production and reduction of the environmental impact at alcohol distillery plants. **Water Science and Technology**, v. 52, n 1–2, p. 49–57. 2005. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0497>

VICH, D. V. Atividade Metanogênica E Comunidade Microbiana Envolvida Na Degradação De Metilamina. [S. l.], p. 91, 2006

VRIEZE, J.; PLOVIE, K.; VERSTRAETE, W.; BOON, N. Co-digestion of molasses or kitchen waste with high-rate activated sludge results in a diverse microbial community with stable methane production. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 75–82. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.029>

XIA, Yu; CAI, Lin; ZHANG, Tong; FANG, Hebert. Effects of substrate loading and co-substrates on thermophilic anaerobic conversion of microcrystalline cellulose and microbial communities revealed using high-throughput sequencing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 18, p. 13652–13659, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.079>

ZHANG, W.; LI, L.; XING, W.; CHEN, B.; ZHANG, L.; LI, A.; LI, R.; YANG, T. Dynamic behaviors of batch anaerobic systems of food waste for methane production under different organic loads, substrate to inoculum ratios and initial pH. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 128, n. 6, p. 733–743. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2019.05.013>

ZHAO, Jianwei; LIU, Yiwen; WANG, Dongbo; CHEN, Fei; LI, Xiaoming; ZENG, Guangming; YANG, Qi. Potential impact of salinity on methane production from food waste anaerobic digestion. **Waste Management**, v. 67, p. 308–314, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.016>

APÊNDICES

Tabela 14 - Efeitos estimados de cada fator para a produção de metano.

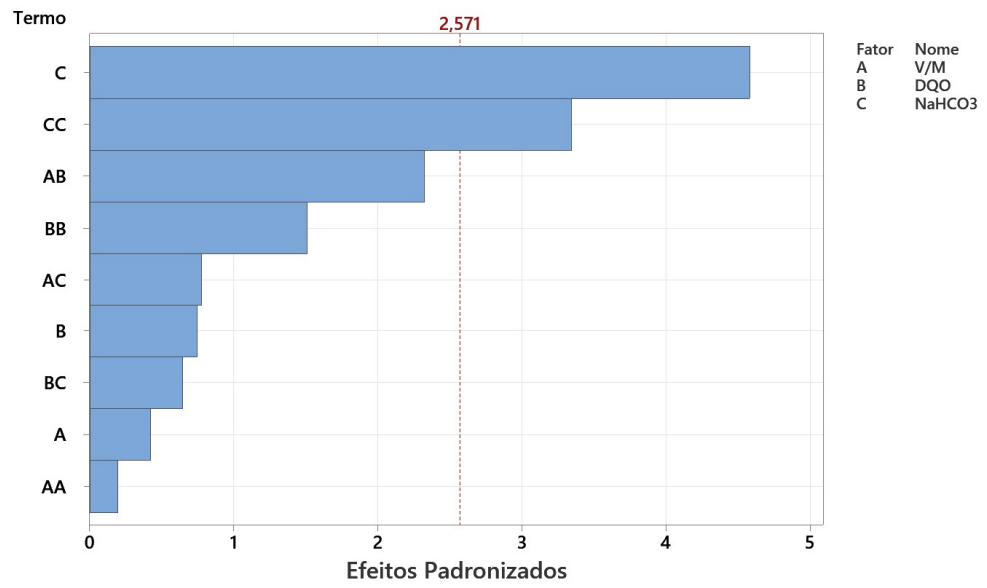
Termo	Coef Ep	De Coef	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante	71,7	30,8	2,33	0,067	-
V/M	7,9	18,8	0,42	0,691	1,00
DQO	-14,1	18,8	-0,75	0,489	1,00
NaHCO ₃	-86,2	18,8	-4,58	0,006	1,00
V/M ²	5,4	27,7	0,20	0,852	1,01
DQO ²	41,8	27,7	1,51	0,192	1,01
NaHCO ₃ ²	92,7	27,7	3,34	0,020	1,01
V/M*DQO	-61,9	26,6	-2,32	0,068	1,00
V/M* NaHCO ₃	20,7	26,6	0,78	0,473	1,00
DQO* NaHCO ₃	17,2	26,6	0,64	0,548	1,00

Fonte: Autor, 2022

Tabela 15 - Tabela ANOVA do experimento.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-F	Valor-P
Modelo	9	116007	12889,6	4,54	0,055
Linear	3	61559	20519,5	7,23	0,029
V/M	1	502	502,3	0,18	0,691
DQO	1	1582	1581,8	0,56	0,489
NaHCO ₃	1	59475	59474,6	20,96	0,006
Quadrado	3	36243	12081,1	4,26	0,076
V/M ²	1	109	108,8	0,04	0,852
DQO ²	1	6456	6455,7	2,27	0,192
NaHCO ₃ ²	1	31710	31709,7	11,17	0,020
Interação com 2 fatores	3	18205	6068,2	2,14	0,214
V/M*DQO	1	15317	15316,5	5,40	0,068
V/M* NaHCO ₃	1	1709	1708,6	0,60	0,473
DQO* NaHCO ₃	1	1180	1179,6	0,42	0,548
Erro	5	14189	2837,7	-	-
Falta de ajuste	3	13868	4622,8	28,86	0,034
Erro puro	2	320	160,2	-	-
Total	14	130195	-	-	-

Fonte: Autor, 2022

Figura 9 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.

Fonte: Autor, 2022