UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO

DANILO ABREU DOS SANTOS

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO EM AnSBBR COM
RECIRCULAÇÃO DA FASE LÍQUIDA TRATANDO ÁGUA
RESIDUÁRIA SINTÉTICA – EFEITO DA CARGA ORGÂNICA**

VERSÃO CORRIGIDA
SÃO CARLOS, SP
2012

DANILO ABREU DOS SANTOS

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO EM AnSBBR COM
RECIRCULAÇÃO DA FASE LÍQUIDA TRATANDO ÁGUA
RESIDUÁRIA SINTÉTICA – EFEITO DA CARGA ORGÂNICA**

Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo como parte
dos requisitos necessários à obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia
Hidráulica e Saneamento

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues

VERSÃO CORRIGIDA

SÃO CARLOS, SP

2012

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Santos, Danilo Abreu dos

S237e Estudo da produção de biohidrogênio em AnSBBR com recirculação da fase líquida tratando água residuária sintética : efeito da carga orgânica / Danilo Abreu Santos ; orientador José Alberto Domingues Rodrigues. São Carlos, 2012.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **DANILO ABREU DOS SANTOS**

Título da dissertação: "Estudo da produção de biohidrogênio em AnSBBR com recirculação da fase líquida tratando água residuária sintética – efeito da carga orgânica".

Data da defesa: 23/03/2012

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **João Alberto Domingues Rodrigues (Orientador)**
(Escola de Engenharia de Mauá/EEM)

Aprovado

Prof^a. Dr^a. **Suzana Maria Ratusznei**
(Escola de Engenharia de Mauá/EEM)

APROVADO

Prof. Dr. **Rogers Ribeiro**
(Faculdade de Zootecnia e Engenharia dos Alimentos/USP)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Titular **Edson Cezar Wendland**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Paulo Cesar Lima Segantine**

DEDICATORIA

Aos meus pais, Dorival e Edina, alicerces da minha vida.

Aos meus irmãos Denis e Diego.

Aos meus avós Valdemar, Ilda e Edenes.

Não faças do amanhã o sinônimo de nunca,
Nem do ontem te seja o mesmo que nunca mais.

Teus passos ficaram.

Olhes pra trás... mas vá em frente

Pois há muitos que precisam
Que chegues para poderem seguir-te.

(Charles Chaplin)

Agradecimentos

Em primeiro lugar à minha família, por ter me dado condições de continuar sempre em frente, com todo o apoio e carinho. E por representarem simplesmente tudo em minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues. Por ter sido um grande companheiro, amigo e essencial para que o trabalho acontecesse. Um exemplo de honestidade e comprometimento.

A Profa. Dra. Suzana Maria Ratusznei. Nas horas mais impossíveis ela sempre estendeu a mão. Levarei sempre comigo.

Ao meu amigo, parceiro Mehdi. Um amigo pra todas as horas, que tornou as coisas muito mais fáceis nessa jornada pela megalópole. Uma amizade para toda uma vida.

À minha namorada Bianca. Por ter sido meu ponto forte em tudo. Nas horas mais difíceis ela sempre esteve ao meu lado. Simplesmente essencial.

Ao pessoal do SHS: Guilherme, Vitor, Rodrigo, Priscila, Ivie, Lenin, Eduardo e tantos outros, com alguns não convivi muito tempo, porém o tempo convivido foi um grande prazer.

A Carol Zampol pelo apoio nas análises microbiológicas.

Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo e a Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia que disponibilizaram o espaço e o apoio necessário à realização deste projeto..

À FAPESP, pela bolsa de mestrado concedida (processo nº 03.874-3) e pelo auxílio financeiro no Projeto Temático “Produção de Bioenergia no Tratamento de Águas Residuárias e Adequação Ambiental dos Efluentes e Resíduos Gerados” (processo nº 09/15.984-0).

Àqueles que deram condições para a realização desse trabalho, que sem dúvida é fruto da cooperação de todos.

RESUMO

SANTOS,D.A. *Estudo da produção de biohidrogênio em AnSBBR com recirculação da fase líquida tratando água residuária sintética - efeito da carga orgânica*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, 2012.

Um reator anaeróbio com biomassa imobilizada operado em bateladas sequenciais com recirculação da fase líquida (AnSBBR) foi aplicado à produção de biohidrogênio. Foram tratados 1.9 L de meio por ciclo, analisando a influência da variação da carga orgânica volumétrica (COAV) através da variação da concentração do afluente sintético a base de sacarose. A concentração afluente variou entre 3600 e 5400 mgDQO.L⁻¹ e os tempos de ciclo de 4, 3 e 2 horas obtendo, dessa maneira, as cargas orgânicas volumétricas de 9, 12, 13,5, 18 e 27 gDQO.L⁻¹. O sistema foi inoculado com lodo proveniente de um UASB aplicado ao tratamento de águas residuárias de abatedouro de aves. Foram utilizados diferentes indicadores de rendimento para averiguar a estabilidade e o efeito da carga orgânica aplicada ao sistema sobre a produção de biohidrogênio. Os indicadores utilizados tiveram como base a quantidade de mols de H₂ produzidos por dia em relação à massa de sólidos voláteis no interior do reator e às cargas orgânicas aplicada e removida, tanto em termos de matéria orgânica (DQO) quanto de carboidratos (sacarose) aplicados. Os resultados mostraram estabilidade do sistema na produção de biohidrogênio e consumo de substrato. Em todas condições experimentais, em termos de cargas orgânicas aplicada e removida obteve-se comportamento análogo com uma redução deste indicador em função do aumento da carga orgânica. O melhor rendimento obtido foi de 4,16 mol-H₂.kg-SAC⁻¹.d⁻¹ para a carga orgânica de 9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ (concentração afluente de 3600 mgDQO.L⁻¹ e tempo de ciclo de 4 h), sendo a composição de H₂ no biogás de 36% (64% de CO₂ e 0% de CH₄). Os compostos metabólitos presentes de modo mais significativo foram o etanol, ácido acético e ácido butírico. A morfologia da microbiologia no interior do reator não apresentou variações significativas entre as diferentes condições experimentais, sendo composta por bacilos, endósporos e filamentos.

Palavras-chave: AnSBBR; biohidrogênio; carga orgânica; concentração afluente; tempo de ciclo.

ABSTRACT

Santos, D.A. *Study of hydrogen production in AnSBBR with recirculation the liquid phase.treating sucrose based wastewater – organic load effect.* (Master Degree) – School of Engineering of São Carlos, Departament of hydraulics and Sanitation, Uuniversity of São Paulo, São Carlos, 2012.

A reactor with immobilized biomass anaerobic sequencing batch operated with recirculation of the liquid phase (AnSBBR) was applied to the production of biohydrogen. The influence of the applied volumetric organic load was studied by varying the concentration of influent 3600 e 5400 mgDQO.L⁻¹ and cycle times of 4, 3 and 2 hours getting this way, the volumetric organic loads of 9, 12, 13.5, 18 and 27 gDQO.L⁻¹. The system was inoculated with sludge from a UASB applied to the treatment of wastewater from poultry slaughterhouse. Different performance indicators were used to ascertain the stability and the effect of the organic load applied to the system on the production of biohydrogen. The indicators used were based on the number of moles of H₂ produced per day on the mass of volatile solids inside the reactor and the organic loads applied and removed, both in terms of organic matter (COD) and carbohydrate (sucrose) applied. The results showed system stability in the production of bio-hydrogen and substrate consumption. In all experimental conditions in terms of organic loads applied and removed analogous behavior was obtained a reduction of the indicator as a function of the increase in organic load. The best yield was 4.16 mol-H₂.kg-SAC⁻¹.d⁻¹ for the organic load of 9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ (influent concentration of 3600 mgDQO.L⁻¹ and time cycle of 4 h), and the composition of H₂ in the biogas 36% (64% 0% CO₂ and CH₄). The compounds metabolites present more significantly were ethanol, acetic acid and butyric acid. The morphology of microbiology within the reactor showed no significant variations between different experimental conditions, consisting of bacilli, and filaments endospores.

Keywords: AnSBBR; biohydrogen; organic loading; influent concentration; cycle length.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

Símbolo	Denominação	Unidade
C_{ST}	Concentração de matéria orgânica (amostras não filtradas)	[mgDQO.L ⁻¹]
C_{STA}	Concentração de matéria orgânica afluenta (amostras não filtradas)	[mgDQO.L ⁻¹]
C_{STE}	Concentração de matéria orgânica efluente (amostras não filtradas)	[mgDQO.L ⁻¹]
C_{SF}	Concentração de matéria orgânica (amostras filtradas)	[mgDQO.L ⁻¹]
C_{SFE}	Concentração de matéria orgânica efluente (amostras filtradas)	[mgDQO.L ⁻¹]
ϵ_{ST}	Eficiência de remoção de matéria orgânica (amostras não filtradas)	[%]
ϵ_{SF}	Eficiência de remoção de matéria orgânica (amostras filtradas)	[%]
C_C	Concentração de carboidratos	[mgSAC.L ⁻¹]
C_{CT}	Concentração de carboidratos (amostras não filtradas)	[mgSAC.L ⁻¹]
C_{CTA}	Concentração de carboidratos afluenta (amostras não filtradas)	[mgSAC.L ⁻¹]
C_{CTE}	Concentração de carboidratos efluente (amostras não filtradas)	[mgSAC.L ⁻¹]
C_{CF}	Concentração de carboidratos (amostras não filtradas)	[mgSAC.L ⁻¹]
C_{CFE}	Concentração de carboidratos efluente (amostras filtradas)	[mgSAC.L ⁻¹]
ϵ_{CT}	Eficiência de remoção de carboidratos (amostras filtradas)	[%]
ϵ_{CF}	Eficiência de remoção de carboidratos (amostras filtradas)	[%]
AVT	Ácidos voláteis totais	[mgHAc.L ⁻¹]
AT	Alcalinidade total	[mgCaCO ₃ .L ⁻¹]
AI	Alcalinidade intermediária	[mgCaCO ₃ .L ⁻¹]
AP	Alcalinidade parcial	[mgCaCO ₃ .L ⁻¹]
AB	Alcalinidade a bicarbonato	[mgCaCO ₃ .L ⁻¹]
pH	Potencial hidrogeniônico	
ST	Concentração de sólidos totais	[mg.L ⁻¹]
SVT	Concentração de sólidos voláteis totais	[mg.L ⁻¹]
SST	Concentração de sólidos suspensos totais	[mg.L ⁻¹]
SSV	Concentração de sólidos suspensos voláteis	[mg.L ⁻¹]
Ac	Acetona	[mg.L ⁻¹]
MeOH	Metanol	[mg.L ⁻¹]
EtOH	Etanol	[mg.L ⁻¹]
BuOH	n-Butanol	[mg.L ⁻¹]

HAc	Ácido Acético	[mg.L ⁻¹]
HPr	Ácido Propiônico	[mg.L ⁻¹]
HIBu	Ácido Isobutírico	[mg.L ⁻¹]
HBu	Ácido Butírico	[mg.L ⁻¹]
HIVa	Ácido Isovalérico	[mg.L ⁻¹]
HVa	Ácido Valérico	[mg.L ⁻¹]
HCa	Ácido Capríco	[mg.L ⁻¹]
C _{Met}	Concentração de metabólitos	[mg.L ⁻¹]
V _G	Volume de biogás total	[mL]
V _{H2}	Volume de hidrogênio total	[mL]
V _{CO2}	Volume de dióxido de carbono no biogás	[mL]
V _{CH4}	Volume de metano no biogás	[mL]
C _{H2}	Concentração de hidrogênio no biogás	[mmol.L ⁻¹]
C _{CO2}	Concentração de dióxido de carbono no biogás	[mmol.L ⁻¹]
C _{CH4}	Concentração de metano no biogás	[mmol.L ⁻¹]
t _C	Tempo de ciclo	[d] ou [dia]
t	Tempo de ensaio/condição ou de monitoramento	[d] ou [dia]
V _T	Volume total de meio líquido presente no biorreator	[L]
V _F	Volume de meio líquido descarregado e alimentado a cada ciclo no biorreator	[L]
COAV _{STA}	Carga orgânica aplicada volumétrica afluyente em termos de matéria orgânica (amostras não filtradas)	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]
CORV _{SFE}	Carga orgânica removida volumétrica efluyente em termos de matéria orgânica (amostras filtradas)	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]
COAV _{CTA}	Carga orgânica aplicada volumétrica em termos de carboidratos (amostras não filtradas)	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]
CORV _{CTFE}	Carga orgânica removida volumétrica em termos de carboidratos (amostras filtradas)	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]
n _{H2}	Vazão diária de hidrogênio	[mol.d ⁻¹]
PrM	Produtividade molar de hidrogênio em relação ao volume de meio líquido presente no biorreator	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]
PrME	Produtividade de hidrogênio em relação aos sólidos voláteis totais presentes no biorreator	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]

RMCA _{C,n}	Rendimento molar de hidrogênio em relação à carga aplicada de carboidratos (amostras não filtradas)	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]
RMCA _{S,n}	Rendimento molar de hidrogênio em relação à carga aplicada de matéria orgânica (amostras não filtradas)	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]
RMCR _{C,n}	Rendimento molar de hidrogênio em relação à carga removida de carboidratos (amostras filtradas)	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]
RMCR _{S,n}	Rendimento molar de hidrogênio em relação à carga aplicada de carboidratos (amostras filtradas)	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]

Abreviação	Denominação
AnSBBR	Reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada (<i>anaerobic sequencing biofilm batch reactor</i>)
PEBD	Polietileno de baixa densidade
DQO	Demanda Química de Oxigênio)

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 3.1:</i> Rendimento máximo de hidrogênio por mol de açúcar consumido.....	32
<i>Tabela 3.2:</i> Efeito do pH inicial em diferentes estudos e substratos.....	35
<i>Tabela 4.1:</i> Composição da água residuária sintética a ser utilizada nos ensaios.....	48
<i>Tabela 4.2:</i> Resumo dos procedimentos analíticos e frequência de monitoramento.....	49
<i>Tabela 4.3:</i> Resumos das condições experimentais estudadas.....	54
<i>Tabela 5.1:</i> Série de sólidos afluente e efluente na condição preliminar.....	61
<i>Tabela 5.2:</i> Valores médios dos parâmetros monitorados na condição 1.....	64
<i>Tabela 5.3:</i> Concentração dos compostos intermediários na condição 1.....	67
<i>Tabela 5.4:</i> Série de sólidos afluente e efluente na condição 1.....	69
<i>Tabela 5.5:</i> Produção e composição do biogás produzido ao longo do ciclo na condição 1....	74
<i>Tabela 5.6:</i> Valores médios dos parâmetros monitorados na condição 2.....	76
<i>Tabela 5.7:</i> Concentração dos compostos intermediários na condição 2.....	79
<i>Tabela 5.8:</i> Série de sólidos afluente e efluente na condição 2.....	81
<i>Tabela 5.9:</i> Produção e composição do biogás produzido ao longo do ciclo na condição 2....	86
<i>Tabela 5.10:</i> Valores médios dos parâmetros monitorados na condição 3.....	88
<i>Tabela 5.11:</i> Concentração dos compostos intermediários na condição 3.....	91
<i>Tabela 5.12:</i> Série de sólidos afluente e efluente na condição 3.....	93
<i>Tabela 5.13:</i> Produção e composição do biogás produzido ao longo do ciclo na condição 3.....	98
<i>Tabela 5.14:</i> Valores médios dos parâmetros monitorados na condição 4.....	100
<i>Tabela 5.15:</i> Concentração dos compostos intermediários na condição 4.....	103
<i>Tabela 5.16:</i> Série de sólidos afluente e efluente na condição 4.....	105
<i>Tabela 5.17:</i> Produção e composição do biogás produzido ao longo do ciclo na condição 4.....	110
<i>Tabela 5.18:</i> Valores médios dos parâmetros monitorados na condição 5.....	112
<i>Tabela 5.19:</i> Concentração dos compostos intermediários na condição 5.....	115
<i>Tabela 5.20:</i> Série de sólidos afluente e efluente na condição 5.....	117
<i>Tabela 5.21:</i> Produção e composição do biogás produzido ao longo do ciclo na condição 5.....	121
<i>Tabela 5.22:</i> Valores médios dos parâmetros monitorados na condição 5.....	124
<i>Tabela 5.23:</i> Concentração dos compostos intermediários na condição 5.....	127

<i>Tabela 5.24: Série de sólidos afluyente e efluente na condição 5.....</i>	<i>129</i>
<i>Tabela 5.25: Produção e composição do biogás produzido ao longo do ciclo na condição 5.....</i>	<i>133</i>
<i>Tabela 5.26: Concentração dos compostos intermediários em todas condições.....</i>	<i>139</i>
<i>Tabela 5.27: Equações bioquímicas e equivalente-grama dos compostos em DQO.....</i>	<i>141</i>
<i>Tabela 5.28: Valores do balanço de DQO efluente.....</i>	<i>141</i>
<i>Tabela 5.29: Composição do biogás produzido em todas condições.....</i>	<i>143</i>
<i>Tabela 5.30: Indicadores de produção de biohidrogênio do sistema em todas condições.....</i>	<i>148</i>

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1:</i> Vias de fermentação do hidrogênio (adaptado de TANISHO, 2001).....	31
<i>Figura 2.2:</i> Indicadores de produção de hidrogênio presentes na literatura.....	37
<i>Figura 4.1:</i> Esquema do (a) AnSBBR.....	43
<i>Figura 4.2:</i> Fotografia da montagem experimental.....	44
<i>Figura 4.3:</i> Fotografia do reator em detalhe.....	44
<i>Figura 4.4:</i> Polietileno de baixa densidade (PEBD) utilizado como material suporte.....	46
<i>Figura 5.1:</i> Concentração de carboidratos e eficiência de remoção na condição preliminar.....	61
<i>Figura 5.2:</i> Concentração de matéria orgânica (DQO) afluenta efluente na condição preliminar.....	61
<i>Figura 5.3:</i> Concentração de ácidos voláteis totais afluenta efluente na condição preliminar.....	62
<i>Figura 5.4:</i> Valores de pH afluenta efluente na condição preliminar.....	62
<i>Figura 5.5:</i> Concentração de carboidratos afluenta efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 1.....	65
<i>Figura 5.6:</i> Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas na condição 1....	65
<i>Figura 5.7:</i> Concentração de matéria orgânica (DQO) afluenta efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 1.....	66
<i>Figura 5.8:</i> Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas na condição 1.....	66
<i>Figura 5.9:</i> Concentração de ácidos voláteis totais afluenta efluente na condição 1.....	67
<i>Figura 5.10:</i> Valores de pH afluenta efluente na condição 1.....	68
<i>Figura 5.11:</i> Concentração de alcalinidade total afluenta efluente na condição 1.....	69
<i>Figura 5.12:</i> Volume total de biogás produzido na condição 1.....	69
<i>Figura 5.13:</i> (a) Concentração de carboidratos e (b) eficiência de remoção para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 1.....	70
<i>Figura 5.14:</i> Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 1.....	71

<i>Figura 5.15:</i> Concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na condição 1....	71
<i>Figura 5.16:</i> Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo na condição 1.....	72
<i>Figura 5.17:</i> Concentração de alcalinidade total ao longo do ciclo na condição 1.....	72
<i>Figura 5.18:</i> Valores de pH ao longo do ciclo na condição 1.....	73
<i>Figura 5.19:</i> Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo na condição 1.....	74
<i>Figura 5.20:</i> Volumes de H ₂ , CO ₂ e CH ₄ produzidos ao longo do ciclo na condição 1.....	74
<i>Figura 5.21:</i> Concentração de carboidratos afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 2.....	77
<i>Figura 5.22:</i> Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas na condição 2....	77
<i>Figura 5.23:</i> Concentração de matéria orgânica (DQO) afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 2.....	78
<i>Figura 5.24:</i> Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas na condição 2.....	78
<i>Figura 5.25:</i> Concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente na condição 2.....	79
<i>Figura 5.26:</i> Valores de pH afluente e efluente na condição 2.....	80
<i>Figura 5.27:</i> Concentração de alcalinidade total afluente e efluente na condição 2.....	81
<i>Figura 5.28:</i> Volume total de biogás produzido na condição 2.....	81
<i>Figura 5.29:</i> (a) Concentração de carboidratos e (b) eficiência de remoção para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 2.....	82
<i>Figura 5.30:</i> Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 2.....	83
<i>Figura 5.31:</i> Concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na condição 2.....	83
<i>Figura 5.32:</i> Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo na condição 2...	84
<i>Figura 5.33:</i> Concentração de alcalinidade total ao longo do ciclo na condição 2.....	84
<i>Figura 5.34:</i> Valores de ao longo do ciclo na condição 2.....	85
<i>Figura 5.35:</i> Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo na condição 2.....	86
<i>Figura 5.36:</i> Volumes de H ₂ , CO ₂ e CH ₄ produzidos ao longo do ciclo na condição 2.....	86
<i>Figura 5.37:</i> Concentração de carboidratos afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 3.....	89
<i>Figura 5.38:</i> Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas na condição 3.....	89

<i>Figura 5.39:</i> Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 3.....	90
<i>Figura 5.40:</i> Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas na condição 3.....	90
<i>Figura 5.41:</i> Concentração de ácidos voláteis totais afluyente e efluente na condição 3.....	91
<i>Figura 5.42:</i> Valores de pH afluyente e efluente na condição 3.....	92
<i>Figura 5.43:</i> Concentração de alcalinidade total afluyente e efluente na condição 3.....	93
<i>Figura 5.44:</i> Volume total de biogás produzido na condição 3.....	93
<i>Figura 5.45:</i> (a) Concentração de carboidratos e (b) eficiência de remoção para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 3.....	94
<i>Figura 5.46:</i> Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 3.....	95
<i>Figura 5.47:</i> Concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na condição 3.....	95
<i>Figura 5.48:</i> Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo na condição 3...	96
<i>Figura 5.49:</i> Concentração de alcalinidade total ao longo do ciclo na condição 3.....	96
<i>Figura 5.50:</i> Valores de pH ao longo do ciclo na condição 3.....	97
<i>Figura 5.51:</i> Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo na condição 3.....	98
<i>Figura 5.52:</i> Volumes de H ₂ , CO ₂ e CH ₄ produzidos ao longo do ciclo na condição 3.....	98
<i>Figura 5.53:</i> Concentração de carboidratos afluyente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 4.....	101
<i>Figura 5.54:</i> Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas na condição 4.....	101
<i>Figura 5.55:</i> Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 4.....	102
<i>Figura 5.56:</i> Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas na condição 4.....	102
<i>Figura 5.57:</i> Concentração de ácidos voláteis totais afluyente e efluente na condição 4...	103
<i>Figura 5.58:</i> Valores de pH afluyente e efluente na condição 4.....	104
<i>Figura 5.59:</i> Concentração de alcalinidade total afluyente e efluente na condição 4.....	105
<i>Figura 5.60:</i> Volume total de biogás produzido na condição 4.....	105
<i>Figura 5.61:</i> (a) Concentração de carboidratos e (b) eficiência de remoção para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 4.....	106

<i>Figura 5.62: Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 4.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 5.63: Concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na condição 4....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 5.64: Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo na condição 4.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 5.65: Concentração de alcalinidade total ao longo do ciclo na condição 4.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 5.66: Valores de pH ao longo do ciclo na condição 4.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 5.67: Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo na condição 4.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 5.68: Volumes de H₂, CO₂ e CH₄ produzidos ao longo do ciclo na condição 4.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 5.69: Concentração de carboidratos afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 5.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 5.70: Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas na condição 5... ..</i>	<i>114</i>
<i>Figura 5.71: Concentração de matéria orgânica (DQO) afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 5.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 5.72: Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas na condição 5.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 5.73: Concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente na condição 5...115</i>	<i>115</i>
<i>Figura 5.74: Valores de pH afluente e efluente na condição 5.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 5.75: Concentração de alcalinidade total afluente e efluente na condição 5.....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 5.76: Volume total de biogás produzido na condição 5.....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 5.77: (a) Concentração de carboidratos e (b) eficiência de remoção para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 5.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 5.78: Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 5.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 5.79: Concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na condição 5.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 5.80: Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo na condição 5.....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 5.81: Concentração de alcalinidade total ao longo do ciclo na condição 5.....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 5.82: Valores de ao longo do ciclo na condição 5.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 5.83: Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo na condição 5.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 5.84: Volumes de H₂, CO₂ e CH₄ produzidos ao longo do ciclo na condição 5....</i>	<i>122</i>

<i>Figura 5.85: Concentração de carboidratos afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 6.....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 5.86: Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas na condição 6..</i>	<i>125</i>
<i>Figura 5.87: Concentração de matéria orgânica (DQO) afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 6.....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 5.88: Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas na condição 6.....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 5.89: Concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente na condição 6....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 5.90: Valores de pH afluente e efluente na condição 6.....</i>	<i>128</i>
<i>Figura 5.91: Concentração de alcalinidade total afluente e efluente na condição 6.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 5.92: Volume total de biogás produzido na condição 6.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 5.93: (a) Concentração de carboidratos e (b) eficiência de remoção para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 6.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura 5.94: Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 6.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 5.95: Concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na condição 6.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 5.96: Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo na condição 6.....</i>	<i>132</i>
<i>Figura 5.97: Concentração de alcalinidade total ao longo do ciclo na condição 6.....</i>	<i>132</i>
<i>Figura 5.98: Valores de pH ao longo do ciclo na condição 6.....</i>	<i>133</i>
<i>Figura 5.99: Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo na condição 6.....</i>	<i>134</i>
<i>Figura 5.100: Volumes de H₂, CO₂ e CH₄ produzidos ao longo do ciclo na condição 6.....</i>	<i>134</i>
<i>Figura 5.101: Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas em todas as condições.....</i>	<i>135</i>
<i>Figura 5.102: Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas em todas as condições.....</i>	<i>136</i>
<i>Figura 5.103: Concentração de carboidratos afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas em todas as condições.....</i>	<i>138</i>
<i>Figura 5.104: Eficiência de conversão de carboidratos para amostras filtradas e não filtradas em todas as condições.....</i>	<i>138</i>
<i>Figura 5.104: Concentração dos compostos intermediários em todas condições.....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 5.105: Concentração dos compostos intermediários em todas condições.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 5.106: Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo em todas condições.....</i>	<i>143</i>

<i>Figura 5.107:</i> Volumes de H ₂ , CO ₂ e CH ₄ produzidos em todas condições.....	145
<i>Figura 5.108:</i> Exames microbiológicos da biomassa em todas condições. ...	146

Conteúdo

1. INTRODUÇÃO	30
2. OBJETIVOS.....	32
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
3.1. PRODUÇÃO FERMENTATIVA DE HIDROGÊNIO	34
3.2. REATORES ANAERÓBIOS	38
3.3. FATORES INFLUENTES NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REATORES ANAERÓBIOS	39
3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1. ANSBBR COM BIOMASSA IMOBILIZADA E RECIRCULAÇÃO DA FASE LÍQUIDA	47
4.2. INÓCULO.....	50
4.3. SUPORTE DE IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA	51
4.4. ÁGUA RESIDUÁRIA	52
4.5. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E EXAMES MICROBIOLÓGICOS	53
4.6. IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA	56
4.7. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA OPERAÇÃO DO REATOR.....	58
4.8. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 CONDIÇÃO EXPERIMENTAL PRELIMINAR.....	66
5.2. CONDIÇÃO EXPERIMENTAL 1	69
5.2.1. <i>Monitoramento ao final do ciclo</i>	69
5.2.2. <i>Monitoramento ao longo do ciclo</i>	76
5.3. CONDIÇÃO EXPERIMENTAL 2	81
5.3.1. <i>Monitoramento ao final do ciclo</i>	81
5.3.2. <i>Monitoramento ao longo do ciclo</i>	88
5.4. CONDIÇÃO EXPERIMENTAL 3	93
5.4.1. <i>Monitoramento ao final do ciclo</i>	93
5.4.2. <i>Monitoramento ao longo do ciclo</i>	100
5.5. CONDIÇÃO EXPERIMENTAL 4	105
5.5.1. <i>Monitoramento ao final do ciclo</i>	105
5.5.2. <i>Monitoramento ao longo do ciclo</i>	112
5.6. CONDIÇÃO EXPERIMENTAL 5	117
5.6.1. <i>Monitoramento ao final do ciclo</i>	117
5.6.2. <i>Monitoramento ao longo do ciclo</i>	124

5.7.	CONDIÇÃO EXPERIMENTAL 6	129
5.7.1.	<i>Monitoramento ao final do ciclo</i>	129
5.7.2.	<i>Monitoramento ao longo do ciclo</i>	136
5.8.	ANÁLISE GERAL DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS.....	141
5.8.1.	<i>Biogás</i>	148
5.8.1.	<i>Análises microbiológicas</i>	154
6.	CONCLUSÕES	156
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158

1. INTRODUÇÃO

A grande problemática dos combustíveis fósseis juntamente com a questão ambiental, vem direcionando a ciência na busca de novas alternativas energéticas com o intuito da descentralização da produção, diversificando as fontes e os produtos obtidos. Dentro dessa perspectiva o hidrogênio é apontado como um substituto promissor dos combustíveis provenientes do petróleo. A combustão limpa e o grande potencial energético estão entre as vantagens desse combustível, cujos estudos estão direcionados na busca de novas formas de produção em larga escala, tornando-a economicamente viável.

Existem várias formas de se produzir energia via biológica: metano proveniente da digestão (respiração) anaeróbia; o etanol obtido da fermentação alcoólica, amplamente utilizada no Brasil; e o hidrogênio obtido por fermentação de diversos substratos (Tanisho, 2001). A elevada velocidade de produção de hidrogênio, a simples operação e a capacidade de transformar resíduos orgânicos em energia são vantagens da produção de hidrogênio por fermentação (Wang, 2009). O hidrogênio produzido a partir da biomassa e/ou da fração biodegradável de resíduos pode se tornar uma alternativa tecnológica e economicamente viável e, ao mesmo tempo, integrando os princípios do desenvolvimento sustentável, ou seja, contribuindo para as chamadas “tecnologias verdes” (Alves & Abreu, 2006).

Dentro deste contexto, a produção biológica do hidrogênio tem sido amplamente estudada por alguns grupos de pesquisa e também pelo Laboratório de Processos Biológicos da Escola de Engenharia de São Carlos, utilizando reatores biológicos anaeróbios operados em modo contínuo e tendo como objetivo a otimização das condições operacionais no intuito de melhorar o rendimento destes processos e realizando simultaneamente a adequação

ambiental dos efluentes líquidos e a produção de bioenergia (Fernandes *et al.*, 2008; Peixoto *et al.*, 2008; Amorim *et al.*, 2009; Rojas *et al.*, 2010).

Tendo em vista a necessidade de ampliação de diferentes sistemas para produção biológica de hidrogênio e considerando que o Laboratório de Engenharia Bioquímica da Escola de Engenharia Mauá possui experiência na aplicação de reatores operados em batelada e batelada alimentada no intuito de obter adequação ambiental, esse projeto objetiva a verificação das características de um reator operado em batelada sequencial com recirculação da fase líquida e biomassa imobilizada em suporte inerte (AnSBBR) aplicado ao tratamento de uma água residuária sintética a base de sacarose para a produção de biohidrogênio. O presente estudo teve como objetivos avaliar a influência da carga orgânica, modificada em função da concentração afluente e tempo de ciclo, sobre a eficiência e o fator de conversão (entre a matéria orgânica utilizada e o biohidrogênio produzido) como também a estabilidade das variáveis monitoradas no intuito de se obter um criterioso conhecimento sobre a viabilidade biotecnológica desse sistema.

2. OBJETIVOS

O presente projeto tem como objetivo principal avaliar a aplicação do reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada em suporte inerte e recirculação da fase líquida (AnSBBR) sobre a produção de biohidrogênio a partir do tratamento de efluente sintético a base de sacarose. A eficiência e o fator de conversão (entre o hidrogênio produzido e a matéria orgânica utilizada) foram analisados em função da variação da carga orgânica, imposta ao sistema modificando-se a concentração afluenta e o tempo de ciclo do reator.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o desempenho do reator através do cálculo de indicadores de rendimento, produtividade para diferentes cargas orgânicas volumétricas aplicadas, implementadas modificando-se a concentração afluenta e o tempo de ciclo do AnSBBR;
- Avaliar a composição do biogás produzido em relação ao hidrogênio, metano e dióxido de carbono, a distribuição de ácidos voláteis e solventes produzidos no efluente líquido tratado e a remoção de substrato afluenta em cada condição experimental.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estudos sobre a influência de variáveis de processo sobre a eficiência e estabilidade do reator anaeróbio operado em batelada sequencial quando aplicado ao tratamento de diferentes efluentes têm sido encontrados em literatura, como os relacionados: (i) ao tipo de mistura, a qual poderá ser implementada por recirculação da fase líquida (Brito *et al.*, 1997; Camargo *et al.*, 2002; Bergamo *et al.*, 2009; Bezerra *et al.*, 2009) ou por agitação mecânica (Angenent *et al.*, 2002; Rodrigues *et al.*, 2003; Rodrigues *et al.*, 2004; Damasceno *et al.*, 2008; Michelan *et al.*, 2009); (ii) ao tempo de enchimento ou estratégia de alimentação (Bagley e Brodkorb, 1999; Shizas e Bagley, 2002; Borges *et al.*, 2004; Orra *et al.*, 2004; Zimmer *et al.*, 2008; Albanez *et al.*, 2009); e (iii) à carga orgânica (Ng, 1989; Massé e Masse, 2000; Chebel *et al.*, 2006; Damasceno *et al.*, 2007; Oliveira *et al.*, 2008; Friedl *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2009; Novaes *et al.*, 2010).

Atualmente verifica-se um aumento da potencial aplicação desses reatores na geração de biohidrogênio num contexto amplo no qual as águas residuárias passam a ser tratadas como matéria-prima e não como resíduos de um processo, com o intuito de viabilizar a obtenção de energia a partir do hidrogênio gerado, sendo mantido o objetivo do controle da poluição ambiental com a adequação de todos os resíduos gerados no processo para a disposição no ambiente. Assim, a produção biológica de hidrogênio torna-se uma das mais atrativas, pois é uma tecnologia de baixo custo quando comparada a outras técnicas e requer menos energia para geração, podendo ocorrer por meio de dois processos: fotossíntese e fermentação. A fermentação é tecnicamente mais simples e o hidrogênio pode ser obtido de matéria orgânica presente em águas residuárias. Diversos estudos demonstram a viabilidade

da utilização do biohidrogênio para geração de energia (Wu *et al.*, 2003; Alzate-Gaviria *et al.*, 2007; Leite *et al.*, 2008).

Neste contexto, diferentes águas residuárias são utilizadas como substrato para a produção de biohidrogênio, nas quais a fonte de matéria orgânica carbonácea consta de sacarose, amido de trigo, fração orgânica de resíduos sólidos, efluente de reatores biológicos, óleos vegetais e resíduos da produção de biodiesel. O objetivo comum de tais estudos consta da avaliação da produtividade de hidrogênio e da estabilidade operacional (Alzate *et al.*, 2007; Jeong *et al.*, 2007; Argun *et al.*, 2008; Lin e Lay, 2004a-b, 2005; O-Thong *et al.*, 2008; Oztekin *et al.*, 2008; Sabourin-Provost *et al.*, 2009; Ito *et al.*, 2005; Nishio e Nakashimada, 2007; Yang *et al.*, 2008) e, além disso, investigam a melhoria da composição das águas residuárias em termos do equilíbrio de nutrientes no intuito de possibilitar acréscimo de produtividade de hidrogênio e, assim, otimizar a aplicação desses diversos efluentes (Lin e Lay, 2005; Argun *et al.*, 2008; Turcot *et al.*, 2008).

3.1. Produção fermentativa de hidrogênio

No cenário mundial o hidrogênio é visto como o maior sucessor dos combustíveis fósseis, trazendo consigo vários benefícios sócio-econômicos e ambientais (Das & Veziroglu, 2007). De um modo geral, quatro processos de produção de hidrogênio são disponíveis atualmente: eletrólise da água; processos termoquímicos; processos radiolíticos; e processos biológicos. As formas convencionais de produção do gás apresentam balanço energético desfavorável, ou seja, o gasto de energia para a produção do gás é maior que a energia obtida com o processo. A partir deste contexto e tendo em vista a produção sustentável do hidrogênio, a produção biológica vem se destacando no cenário científico colocando em conjunto a adequação ambiental de resíduos líquidos e a produção energética em um mesmo sistema.

A adequação ambiental de efluentes líquidos por processos anaeróbios é realizada por um conjunto de microrganismos através da digestão anaeróbia que pode ser entendida como um ecossistema no qual a diversidade de microrganismos trabalha interativamente na conversão da matéria orgânica a produtos mais simples como gás carbônico, água, gás sulfídrico, e amônia além de gerar novas células bacterianas. Pode ser dividida em dois estágios: o primeiro, através de bactérias fermentativas, compostos orgânicos complexos como carboidratos, proteínas e lipídeos são convertidos a ácidos voláteis, alcoóis, hidrogênio e gás carbônico. No segundo estágio os produtos do primeiro estágio são convertidos a gás carbônico e metano por meio das arqueias metanogênicas ((McCarty, 1981; Chernicharo, 1997).

A produção fermentativa do hidrogênio acontece então no primeiro estágio da digestão anaeróbia, mais precisamente na fase acidogênica do processo, através de condições ambientais impostas ao sistema. A fase acidogênica da digestão anaeróbia é realizada por bactérias fermentativas, por exemplo, as bactérias do gênero *Clostridium*. Essas bactérias têm por característica a formação de esporos e dessa maneira, possuem a característica de serem menos vulneráveis e mais propícias a sobreviverem em ambientes totalmente desfavoráveis. Várias espécies de bactérias foram testadas para a produção de hidrogênio: *Enterobacter aerogenes* (Tanisho & Ishiwata, 1993); *Klebsiella sp.* HE1 (Wu. *et al.* 2008); *Escherchia coli* (Turcot, 2007); e *Clostridium* (Ferchichi, 2005; Liu *et al.* 2005; Kim *et al.* 2006; Lin *et al.* 2007; Ding, 2009). Tendo em vista a baixa velocidade de crescimento das arqueias metanogênicas frente às bactérias fermentativas, e a baixa velocidade de consumo de ácidos orgânicos, esse balanço torna-se limitante do processo de digestão anaeróbia causando a inibição da metanogênese, implicando na produção do biohidrogênio (Chernicharo, 1997).

Três vias de fermentação se destacam no processo de produção de hidrogênio (Tanisho, 2001), conforme mostrado na Figura 3.1. A rota conhecida como via do formiato

representa a produção de H_2 pela decomposição do piruvato a formiato, que após sua decomposição da origem ao H_2 , sendo que o piruvato pode vir a se decompor à acetil-CoA, que pode se decompor a acetato ou etanol. A segunda rota do hidrogênio ocorre através da oxi-redução do NADH, o qual é produzido na glicólise, conversão de glicose a piruvato; assim como pode ser formado na fermentação do piruvato. De acordo com Tanisho (2001), o rendimento da produção de H_2 varia de acordo com as bactérias envolvidas no processo. Para bactérias estritamente anaeróbias espera-se um rendimento máximo de 4 mol- H_2 /mol-glicose, direcionando o metabolismo para a formação de acetato.

Figura 3.1: Vias de fermentação do hidrogênio (adaptado de TANISHO, 2001).

O rendimento máximo teórico obtido via fermentação, por mol de hexose aplicado, é obtido através da conversão completa da glicose variando de acordo com a rota metabólica predominante no sistema. Do ponto de vista estequiométrico, a fermentação da sacarose formando ácido acético tem um rendimento máximo de 8 mols de H_2 por mol de sacarose consumido; já rota fermentativa da sacarose formando ácido butírico tem-se um rendimento

máximo de 4 mols de H₂ por mol de sacarose consumido, conforme mostrado na Tabela 3.1. De uma forma geral, a produção de ácido butírico e ácido acético indicam a produção de H₂ no sistema, entretanto a formação de ácido propiônico indica o consumo de H₂ (Mandal *et al.* 2006).

Tabela 3.1: Rendimento máximo de hidrogênio por mol de açúcar consumido.

Metabólito	Rota metabólica	mol H ₂ /mol substrato
Ácido acético	$C_{12}H_{22}O_{11} + 5 H_2O \rightarrow 4 CH_3COOH + 4 CO_2 + 8 H_2$	8
Ácido butírico	$C_{12}H_{22}O_{11} + 2 H_2O \rightarrow 2 CH_3CH_2CH_2COOH + 4 CO_2 + 4 H_2$	4
Ácido propiônico	$C_6H_{12}O_6 + 2 H_2 \rightarrow CH_3CH_2COOH + 2 H_2O$	-2

O potencial bioquímico de produção de hidrogênio (BHP) do gênero *Clostridium* foi testado por LIN *et al.* (2007). Foram observadas as espécies *Clostridium acetobutylicum* M121, *Clostridium butyricum* ATCC19398, *Clostridium Tyrobutyricum* FYa102 e *Clostridium beijerinckii* L9. Todas as cepas testadas tiveram capacidade de produzir H₂, sendo que o maior rendimento na produção de H₂ foi da espécie *Clostridium Beijerinckii* L9, a qual apresentou os maiores rendimentos durante os experimentos, inclusive na etapa de realimentação do reator com glicose, promovendo a fermentação do substrato adicional e uma conseqüente maior produção do gás. Os principais metabólitos solúveis produzidos foram o butirato e acetato, os quais fazem parte das principais rotas fermentativas produtoras de H₂.

3.2. Reatores anaeróbios

Diversas configurações de reatores foram estudadas para a produção de biohidrogênio, analisando diferentes características de cada sistema, das quais se pode destacar o reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa granulada (ASBR) (Arooj *et al.* 2008; Lin *et al.*, 2007), reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada (AnSBBR) (Mohan *et al.*, 2007), reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente (Fernandes, 2008; Peixoto, 2008; Rojas, 2010), reator contínuo de mistura completa (CSTR) (Zhang, 2006; Turcot *et al.*, 2008) e UASB (Shida, 2008).

Reatores anaeróbios operados em bateladas sequenciais contendo biomassa imobilizada (AnSBBR) foram estudados para o tratamento de efluentes sintéticos e industriais (Mohan *et al.*, 2006; Frieldl *et al.*, 2009; Flores *et al.*, 2010). Nesses reatores tem-se como característica da operação uma concentração maior de substrato no início do ciclo e conseqüentemente uma alta velocidade de conversão e uma grande produção de biogás; ao final do ciclo, devido à menor concentração de substrato e uma menor velocidade de conversão há uma menor produção de biogás (Camargo *et. al.* 2000). Através da inserção de meio suporte inerte no interior do reator para a adesão da biomassa, otimizando a retenção, pode-se não realizar a fase de decantação, reduzindo o tempo de ciclo além de eliminar as incertezas da granulação da biomassa. Vários materiais suportes são encontrados na literatura podendo destacar espuma de poliuretano (Frieldl *et al.*, 2009), polietileno de baixa densidade (Peixoto, 2008; Fernandes, 2008; Rojas, 2010), carvão ativado (Fernandes, 2008) e argila (Fernandes, 2008).

3.3. Fatores influentes na produção de hidrogênio em reatores anaeróbios

Dentre a bibliografia pesquisada é grande a variedade de fatores ambientais e operacionais influentes na produção biológica de hidrogênio, entre os quais pode se destacar: temperatura, tempo de detenção hidráulica, carga orgânica, pH, tempo de ciclo, consórcios microbiológicos e tipos de água residuária empregada.

ZHANG *et al.* (2006) estudaram os efeitos do tempo de detenção hidráulica (TDH) na produção de hidrogênio, utilizando um CSTR. Foram testados os TDHs de 6, 8, 10 e 12 horas. Neste estudo a redução do tempo de detenção hidráulica de 8 para 6 horas ocasionou um aumento no rendimento da produção de hidrogênio, variando de 1,6 mol-H₂/mol-glicose para 1,9 mol-H₂/mol-glicose, sendo o último o maior rendimento obtido no experimento. Com os resultados obtidos pode-se verificar que o TDH influencia diretamente as reações de produção de H₂ e na seleção hidrodinâmica de microrganismos. A redução do TDH mostrou-se capaz de reduzir a diversidade microbiana, eliminando os microrganismos associados a produção de propionato, não afetando a população dominante responsável pela produção de hidrogênio. LIN e CHANG (2004) estudaram a variação de TDH de 60 a 6 horas, obtendo a maior produção específica de H₂ para o tempo de 6 horas. Segundo FERNANDES (2008), menores TDHs tem o objetivo de aumentar conversão de sacarose a hidrogênio e reduzir o consumo deste no sistema, sendo observado que a redução do tempo de detenção hidráulica aumentou a produção de hidrogênio, reduziu o volume produzido e a conversão do carboidrato com relação à teoria. AROOJ *et. al.* (2008) estudou a produção de biohidrogênio em ASBR utilizando amido de milho como substrato, variando os tempos de ciclo de 18 a 4 horas. Essa variação fez com que a biomassa fosse descartada com o efluente, diminuindo de 78% para 11% levando o sistema a entrar em colapso.

Para o processo de produção de hidrogênio devem ser considerados dois pHs distintos: o pH do afluente e o pH de operação do sistema. As bactérias acidogênicas são menos sensíveis a baixos pHs, sendo que as bactérias acidogênicas possuem faixa ótima de crescimento de 5,0 a 6,0. Diversos outros autores pesquisaram a influência do pH no processo de produção de hidrogênio (Horiuchi *et al.*, 2002; Khanal *et al.*, 2004; Ferchichi *et al.*, 2005), havendo um consenso de que o pH ótimo para a produção de hidrogênio encontra-se na faixa de 5,0 à 6,0. A faixa de pH ótima é explicada pelas diferenças de substratos e inóculos (Wang e Wan, 2008). Vale destacar que os efeitos do pH em reatores operados em bateladas sequenciais e biomassa imobilizada são pouco relatados, o que demonstra a necessidade deste conhecimento em novos trabalhos. É importante ressaltar que pH abaixo de 4,7 desfavorecem a produção de H₂, devido a inibição da atividade da enzima hidrogenase (Wang & Wan, 2008). A Tabela 3.2 exibe alguns trabalhos da literatura levando em consideração a configuração dos reatores a faixa de pH considerada no estudo e o rendimento máximo alcançado.

*Tabela 3.2: Efeito do pH inicial em diferentes estudos e substratos *.*

Substrato	Reator	pH		Rendimento máximo	Referência
		Faixa	Ótimo		
Sacarose	ASBR	4,9 - 6,7	4,9	2,53 mol-H ₂ /mol-sacarose	Chen <i>et. al.</i> (2009)
Sacarose	Garrafas	4,5 - 6,5	4,5	214 mL-H ₂ /g-DQO	Khanal <i>et. al.</i> (2004)
Sacarose	Leito fluidizado	fixo	6,8	4,98 mol-H ₂ /mol-sacarose	Lin <i>et. al.</i> (2006)
Glicose	CSTR	5,5 - 6,0	5,3	0,51 mol-H ₂ /mol-glicose	Arooj <i>et. al.</i> (2008)

* Inóculo – Lodo anaeróbio.

Como demonstrado anteriormente, de uma maneira geral, os indicadores da produção de biohidrogênio não foram padronizados em literatura, pois os grupos de estudo da produção de biohidrogênio expressam seus resultados de acordo com os indicadores padrões próprios. Essa não padronização torna complexa a comparação entre os diferentes trabalhos dos diferentes grupos, havendo a necessidade de uma série de conversões.

Basicamente os indicadores utilizados na literatura são divididos em três grupos distintos: a produtividade, o rendimento por carga aplicada e o rendimento por carga removida.

A produtividade avalia o volume de hidrogênio produzido (produtividade volumétrica) e a quantidade molar de hidrogênio produzido (produtividade molar) por unidade de tempo e volume total de meio líquido presente no reator. O fato de relacionar o volume do sistema é importante no dimensionamento do reator, podendo-se estimar a produção de um sistema de acordo com as dimensões deste.

O rendimento por carga aplicada ou removida avalia o volume de hidrogênio produzido (rendimento volumétrico) e a quantidade molar de hidrogênio produzido (rendimento molar) por unidade de tempo e carga mássica ou molar aplicada. O grande diferencial desse indicador é o fato de que o mesmo pode ser expresso em duas bases distintas: quantidade de DQO e quantidade de substrato específico, podendo-se estimar a produção de biohidrogênio de acordo com a carga de DQO ou de substrato aplicada ao sistema. Dessa forma, o uso combinado destes indicadores pode levar a uma análise mais detalhada do sistema em questão. A Figura 3.2 demonstra os diferentes indicadores utilizados na literatura e os seus fundamentos teóricos.

Figura 3.2: Indicadores de produção de hidrogênio presentes na literatura.

KHANAL *et al.* (2004) estudaram os efeitos do pH inicial e operacional. Foram monitorados a produção de hidrogênio, as variações do pH e ácidos orgânicos formados no processo, observando-se que o pH inicial abaixo de 4,5 gera um longo período de adaptação das bactérias (*fase lag*) o que prejudica a produção de biohidrogênio. Por outro lado, para o pH inicial de 4,5 foi encontrado o maior potencial específico de produção de hidrogênio, porém com menor velocidade de produção específica. A velocidade de produção específica de hidrogênio foi maior para a faixa de pH 5,5-5,7. CHEN *et. al.* (2009) utilizaram um ASBR com sacarose como substrato para a produção de biohidrogênio e analisaram os efeitos da variação do pH e da duração do ciclo de operação. O intervalo de pH avaliado foi de 4,9 a 6,7, sendo monitorado por um controlador apenas na fase de reação através da adição de ácido clorídrico ou uma mistura de hidróxidos para corrigir possíveis variações. O tempo de ciclo foi fixado em 16 horas. O rendimento máximo de hidrogênio de 2,53 mol/mol-sacarose consumida ocorreu em pH 4,9, sendo que este pH apresentou a menor eficiência de remoção de carboidratos (aproximadamente 56%), enquanto que para os outros valores de pH a remoção chegou a aproximadamente 100%.

Outro fator ambiental importante na operação de reatores anaeróbios é a temperatura. As variações de temperatura do meio estão intimamente ligadas à velocidade das reações, químicas e bioquímicas, e diretamente associadas à atividade microbiana e a solubilidade do gás H₂ no meio aquoso. Os microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia não possuem meios de controle da temperatura interna das células, ficando expostos às oscilações da temperatura do ambiente externo. LIN e CHANG (2004) trabalharam com um fermentador inoculado com lodo de esgoto, dominado por espécies de *Clostridium*, visando à comparação de sistemas operados em temperaturas constantes (35°C) e ambientes não controladas (15-34°C), constataram que em temperatura ambiente ocorre uma redução na produção de hidrogênio de aproximadamente 30%.

De acordo com VAZQUEZ *et al.* (2008) a espécie dominante no reator dependerá das características de operação do sistema como pH, temperatura, pressão de H₂, e tempo de detenção hidráulica. Atualmente, existem diversos tipos de pré-tratamentos de lodo, dos quais pode-se citar o tratamento ácido, básico, térmico e aeração. WANG e WAN (2008) fizeram uma comparação entre os métodos para o pré-tratamento de inóculo para verificar o rendimento da produção de H₂. O experimento foi realizado a temperatura constante de 35°C e pH 7,0. Todos os métodos de pré tratamento proporcionaram um aumento no rendimento da produção de H₂ quando comparados a um lodo não tratado (controle). Após 36 horas, o método térmico obteve a maior concentração de biomassa 2739 mg.L⁻¹, maior eficiência na degradação do substrato 97%, o maior potencial de produção de H₂ 215,4 mL e a maior velocidade de produção de H₂ 120,4 mL.h⁻¹. De acordo com os autores, o pré-tratamento térmico do lodo é um método fácil e prático para o enriquecimento com bactérias produtoras de H₂. MOHAN *et. al.* (2007) utilizou de uma sequência mista alternada de métodos de pré-tratamento para o enriquecimento de lodo metanogênico proveniente de um UASB. A amostra de lodo foi desidratada e encubada para cultivo. Foram alternados o tratamento térmico (100°C) e ácido (ácido ortofosfato com pH 3,0). Essa seleção de bactérias foi inoculada ao reator no 3º ciclo de operação, obtendo-se como resultado um aumento da velocidade de produção de H₂ e constatado um volume de 2,05 mmol.dia⁻¹ e produção volumétrica de 1464,3 mmol.m⁻³.dia⁻¹. Tais mudanças indicam que o enriquecimento do reator com o lodo pré-tratado aumenta a produção específica de H₂.

A grande maioria dos estudos realizados para a produção de hidrogênio utilizou águas residuárias sintéticas balanceadas de modo que as necessidades minerais dos microrganismos fossem supridas e os mesmos trabalhassem de forma otimizada. Assim, vários estudos utilizam na composição do afluente a sacarose (Kim *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2008) e glicose (Horiuchi *et al.*, 2002; Lin *et al.*, 2007; Shida, 2008; Turcot *et al.*, 2008) como a principal

fonte de carbono. Entretanto, alguns autores realizaram estudos com efluente industrial para a produção de hidrogênio, como por exemplo: efluente de indústria de refrigerante (Peixoto, 2008), vinhaça (Fernandes, 2008), glicerol (Seifert, *et al.* 2007; Silva *et al.*, 2009) e soro de leite. Diferentes inóculos aplicados a produção de biohidrogênio, levam a uma discordância na literatura referente à carga orgânica ideal aplicada. Tal discordância deve se ao fato de substratos complexos apresentarem efeitos diferenciados para a produção de biohidrogênio (Wang *et al.*, 2009).

A variação da carga orgânica aplicada foi verificada por BHASKAR *et al.* (2008), utilizando um AnSBBR tratando água residuária sintética a base de sacarose variando a carga orgânica entre 6,3 a 7,9 kgDQO.m⁻³d⁻¹. A faixa de pH considerada como ótima foi de 5,5 a 6,0, sendo encontrado para a carga orgânica de 6,3 kgDQO.m⁻³d⁻¹ a maior eficiência de remoção de substrato e rendimento de hidrogênio de 13,44 mol-H₂.kgDQO_R⁻¹.d⁻¹. O aumento da carga orgânica aplicada de 6,3 para 7,9 kgDQO.m⁻³d⁻¹ ocasionou a redução no rendimento de H₂ de 13,44 para 6,06 mol-H₂.kgDQO_R⁻¹.d⁻¹ e na eficiência de remoção de DQO de 22,6 à 17,2%.

3.4. Considerações finais

Os trabalhos encontrados em literatura sobre a produção de biohidrogênio por processos fermentativos em biorreatores operados nos modos contínuos e descontínuos, utilizando como substrato fontes sintéticas e industriais, com ênfases nos conhecimentos fundamentais e tecnológicos mostram a importância da implementação do estudo sobre a aplicação do reator anaeróbico operado em bateladas sequenciais devido ao fácil controle operacional resultante da forma descontínua de operar. Nesse contexto, verifica-se a importância de utilizar biomassa imobilizada em suporte inerte para facilitar a retenção dos

microrganismos responsáveis pelas biotransformações, analisando a influência da carga orgânica pela modificação da concentração afluenta e tempo total de ciclo sobre a produtividade e os rendimentos do sistema, alimentando o biorreator com substrato sintético a base de sacarose no intuito de serem obtidos resultados que contribuam para o conhecimento fundamental desse sistema, ou seja, a análise da produção de biohidrogênio e dos produtos intermediários e suas possíveis rotas metabólicas, mantendo-se constantes outras variáveis como temperatura e pH.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. AnSBBR com biomassa imobilizada e recirculação da fase líquida

As Figuras 4.1 a 4.3 mostram esquema e fotografia do sistema utilizado para a produção de biohidrogênio a partir do tratamento anaeróbico de efluente sintético a base de sacarose. O reator foi constituído por um frasco de acrílico cilíndrico com as seguintes dimensões: 540 mm de altura, 100 mm de diâmetro externo e 3,5 mm de espessura de parede. A parte inferior do reator foi composta por um compartimento de 40 mm de altura destinado a favorecer a distribuição da água residuária e, na parte superior, um compartimento com 60 mm de altura utilizado como câmara coletora de biogás (H_2 , CH_4 e CO_2). Dessa forma, o volume total do reator foi de 4,3 L (volume vazio).

O suporte de imobilização da biomassa foi acondicionado entre telas de aço Inox – 314, revestidas na parte superior por telas de PVC, dividindo a altura de 540 mm do reator em 5 estágios para evitar a compactação do leito e a passagem das partículas de suporte entre os estágios.

O sistema de recirculação foi composto (i) por um reservatório lateral, o qual continha um volume de 2,9 L (volume vazio), constituído por um frasco de acrílico cilíndrico com as seguintes dimensões: 430 mm de altura, 100 mm de diâmetro externo e 3,5 mm de espessura de parede; e (ii) de uma bomba peristáltica com vazão ajustável, marca *Ismatec* modelo MCP, com vazão máxima de $52,3 \text{ L.h}^{-1}$. Um tubo graduado de 100 mL foi interligado ao sistema de recirculação para medidas da vazão de recirculação. Dessa forma, o volume total resultante da soma do volume do reator (4,3 L) e do reservatório (2,9 L) foi de 7,2 L.

Uma unidade de controle foi utilizada para automatizar as operações de carga, descarga e recirculação.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Figura 4.1: Esquema do (a) AnSBBR com recirculação utilizado nos ensaios e detalhes do (b) reator, (c) suporte da tela de aço, (d) tela de aço e (e) reservatório

[Notação: 1 – reator contendo biomassa imobilizada; 2 – reservatório lateral; 3 – medidor de vazão; 4 – bomba de recirculação; 5 – bomba de descarga; 6 – bomba de alimentação; 7 – reservatório de água residuária; 8 – unidades de controle; 9 - Proveta de coleta do efluente; 10 – saída do biogás].

Figura 4.2: Fotografia da montagem experimental.

Figura 4.3: Fotografia do reator em detalhe.

A alimentação e descarga foram realizadas por bombas tipo diafragma marca Prominent[®], modelos Beta/5 (com capacidade de até 30 L.h⁻¹) e Concept/0223 (com capacidade de até 23 L.h⁻¹), respectivamente, auxiliadas por um sistema de automação composto por temporizadores marca Coel[®], modelo RTST/20.

O reator foi colocado em uma câmara mantida a 30 ± 1 °C, onde a manutenção da temperatura foi realizada por um sistema composto de sensor, controlador (Novus[®], modelo N480), ventilador e resistência elétrica.

4.2. Inóculo

O inóculo utilizado nos experimentos (volume de 2 L) foi proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves (Dacar Industrial S.A.), sediada em Tietê-SP. Este inóculo apresentou valores de concentração de sólidos totais (ST) e de sólidos voláteis totais (SVT) próximos a 62 e 51 g.L⁻¹, respectivamente.

O ensaio foi iniciado com um inóculo formado por lodo anaeróbio "in natura" proveniente de reator tipicamente metanogênico, ou seja, contendo um diversificado consórcio microbiano com microrganismos acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos. Assim, a partir das condições experimentais impostas, ocorreu a adaptação do lodo no sentido do enriquecimento de microrganismos produtores de bio-hidrogênio, geralmente do gênero *Clostridium*.

4.3. Suporte de imobilização da biomassa anaeróbia

Como suporte de imobilização da biomassa foi utilizado polietileno de baixa densidade (PEBD), em detalhe na Figura 4.4, obtido como produto do processo de reciclagem de resíduos plásticos. As partículas possuíam aproximadamente 5 mm de comprimento por 3 mm de diâmetro.

Para maior caracterização do material suporte foi calculada a densidade aparente e real do material, através da imersão de uma massa conhecida do material em uma proveta graduada com volume de água conhecido, sendo encontrado a densidade aparente de 470 g.L^{-1} e densidade real de 825 g.L^{-1} . Com esses valores da densidade foi realizado o cálculo da porosidade do leito, sendo obtido o valor de 43%.

Figura 4.4: Polietileno de baixa densidade (PEBD) utilizado como material suporte.

4.4. Água residuária

A água residuária utilizada foi formulada a base de sacarose como fonte de carbono e energia, fixando-se a razão entre a fonte de carbono e a fonte de nitrogênio-uréia (C/N) em aproximadamente 140, pH inicial igual a 6,5 e razão DQO/P menor que 500 (1000:2). A Tabela 4.1 descreve a composição da água residuária para uma concentração em termos de DQO igual a 1000 mg.L⁻¹ (Del Nery, 1987).

A relação C/N (g-C/g-N) foi calculada de acordo com a porcentagem em massa de carbono e nitrogênio dos elementos sacarose (glicose-frutose – C₁₂H₂₂O₁₁ – 144g-C/342g-sacarose) e uréia (CH₄N₂O – 28g-N/60g-uréia), que constituíram parte do meio. Assim, a relação C/N a ser utilizada nesse estudo foi:

$$893/5,8 = (893 \cdot 144/342) / (5,8 \cdot 28/60) = 376,0/2,7 = 139,3 \text{ g-C/g-N}$$

A relação C/P (g-C/g-P) foi calculada de acordo com a porcentagem em massa de carbono e fósforo dos elementos sacarose (glicose-frutose – C₁₂H₂₂O₁₁ – 144g-C/342g-sacarose) e sais de fósforo (KH₂PO₄ – 31g-P/136g-KH₂PO₄; K₂HPO₄ – 31g-P/174g-K₂HPO₄; Na₂HPO₄ – 31g-P/142g-Na₂HPO₄), que constituíram parte do meio. Assim, a relação C/P a ser utilizada nesse estudo foi:

- Em termos de C: $(893 \cdot 144/342) / (5,36 \cdot 31/136 + 1,30 \cdot 31/174 + 2,70 \cdot 31/142)$
 $= 376,0/2,04 = 184,3 \text{ g-C/g-P}$
- Em termos de DQO: $(1000) / (5,36 \cdot 31/136 + 1,30 \cdot 31/174 + 2,70 \cdot 31/142)$
 $= 1000/2,04 = 490,2 \text{ g-DQO/g-P}$

*Tabela 4.1: Composição da água residuária sintética a ser utilizada nos ensaios *.*

Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)
Sacarose	893,0
(relação teórica: 1000 mg-DQO = 893 mg-sacarose)	(1000 mgDQO.L ⁻¹)
Uréia (CH ₄ N ₂ O)	5,8
Sulfato de níquel (NiSO ₄ .6H ₂ O)	0,50
Sulfato ferroso (FeSO ₄ .7H ₂ O)	2,50
Cloreto férrico (FeCl ₃ .6H ₂ O)	0,25
Cloreto de cálcio (CaCl ₂ .2H ₂ O)	2,06
Cloreto de cobalto (CoCl ₂ .6H ₂ O)	0,04
Dióxido de selênio (SeO ₂)	0,04
Fosfato de potássio monobásico (KH ₂ PO ₄)	5,36
Fosfato de potássio dibásico (K ₂ HPO ₄)	1,30
Fosfato de sódio dibásico (Na ₂ HPO ₄)	2,70
Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃)	500,0

* pH_{inicial} (ajustado pela adição de ácido clorídrico 12M) = 6,5

4.5. Análises físico-químicas e exames microbiológicos

O monitoramento do reator foi efetuado medindo-se, em amostras do afluente e do efluente, as concentrações de matéria orgânica nas formas não filtrada (C_{ST}) e filtrada (C_{SF}) (como demanda química de oxigênio – DQO), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis totais (AVT), sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), além da medida do pH e do volume de meio alimentado/descarregado. Tais análises foram, realizadas de acordo com o *Standard Methods*

for the Examination of Water and Wastewater (1995), considerando também o método proposto por Dilallo e Albertson (1961), o qual foi modificado por Ripley *et al.* (1986) na determinação da alcalinidade, e o método de Dubois (1956) para a determinação dos carboidratos totais (CT). Esses parâmetros foram monitorados como mostrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resumo dos procedimentos analíticos e frequência de monitoramento.

Parâmetro	Amostra	Frequência de monitoramento	Método
DQO	Afluentes e efluentes	diariamente	Standard Methods (1998)
Carboidratos	Afluentes e efluentes	diariamente	Dubois et. al., 1956
Sólidos Suspensos	Afluentes e efluentes	2 vezes por semana	Standard Methods (1998)
Volume de biogás	Saída de gás	2 vezes por semana	Medidor de gás Ritter
pH	Afluentes e efluentes	Diariamente	Standard Methods (1998)
Alcalinidade	Afluentes e efluentes	Diariamente	Standard Methods (1998)
V _{bg}	Gás de Saída	3 vezes por condição	Cromatografia gasosa
Ácidos voláteis	Saída de gás	3 vezes por condição	Cromatografia gasosa
Alcoóis	Saída de gás	3 vezes por condição	Cromatografia gasosa
Vazão recirculação	Bureta	1 vez por semana	Bureta

Os compostos intermediários do metabolismo anaeróbio (acetona, metanol, etanol, n-butanol, ácidos acético, propiônico, butírico, iso-butírico, valérico, iso-valérico e capríco) foram analisados por cromatografia em fase gasosa, pelo método “*head-space*”, utilizando um cromatógrafo Agilent Technologies® modelo 7890 GC System com injetor automático (fase líquida e “*head space*”) GC Sampler 80, equipado com detector de ionização de chama e coluna HP-Innowax com 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm de espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com vazão de 1,56 mL.min⁻¹, a temperatura do injetor foi de 250°C,

a razão de “*split*” 10 e o volume de injeção de 1 µL. A temperatura do forno foi programada da seguinte forma: em 35°C por 0 min, 2°C.min⁻¹ até 38°C; 10°C.min⁻¹ até 75°C; 35°C.min⁻¹ até 120°C por 2 minutos; 10°C.min⁻¹ até 170°C por 2 minutos. A temperatura do detector foi de 280°C com fluxo de ar sintético de 300 mL/min e vazão de “*make up*” de nitrogênio de 30 mL/min. Foi utilizado nessa análise o método “*head-space*”, utilizando como padrão interno o ácido crotônico (na determinação dos ácidos voláteis) e isobutanol (na determinação da acetona e alcoóis).

A composição do biogás formado pelo metabolismo anaeróbio (hidrogênio, metano e dióxido de carbono) foi analisada por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um cromatógrafo Agilent Technologies® modelo 7890 GC System equipado com detector de condutividade térmica e coluna GS-Carbonplot Agilent com 30 m × 0,53 mm × 3,0 µm de espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o argônio com vazão de 3,67 mL/min, a temperatura do injetor foi de 185°C, a razão de “*split*” de 10 e o volume de injeção de 200 µL. A temperatura do forno foi programada da seguinte forma: em 40°C por 5 min, de 40°C à 60°C em 5°C/min, de 60°C à 95°C em 25°C/min, de 95°C à 200°C em 5°C/min. A temperatura do detector foi de 150°C, com vazão de “*make up*” de argônio de 8,33 mL/min. O volume produzido foi aferido por meio de medidor de gás Rittter modelo MilligasCounter.

Ao final de cada condição operacional foram retiradas do reator amostras de biomassa para exame microbiológico. As amostras foram examinadas em lâminas de vidro cobertas com filme de Ágar a 2 %, por microscopia óptica comum e de contraste de fase por fluorescência, utilizando microscópio Olympus® modelo BX41, com sistema de câmera digital *Optronics* e aquisição de imagens feita pelo software *Image Pro-Plus*® versão 4.5.0. Os exames microbiológicos foram úteis para avaliação de possíveis mudanças na morfologia microbiana em função das condições do estudo.

4.6. Imobilização da biomassa anaeróbia

O lodo anaeróbio foi imobilizado em partículas polietileno de baixa densidade (PEBD), conforme metodologia proposta por Zaiat *et al.* (1994). Foram utilizados 1,5 kg de material suporte divididos em 5 porções com 300g cada. As partículas de PEBD foram colocadas em recipientes e o lodo foi adicionado até que todas as partículas estivessem em contato com ele. Este contato se deu por 2 horas. Decorrido este período, as matrizes com as células aderidas foram colocadas no interior do reator preenchendo os cinco estágios, em seguida foi adicionado meio (o mesmo a ser utilizado nos experimentos) para lavagem dos sólidos fracamente aderidos. O meio foi drenado e o inóculo encontrou-se pronto para o início dos ensaios.

A quantificação da biomassa presente no biorreator foi feita a cada duas condições experimentais. O procedimento constou, inicialmente, de desmontar o biorreator e retirar todo suporte inerte (SI) presente no reator juntamente com a biomassa aderida e/ou retida (B). O meio líquido contido nessa denominada "mistura total suporte inerte + biomassa" foi drenado naturalmente e a medida da massa total foi realizada (M_{T-SI+B}). Após homogeneização da "mistura total suporte inerte + biomassa", foi retirada uma amostra denominada "mistura amostra suporte inerte + biomassa" (M_{A-SI+B}), na qual foi medida a massa e feita uma lavagem com água destilada no intuito de separar o suporte inerte da biomassa. O suporte inerte separado foi levado à estufa (103°C) por 24h para secagem e posterior resfriamento em dessecador para medida da massa (M_{A-SI}). A biomassa separada foi quantificada (M_{A-B}), na forma de sólidos voláteis totais da amostra (estufa a 103°C por 24h e posteriormente em mufla a 550°C por 2h).

Dessa forma, foi possível quantificar a biomassa presente no biorreator de três formas:

(i) quantidade total de biomassa presente no biorreator (M_{SVT}), calculada pela relação dos sólidos voláteis totais da amostra (M_{A-B}) e as massas da "mistura total suporte inerte + biomassa" (M_{T-SI+B}) e da "mistura amostra suporte inerte + biomassa" (M_{A-SI+B}), através da seguinte equação $M_{SVT} = M_{A-B} \cdot M_{T-SI+B} / M_{A-SI+B}$;

(ii) relação entre a quantidade total da biomassa e a quantidade total de suporte inerte presentes no biorreator (C'_{X-SVT}), calculada pela relação entre os sólidos voláteis totais (M_{A-B}) e a massa de suporte da amostra (M_{A-SI}), através da seguinte equação $C'_{X-SVT} = M_{A-B} / M_{A-SI}$;

(iii) relação entre a quantidade total de biomassa e o volume de meio líquido contido no reator (C_{X-SVT}), calculada pela relação entre os sólidos voláteis totais (M_{A-B}) e o volume de meio líquido contido no biorreator (V_R), através da seguinte equação $C_{X-SVT} = M_{A-B} / V_R$.

Essas três formas de quantificar a biomassa aderida e/ou retida no biorreator possuem importâncias distintas e complementares. A primeira maneira (item i) informa sobre a quantidade total de biomassa que ficou aderida e/ou retida no biorreator ao longo da condição experimental, sendo um indicativo da eficiência da configuração do biorreator em reter a biomassa, a qual considera o modo de mistura (agitação ou recirculação da fase líquida), o tipo e concentração da água residuária utilizada (qualidade e quantidade de substrato) e o modo de operação (batelada, batelada alimentada ou contínuo). Portanto, essa variável permite calcular as variáveis de projeto denominadas de "específicas" (cargas orgânicas aplicadas e removidas), ou seja, aquelas que não dependem do volume (denominadas de volumétricas) de meio, mas da biomassa presente no sistema. Entretanto, por ser uma grandeza extensiva, ou seja, depender do "tamanho do sistema", existe a necessidade do cálculo efetuado pelas duas maneiras seguintes. Assim, tem-se a segunda maneira (item ii) que relaciona a variável extensiva anterior com a massa de suporte inerte, sendo esta uma grandeza intensiva, ou seja, não depende do "tamanho do sistema". A aplicação desta variável contribui para a estimativa da massa de suporte inerte necessária para um projeto de

biorreator em diferente escala. De forma análoga, a terceira maneira (item iii) que relaciona a variável extensiva (item i) com o volume de meio líquido presente no sistema é também uma grandeza intensiva. A aplicação desta variável pode contribuir para a interpretação e/ou comparação de resultados obtidos em diferentes biorreatores, pois está relacionada com a concentração de substrato (relação entre massa de substrato e volume de meio líquido) que é a forma intrinsecamente importante para relacionar as reações do metabolismo celular com o crescimento dos microrganismos (formação daqueles que melhor se adaptaram às condições ambientais impostas), o aproveitamento de nutrientes (substrato alimentado ao biorreator), a formação/consumo de intermediários (ácidos e solventes) e a liberação do produto final (biohidrogênio).

4.7. Procedimento experimental da operação do reator

Os ensaios foram realizados utilizando-se diferentes cargas orgânicas volumétricas modificadas em função da concentração afluente, de 3600 e 5200 mgDQO.L⁻¹, e do tempo de ciclo, de 4, 3 e 2 h, ou seja, 6, 8 e 12 ciclos diários, conforme mostrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resumos das condições experimentais estudadas.

Ensaio	Concentração (mgDQO.L ⁻¹)	Tempo de ciclo (h)	Carga orgânica volumétrica (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)
1	3600	4,0	9,0
2	3600	3,0	12,0
3	5400	4,0	13,5
4	5400	3,0	18,8
5	3600	2,0	18,0
6	5400	2,0	27,0

O volume útil total do sistema reator e reservatório ($4,3 + 2,9 = 7,2$ L) foi composto em um volume de 2,6 L de meio que ficavam retidos no sistema, 1,9 L de meio tratado por ciclo (volume carregado no início do ciclo e descarregado no final do ciclo) e 1,8 L de material suporte, sendo o volume restante de 0,9 L destinado a coleta de biogás (0,2 L na parte superior do reator e 0,7 L na parte superior do reservatório).

A operação do reator foi realizada da seguinte maneira: no primeiro ciclo foram alimentados 4,5 L ao sistema (2,6 L de meio no reator e 1,9 L de meio no reservatório) em 20 min, sendo que o reator foi previamente preparado com o suporte inerte e biomassa (inóculo). Após o término da alimentação a vazão de recirculação (20 L.h^{-1} – velocidade de recirculação de $0,2 \text{ cm.s}^{-1}$) foi ligada. No final do ciclo, cuja duração foi em função da condição experimental em estudo, a recirculação foi desligada e foram descarregados 1,9 L de meio em 10 min, sendo que 2,6 L de volume residual foram mantidos no reator (além dos 1,8 L de suporte inerte). Logo após essa descarga, um novo ciclo teve início, no qual houve alimentação de 1,9 L de meio em 10 min e a recirculação foi ligada. Ao término do ciclo, a recirculação foi interrompida e, em seguida, iniciou-se a descarga em 10 min. Assim, os

ciclos foram repetidos, caracterizando as bateladas sequenciais.

Uma vez atingida a estabilidade nas condições experimentais, ou seja, as variáveis monitoradas apresentaram valores aproximadamente (10%) constantes, foram obtidos perfis ao longo do ciclo de operação de algumas das variáveis monitoradas. Nestes perfis foram retiradas amostras ao longo do tempo de operação de um ciclo. As variáveis de interesse foram: concentrações de matéria orgânica na forma filtrada, de ácidos voláteis totais, de metabólitos intermediários (acetona, ácidos voláteis e alcoóis), de biogás (composição e produção), além do pH. Desta forma, foi possível obter uma melhor compreensão das rotas metabólicas ao longo de um ciclo. As amostras retiradas para obtenção do perfil anteriormente citado foram colhidas em intervalos de tempo, ao longo do ciclo, de 30 min. O volume total retirado nas amostragens foi de no máximo 300 mL, ou seja, menos que 10% do volume de meio reacional do sistema. Após cada operação, amostras do lodo foram retiradas do reator para análise microbiológica. Dessa forma, uma nova condição experimental foi implementada alterando-se a concentração afluenta ou o tempo de ciclo do reator.

Os resultados experimentais obtidos no monitoramento do sistema e nos perfis ao longo de um ciclo, em cada condição operacional, foram analisados considerando-se a influência das variáveis estudadas sobre a estabilidade e o desempenho do processo, além do fator de conversão entre hidrogênio formado e matéria orgânica consumida. Além disso, as análises microbiológicas terão utilidade para avaliação das mudanças na morfologia microbiana.

4.8. Fundamentos teóricos

As variáveis utilizadas para o monitoramento do reator foram calculadas de acordo com as equações descritas. A eficiência de remoção de matéria orgânica total (ϵ_{ST}) no sistema foi calculada pela Equação (4.2), na qual C_{SAFL} é a concentração de matéria orgânica total no

afluente e C_{ST} é a concentração de matéria orgânica total no efluente.

$$\varepsilon_{ST} (\%) = \frac{C_{SAFL} - C_{ST}}{C_{SAFL}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

A eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada (ε_{SF}) foi calculada pela Equação (4.3), na qual C_{SF} é a concentração de matéria orgânica filtrada no efluente.

$$\varepsilon_{SF} (\%) = \frac{C_{SAFL} - C_{SF}}{C_{SAFL}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

A eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada (ε) para os perfis ao longo do ciclo foi calculada pela Equação (4.4), na qual C_{SAFL0} é a concentração de matéria orgânica filtrada no interior do reator no início do ciclo (tempo zero), ou seja, a concentração de matéria orgânica no reator após a diluição inicial do afluente.

$$\varepsilon (\%) = \frac{C_{SAFLO} - C_{SF}}{C_{SAFL0}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

A carga orgânica aplicada volumétrica (COAV), expressa em $\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, foi definida como sendo a quantidade de matéria orgânica aplicada ao reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator. Para reatores operados em batelada pode ser calculada pela Equação (4.5), na qual V_A é o volume de água residuária alimentada no ciclo, N é o número de ciclos por dia, C_{SAFL} é a concentração de matéria orgânica no afluente e V_R é o

volume de água residuária no reator.

$$COAV = \frac{V_A \cdot N \cdot C_{SAFL}}{V_R} \quad (4.5)$$

A carga orgânica aplicada específica (COAE), expressa em kgSAC.gSVT⁻¹.d⁻¹, foi definida como sendo a quantidade de matéria orgânica aplicada ao reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator. Para reatores operados em batelada pode ser calculada pela Equação (4.6), na qual M_{SVT} é a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator.

$$COAE = \frac{V_A \cdot N \cdot C_{SAFL}}{M_{SVT}} \quad (4.6)$$

A carga orgânica removida volumétrica (CORV_{SF}), expressa em kgDQO.m⁻³.d⁻¹, para amostras filtradas, foi definida como sendo a quantidade de matéria orgânica removida pelo reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator. Para reatores operados em batelada pode ser calculada pela Equação (4.7).

$$CORV_{SF} = \frac{V_A \cdot N \cdot (C_{SAFL} - C_{SF})}{V_R} \quad (4.7)$$

A carga orgânica removida específica (CORE_{SF}), expressa em kgDQO.gSVT⁻¹.d⁻¹, para amostras filtradas, foi definida como sendo a quantidade de matéria orgânica removida pelo

reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator. Para reatores operados em batelada pode ser calculada pela Equação (4.8), na qual M_{SVT} é a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator.

$$CORE_{SF} = \frac{V_A \cdot N \cdot C_{SAFL} - C_{SF}}{M_{SVT}} \quad (4.8)$$

A produtividade molar (PrM), expressa em $\text{molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, foi definida pela relação entre hidrogênio produzido por unidade de tempo e o volume útil do reator. Para reatores operados em batelada sequenciais pode ser calculada pela equação (4.9), na qual n_{H_2} representa o numero de moles de hidrogênio produzido durante o ciclo.

$$PrM = \frac{N \cdot n_{H_2}}{V_u} \quad (4.9)$$

A produtividade molar específica (PrME), expressa em $\text{mol} \cdot \text{molH}_2 \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, foi definida pela relação entre hidrogênio produzido por unidade de tempo e a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator, podendo ser calculada pela equação (4.10).

$$PrME = \frac{N \cdot n_{H_2}}{M_{SVT}} \quad (4.10)$$

O rendimento molar por carga aplicada entre o hidrogênio produzido e matéria orgânica aplicada pode ser calculado com base na DQO ($RMCA_{S,m}$), expressa em

molH₂.kgDQO⁻¹, pela equação (4.11).

$$RMCA_{S,m} = \frac{n_{H_2}}{N \cdot V_A \cdot C_{ST,A}} \quad (4.11)$$

O rendimento molar por carga aplicada entre o hidrogênio produzido e matéria orgânica aplicada pode ser calculado com base na sacarose (RMCA_{C,m}), expressa em molH₂.kgSAC⁻¹ pela equação (4.12).

$$RMCA_{C,m} = \frac{n_{H_2}}{N \cdot V_A \cdot C_{CT,A}} \quad (4.12)$$

O rendimento molar por carga removida entre o hidrogênio produzido e matéria orgânica aplicada foi calculado com base na DQO (RMCR_{S,m}), expressa em molH₂.kgDQO⁻¹, pela equação (4.13).

$$RMCR_{S,m} = \frac{n_{H_2}}{N \cdot V_A \cdot (C_{ST,A} - C_{SF,E})} \quad (4.13)$$

O rendimento molar por carga removida entre o hidrogênio produzido e matéria orgânica aplicada foi calculado com base na sacarose (RMCR_{C,m}), expressa em molH₂.molSAC⁻¹, pela equação (4.14).

$$RMCR_{C,m} = \frac{n_{H_2}}{N \cdot V_A \cdot (C_{CT,A} - C_{CF,E})} \quad (4.14)$$

Estes parâmetros utilizados durante o período de monitoramento do sistema, fornecendo subsídios para a discussão do trabalho com base na literatura pertinente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na condição preliminar e nas seis condições experimentais realizadas no projeto.

5.1 Condição experimental preliminar

A montagem do sistema e o período seguinte, até a estabilização do reator, foram considerados como fase preliminar do projeto. Coube a esta fase o ajuste das análises das variáveis a serem monitoradas, montagem e correção de vazamentos gasosos no "headspace" do reator. Os resultados obtidos nessa fase foram importantes para o melhor conhecimento do sistema e estabilização dos parâmetros para a aplicação das condições de fato elaboradas.

A Figura 5.1 demonstra os valores da concentração afluenta e efluente de carboidratos no sistema. A eficiência de remoção de sacarose foi, em média, de 98% para as amostras filtradas, sendo a média de concentração afluenta de 3298 mgSAC.L⁻¹ e para o efluente de 67,5 mgSAC.L⁻¹. Os altos valores de eficiência de remoção de sacarose nesse período mostram a rápida adaptação do inóculo ao substrato e as condições ambientais impostas.

Figura 5.1: Concentração de carboidratos e eficiência de remoção na condição preliminar.

A Figura 5.2 mostra que a concentração de matéria orgânica efluente foi, em média, de 2852 mgDQO.L⁻¹ com desvio padrão de 114 mgDQO.L⁻¹, eficiência média de remoção de 23% com relação às amostras filtradas.

Figura 5.2: Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente efluente na condição preliminar.

A Figura 5.3 mostra o acúmulo de ácidos voláteis totais no interior do reator durante a fase preliminar. A média de concentração efluente foi de 803 mgHAc.L⁻¹, obtendo-se o valor máximo de 925 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.3: Concentração de ácidos voláteis totais afluyente efluente na condição preliminar.

A produção de ácidos voláteis totais provocou uma redução no pH como pode ser observado na Figura 5.4. A média dos valores de pH efluente durante a fase preliminar foi de 4,7, atingindo o valor mínimo de 4,5.

Figura 5.4: Valores de pH afluente e efluente na condição preliminar.

A Tabela 5.1 mostra os valores da série de sólidos para o afluente e efluente, sendo observado uma variação de 54 mg.L^{-1} entre os sólidos em suspensão voláteis afluente e efluente, cujas concentrações foram de 90 e 144 para o afluente e efluente, respectivamente.

Tabela 5.1: Série de sólidos afluente e efluente na condição preliminar.

	ST (mg.L^{-1})	SVT (mg.L^{-1})	SST (mg.L^{-1})	SSV (mg.L^{-1})
Afluente	5282 ± 274	3120 ± 1332	84 ± 3	90 ± 17
Efluente	3107 ± 27	1869 ± 61	113 ± 38	$144 \pm 90,5$

*Número de amostras consideradas = 2.

5.2. Condição experimental 1

5.2.1. Monitoramento ao final do ciclo

Nessa condição experimental o reator foi operado em bateladas sequenciais com COAV nominal de $9 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e duração do ciclo de 4 horas por um período de 29 dias. A Tabela 5.2 mostra as variáveis monitoradas e seus respectivos valores médios.

A Figura 5.5 exibe os valores da concentração de carboidratos afluente e efluente (para amostras filtradas e não filtradas). A média da concentração afluente foi de $3230 \text{ mgSAC.L}^{-1}$, enquanto que a concentração residual foi de 39 mgSAC.L^{-1} . A média da eficiência de remoção com base em amostras filtradas foi de 99%, sendo que a Figura 5.9 exibe o comportamento ao longo da operação.

A Figura 5.6 mostra os valores da eficiência de remoção de carboidratos, pela qual pode ser observada a estabilidade do processo durante todo o período, alcançando-se uma média de remoção de 99%.

A média da concentração de matéria orgânica afluente foi de $3671 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e as análises de efluente feitas em amostras filtradas e não filtradas resultaram em médias de 2985 e $3067 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, respectivamente, cujos valores são mostrados na Figura 5.7. A eficiência de remoção de DQO mostrou-se relativamente baixa, 19% em média, durante toda a condição, cujos valores podem ser observados na Figura 5.8.

Tabela 5.2: Valores médios dos parâmetros monitorados da condição 1.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	3671	±	149 (25)	3067	±	136 (25)
ε _{ST}	[%]	—	—		16	±	4 (25)
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	—	—		2985	±	223 (25)
ε _{SF}	[%]	—	—		19	±	6 (25)
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	3230	±	129 (25)	59	±	21 (25)
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	—	—		39	±	11 (25)
ε _{CT}	[%]	—	—		98	±	1 (25)
ε _{CF}	[%]	—	—		99	±	1 (25)
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	25	±	85 (22)	660	±	89 (22)
AT	[mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	357	±	5 (22)	173	±	83 (22)
pH		6,4	±	0,1 (22)	4,7	±	0,2 (22)
ST	[mg.L ⁻¹]	4678	±	326 (7)	2484	±	678 (7)
SVT	[mg.L ⁻¹]	3693	±	387 (7)	1577	±	571 (7)
SST	[mg.L ⁻¹]	75	±	29,7 (7)	110	±	31 (7)
SSV	[mg.L ⁻¹]	39	±	36 (7)	87	±	40 (7)
V _G	[mL]	—	—		952	±	166 (3)
V _{H2}	[mL]	—	—		343	±	32 (3)
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	0,015					
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	4,95					
COAV _{STA}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	9,3	—		—		
CORV _{SFE}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	—	—		1,7		
COAV _{CTA}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	8,2	—		—		
CORV _{CTFE}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	—	—		8,1		
M _{SVT}	[g]	—	—		22,3	±	0,5 (3)
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	—	—		0,15		
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	21,0	—		—		
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	6,87	—		—		
RMCA _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	4,16	—		—		
RMCA _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	3,66	—		—		
RMCR _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	—	—		4,21		
RMCR _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	—	—		19,6		
V _T	[L]	4,5	±	0,1 (25)	—		
V _F	[L]	1,9	±	0,1 (25)	—		

*Número de amostras consideradas.

Figura 5.5: Concentração de carboidratos afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 1.

Figura 5.6: Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas na condição 1.

Figura 5.7: Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 1.

Figura 5.8: Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas na condição 1.

A Tabela 5.3 apresenta os valores da concentração média dos compostos intermediários, obtidos em triplicata, contidos no efluente do sistema. O método cromatográfico aplicado não detectou acetona e metanol. A Figura 5.9 a concentração dos ácidos no efluente e afluente. A concentração média de ácidos no efluente foi de 660 mgHAc.L⁻¹ enquanto que no afluente foi de 25 mgHAc.L⁻¹.

Tabela 5.3: Concentração dos produtos intermediários da condição 1.

Produtos intermediários	Concentração média						Porcentagem (%)
	mg.L ⁻¹			mmol.L ⁻¹			
Acetona	-	±	-	-	±	-	0,0
Metanol	-	±	-	-	±	-	0,0
Etanol	376,1	±	29,6	8,1	±	0,6	97,4
n-Butanol	10,1	±	0,4	0,1	±	0,0	2,6
Acético	326,1	±	43,6	5,4	±	0,7	23,3
Propiônico	78,0	±	3,2	1,1	±	0,0	5,6
Isobutírico	254,6	±	50,5	2,9	±	0,6	18,2
Butírico	438,9	±	64,2	5,0	±	0,7	31,4
Isovalérico	11,1	±	1,3	0,1	±	0,0	0,8
Valérico	46,0	±	8,4	0,4	±	0,1	3,3
Capróico	242,0	±	71,2	2,1	±	0,6	17,3

Figura 5.9: Concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente na condição 1.

O acúmulo de ácidos orgânicos no interior do reator provocaram a redução instantânea do pH assim que o afluente entrava em contato com o meio líquido residual no interior do reator. A Figura 5.10 apresenta os valores de pH, afluente e efluente, ao longo do período experimental. O valor médio do pH afluente foi de 6,4 e de 4,7 para o efluente.

Figura 5.10: Valores de pH afluente e efluente na condição 1.

A Figura 5.11 apresenta as concentrações, afluente e efluente, da alcalinidade total que apresentaram valores médios de 359 e 169 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para o afluente e efluente, respectivamente.

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.4, cujos valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente.

A produção do biogás, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.12. A de produção média foi de 893 mL (CNTTP).

Figura 5.11: Concentração de alcalinidade total afluente e efluente na condição 1.

Tabela 5.4: Série de sólidos afluente e efluente na condição 1.

	ST (mg.L ⁻¹)	SVT (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)
Afluente	4678 ± 326	3693 ± 387	75 ± 30	39 ± 36
Efluente	2484 ± 677	1577 ± 571	109 ± 31	87 ± 40

*Número de amostras consideradas = 7.

Figura 5.12: Volume total de biogás produzido na condição 1.

5.2.2. Monitoramento ao longo do ciclo

A Figura 5.13 apresenta os valores de carboidratos ao longo do perfil de operação. No tempo inicial o valor da concentração é de 2018 mgSAC.L⁻¹. A redução imediata da concentração deve-se ao volume residual de meio existente no interior do recipiente de recirculação. Como pode ser observado na Figura 5.13(a) e 5.13(b), após 1,5 horas de ciclo praticamente todo substrato é removido, atingindo uma eficiência de 98% com um residual de 32 mgSAC.L⁻¹ ao final das 4 horas de ciclo.

Figura 5.13: (a) Concentração de carboidratos e (b) eficiência de remoção para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 1.

A Figura 5.14 representa o comportamento da matéria orgânica ao longo do ciclo. No início do ciclo, a concentração é de 3366 mgDQO.L⁻¹ ocorrendo uma redução até o tempo de 1,5 horas de ciclo e chegando ao valor de 2995 mgDQO.L⁻¹ no último ponto do ciclo.

Figura 5.14: Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 1.

A produção de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo é representada na Figura 5.15. No tempo inicial a concentração é de 135 mgHAc.L⁻¹, tendo um crescimento acentuado em 1,5 horas, atingindo o valor de 653 mgHAc.L⁻¹, seguido de um aumento menos acentuado, chegando ao valor de 729 mgHAc.L⁻¹ ao final do ciclo. A média da concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo foi de 572 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.15: Concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na condição 1.

A Figura 5.16 permite observar a predominância dos ácidos butírico e acético com concentrações de $438,9 \text{ mg.L}^{-1}$ $326,1 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. A Figura 5.17 apresenta o comportamento da alcalinidade total ao longo do ciclo, sendo que no início do ciclo a alcalinidade é de 207 mgCaCO_3 , atingindo 193 mgCaCO_3 após 4 horas de ciclo.

Figura 5.16: Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo na condição 1.

Figura 5.17: Concentração de alcalinidade total ao longo do ciclo na condição 1.

O perfil dos valores de pH mostrados na Figura 5.18 indicam que o valor inicial de 6,5 é reduzido ao valor de 4,9 devido aos ácidos voláteis no interior do reator, mantendo-se constante durante todo o ciclo, demonstrando a estabilidade do mesmo.

Figura 5.18: Valores de pH ao longo do ciclo na condição 1.

A Figura 5.19 permite observar que a produção do biogás é crescente no início do ciclo (1,5 horas), atingindo o valor médio de 839 mL (CNTP), seguido de um crescimento menos acentuado e atingindo 878 mL (CNTP) em 2,5 horas, ficando estagnada após esse período. A Tabela 5.5 resume os valores da produção, fração molar e os volumes individuais da mistura do biogás. A Figura 5.20 apresenta os volumes de H_2 , CO_2 e CH_4 produzidos durante o ciclo. Nos primeiros 30 minutos são produzidos 147 mL de H_2 , atingindo o valor máximo de 310 mL ao final das 4 horas de ciclo. Não foi detectado metano.

Tabela 5.5: Produção e composição do biogás produzido ao longo do ciclo na condição 1.

Tempo (h)	V_G (mL – CNTP)	C_G (mmol.L ⁻¹)			Fração Molar (%)			Volume (mL – CNTP)		
		H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄
0,0	0	0,0	0,0	0,0	0	0	0	0	0	0
0,5	488	2,8	6,4	0,0	30	70	0	146	342	0
1,0	754	6,6	9,2	0,0	42	58	0	257	497	0
1,5	839	7,8	10,2	0,0	43	57	0	294	545	0
2,0	869	7,6	10,6	0,0	42	58	0	306	563	0
2,5	878	7,2	10,4	0,0	41	59	0	310	568	0
3,0	878	7,1	11,0	0,0	39	61	0	310	568	0
3,7	878	5,5	9,8	0,0	36	64	0	310	568	0

Figura 5.19: Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo na condição 1.

Figura 5.20: Volumes de H₂, CO₂ e CH₄ produzidos ao longo do ciclo na condição 1.

5.3. Condição experimental 2

5.3.1. Monitoramento ao final do ciclo

Nessa condição experimental o reator foi operado em bateladas sequenciais com COAV nominal de $12 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e duração do ciclo de 3 horas por um período de 29 dias. A Tabela 5.6 ilustra as variáveis monitoradas e seus respectivos valores médios.

A Figura 5.21 exibe os valores da concentração de carboidratos afluente e efluente (amostras filtradas e não filtradas). A média da concentração afluente foi de $3182 \text{ mgSAC.L}^{-1}$, enquanto que a concentração residual foi de 39 mgSAC.L^{-1} . A média da eficiência de remoção com base em amostras filtradas foi de 99%, sendo que a Figura 5.21 exibe o comportamento ao longo da operação.

A Figura 5.22 mostra os valores da eficiência de remoção de carboidratos, pela qual pode ser observada a estabilidade do processo durante todo o período, alcançando uma média de remoção de 99%.

A média da concentração de matéria orgânica afluente foi de $3673 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e as análises de efluente feitas em amostras filtradas e não filtradas resultaram em médias de 3152 e $3215 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, respectivamente, cujos valores são mostrados na Figura 5.23. A eficiência de remoção de DQO, com relação a amostras filtradas e não filtradas, mostrou-se relativamente baixa, 14 e 13% em média, respectivamente, cujos valores podem ser observados na Figura 5.24.

Tabela 5.6: Valores médios dos parâmetros monitorados na condição 2.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	3673	±	149 (25)	3216	±	190 (25)
ε _{ST}	[%]	—	—		12	±	5 (25)
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	—	—		3152	±	151 (25)
ε _{SF}	[%]	—	—		14	±	4 (25)
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	3182	±	102 (25)	69	±	27 (25)
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	—	—		32	±	4 (25)
ε _{CT}	[%]	—	—		98	±	1 (25)
ε _{CF}	[%]	—	—		99	±	1 (25)
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	26	±	6 (22)	707	±	102 (22)
AT	[mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	549	±	55 (22)	316	±	50 (22)
pH		7,3	±	0,1 (22)	5,0	±	0,1 (22)
ST	[mg.L ⁻¹]	4169	±	268 (7)	1676	±	1099 (7)
SVT	[mg.L ⁻¹]	3475	±	249 (7)	1512	±	281 (7)
SST	[mg.L ⁻¹]	79	±	11 (7)	4242	±	7072 (7)
SSV	[mg.L ⁻¹]	51	±	18 (7)	247	±	182 (7)
V _G	[mL]	—	—		836	±	29 (3)
V _{H2}	[mL]	—	—		277	±	25 (3)
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	0,015					
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	4,95					
COAV _{STA}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	12,4	—		—		
CORV _{SFE}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	—	—		1,8		
COAV _{CTA}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	10,7	—		—		
CORV _{CTFE}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	—	—		10,6		
M _{SVT}	[g]	—	—		22,3	±	0,5 (3)
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	—	—		0,12		
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	16,9	—		—		
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	5,54	—		—		
RMCA _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	2,55	—		—		
RMCA _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	2,21	—		—		
RMCR _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	—	—		2,58		
RMCR _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	—	—		15,6		
V _T	[L]	4,5	±	0,1 (25)	—		
V _F	[L]	1,9	±	0,1 (25)	—		

*Número de amostras consideradas.

Figura 5.21: Concentração de carboidratos afluyente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 2.

Figura 5.22: Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas na condição 2.

Figura 5.23: Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 2.

Figura 5.24: Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas na condição 2.

A Tabela 5.7 apresenta os valores da concentração média dos compostos intermediários, obtidos em triplicata, contidos no efluente do sistema. O método cromatográfico aplicado não detectou acetona e metanol. A Figura 5.25 mostra a concentração dos ácidos no efluente e afluente. A concentração média de ácidos no efluente foi de 679 mgHAc.L⁻¹ enquanto que no afluente foi de 24 mgHAc.L.

Tabela 5.7: Concentração dos compostos intermediários na condição 2.

Produtos intermediários	Concentração média						Porcentagem (%)
	mg.L ⁻¹			mmol.L ⁻¹			
Acetona	-	±	-	-	±	-	0,0
Metanol	-	±	-	-	±	-	0,0
Etanol	202,2	±	0,8	4,3	±	0,0	97,1
n-Butanol	6,0	±	0,1	0,1	±	0,0	2,9
Acético	623,0	±	3,5	10,4	±	0,1	44,0
Propiônico	55,2	±	10,2	0,7	±	0,1	3,9
Isobutírico	131,5	±	43,8	1,5	±	0,5	9,3
Butírico	267,2	±	74,5	3,0	±	0,8	18,9
Isovalérico	10,2	±	1,2	0,1	±	0,0	0,7
Valérico	47,4	±	10,5	0,5	±	0,1	3,3
Capróico	282,1	±	67,4	2,4	±	0,6	19,9

Figura 5.25: Concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente na condição 2.

O acúmulo de ácidos orgânicos no interior do reator provocaram a redução instantânea do pH assim que o afluente entrava em contato com o meio residual no interior do reator. A Figura 5.26, apresenta os valores de pH, afluente e efluente, ao longo do período experimental. O valor médio do pH afluente foi de 7,3 e de 4,9 para o efluente.

Figura 5.26: Valores de pH afluente e efluente na condição 2.

A Figura 5.27 apresenta as concentrações, afluente e efluente, da alcalinidade ao longo da operação. Os valores médios de alcalinidade foi de 550 e 316 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para o afluente e efluente, respectivamente.

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.8, cujos valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente.

A produção do biogás, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.28. A média de produção foi de 784 mL (CNTP).

Figura 5.27: Concentração de alcalinidade total afluente e efluente na condição 2.

Tabela 5.8: Série de sólidos afluente e efluente na condição 2.

	ST (mg.L ⁻¹)	SVT (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)
Afluente	4418 ± 184	3608 ± 68	129 ± 78	45 ± 28
Efluente	2165 ± 277	1512 ± 281	150 ± 71	247 ± 182

*Número de amostras consideradas = 3.

Figura 5.28: Volume total de biogás produzido na condição 2.

5.3.2. Monitoramento ao longo do ciclo

A Figura 5.29 apresenta os valores de carboidratos ao longo do perfil de operação. No tempo inicial o valor da concentração é de 2619 mgSAC.L⁻¹. A redução imediata da concentração inicial deve-se ao volume residual de meio existente no interior do recipiente de recirculação. Como pode ser observado na Figura 5.29(a) e 5.29(b), após 1,5 horas de ciclo praticamente todo o substrato é removido, atingindo uma eficiência de 99% com um residual de 33 mgSAC.L⁻¹ ao final das 4 horas de ciclo.

Figura 5.29: (a) Concentração de carboidratos e (b) eficiência de remoção para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 2.

A Figura 5.30 representa o comportamento da matéria orgânica ao longo do ciclo. No início do ciclo, a concentração é de 3664 mgDQO.L⁻¹ reduzindo a 2883 mgDQO.L⁻¹ em 1 hora de ciclo, após esse período, há um ligeiro aumento até o último ponto do ciclo, chegando ao valor de 2988 mgDQO.L⁻¹.

Figura 5.30: Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 2.

A produção de ácidos voláteis é representada na Figura 5.31. No tempo inicial a concentração de ácidos é de 107 mgHAc.L⁻¹, tendo um crescimento acentuado em 1,5 horas, atingindo o valor de 723 mgHAc.L⁻¹, seguido de um aumento menos acentuado, chegando ao valor de 799 mgHAc.L⁻¹ ao final do ciclo. A média da concentração de ácidos voláteis ao longo do ciclo foi de 573 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.31: Concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na condição 2.

Figura 5.32: Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo na condição 2.

A Figura 5.32 permite observar a predominância do ácido acético, mostrando um crescimento acentuado em 1 hora de ciclo, chegando a 590 mg.L^{-1} , e estabilizando a partir desse ponto, atingindo o valor de 623 mg.L^{-1} ao final do ciclo de 3 horas. A Figura 5.33 apresenta o comportamento da alcalinidade ao longo do ciclo. No início do ciclo a alcalinidade é de $525 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, reduzindo para $330 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ em 1 hora de ciclo, permanecendo estável até o término do ciclo de 3 horas.

Figura 5.33: Concentração de alcalinidade total ao longo do ciclo na condição 2.

O perfil dos valores de pH mostrados na Figura 5.34 indicam que o valor inicial de 6,5 é reduzido ao valor de 4,9 devido aos ácidos voláteis no interior do reator, mantendo-se constante durante todo o ciclo, demonstrando a estabilidade do mesmo.

Figura 5.34: Valores de pH ao longo do ciclo na condição 2.

A Figura 5.35 permite observar que a produção do biogás é crescente no início do ciclo (1 hora), atingindo o valor médio de 805 mL (CNTP), seguido de um crescimento menos acentuado e atingindo 847 mL (CNTP) ao final do ciclo. A Tabela 5.9 resume os valores da produção, concentração, fração molar e os volumes individuais da mistura gasosa. A Figura 5.20 apresenta os volumes de H_2 , CO_2 e CH_4 produzidos durante o ciclo. Nos primeiros 30 minutos são produzidos 153 mL de H_2 , atingindo o valor máximo de 261 mL ao final das 3 horas de ciclo. Não foi detectado metano.

Tabela 5.9: Produção e composição do biogás produzido ao longo do ciclo na condição 2.

Tempo (h)	V _G (mL - CNTP)	C _G (mmol.L ⁻¹)			Fração Molar (%)			Volume (mL)		
		H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄
0,0	0	0,0	0,0	0,0	0	0	0	0	0	0
0,5	526	2,8	6,9	0,0	30	70	0	152	374	0
1,0	739	5,1	6,6	0,0	42	58	0	245	494	0
1,5	783	5,7	11,0	0,0	43	57	0	2601	523	0
2,0	784	6,0	11,5	0,0	42	58	0	261	524	0
2,7	784	6,0	11,7	0,0	41	59	0	261	524	0

Figura 5.35: Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo na condição 2.

Figura 5.36: Volumes de H₂, CO₂ e CH₄ produzidos ao longo do ciclo na condição 2.

5.4. Condição experimental 3

5.4.1. Monitoramento ao final do ciclo

Na condição experimental 3 o reator foi operado em bateladas sequenciais com COAV nominal de $13,5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e duração do ciclo de 4 horas por um período de 41 dias. A Tabela 5.10 mostra as variáveis monitoradas e seus respectivos valores médios.

A Figura 5.37 exhibe os valores da concentração de carboidratos afluente e efluente (amostras filtradas e não filtradas). A média da concentração afluente foi de $5043 \text{ mgSAC.L}^{-1}$ enquanto que a concentração residual foi de 144 mgSAC.L^{-1} . A média da eficiência de remoção com base em amostras filtradas foi de 99%, sendo que a Figura 5.38 exhibe o comportamento ao longo da operação.

A Figura 5.38 mostra os valores da eficiência de remoção de carboidratos pela qual pode ser observada a estabilidade do processo durante todo o período alcançando uma média de remoção de 99%.

A média da concentração de matéria orgânica afluente foi de $5448 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e as análises de efluente feitas em amostras filtradas e não filtradas resultaram em médias de concentração de 4442 e $4653 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, respectivamente, cujos valores são mostrados na Figura 5.39. A eficiência de remoção de DQO, com relação a amostras filtradas e não filtradas, mostrou-se relativamente baixa, 19 e 15% em média, respectivamente, cujos valores podem ser observados na Figura 5.24.

Tabela 5.10: Valores médios dos parâmetros monitorados na condição 3.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	5448	±	392 (25)	4653	±	183 (25)
ε _{ST}	[%]	—	—		15	±	3 (25)
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	—	—		4442	±	183 (25)
ε _{SF}	[%]	—	—		18	±	3 (25)
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	5043	±	513 (25)	144	±	52 (25)
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	—	—		60	±	39 (25)
ε _{CT}	[%]	—	—		97	±	1 (25)
ε _{CF}	[%]	—	—		99	±	1 (25)
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	29	±	8 (22)	1034	±	148 (22)
AT	[mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	784	±	63 (22)	452	±	74 (22)
pH		7,4	±	0,1 (22)	4,9	±	0,1 (22)
ST	[mg.L ⁻¹]	6260	±	94 (7)	3125	±	213 (7)
SVT	[mg.L ⁻¹]	5181	±	116 (7)	2097	±	276 (7)
SST	[mg.L ⁻¹]	140	±	59 (7)	2906	±	4582 (7)
SSV	[mg.L ⁻¹]	80	±	19 (7)	232	±	35 (7)
V _G	[mL]	—	—		1285	±	132 (3)
V _{H2}	[mL]	—	—		404	±	34 (3)
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	0,14					
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	4,90					
COAV _{STA}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	13,8	—		—		
CORV _{SFE}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	—	—		2,5		
COAV _{CTA}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	12,8	—		—		
CORV _{CTFE}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	—	—		12,6		
M _{SVT}	[g]	—	—		22,1	±	0,5 (3)
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	—	—		0,18		
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	24,7	—		—		
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	8,15	—		—		
RMCA _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	3,14	—		—		
RMCA _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	2,90	—		—		
RMCR _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	—	—		3,17		
RMCR _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	—	—		15,7		
V _T	[L]	4,5	±	0,1 (25)	—		
V _F	[L]	1,9	±	0,1 (25)	—		

*Número de amostras consideradas.

Figura 5.37: Concentração de carboidratos afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 3.

Figura 5.38: Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas na condição 3.

Figura 5.39: Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 3.

Figura 5.40: Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas na condição 3.

A Tabela 5.11 apresenta os valores da concentração média dos compostos intermediários, obtidos em triplicata, contidos no efluente do sistema. O método cromatográfico aplicado não detectou acetona e metanol. A Figura 5.41 mostra a a concentração dos ácidos no efluente e afluente. A concentração média de ácidos no efluente foi de 1034 mgHAc.L⁻¹ enquanto que no afluente foi de 29 mgHAc.L⁻¹.

Tabela 5.11: Concentração dos compostos intermediários na condição 3.

Produtos intermediários	Concentração média						Porcentagem (%)
	mg.L ⁻¹			mmol.L ⁻¹			
Acetona	-	±	-	-	±	-	0,0
Metanol	-	±	-	-	±	-	0,0
Etanol	367,0	±	23,6	7,9	±	0,5	98,6
n-Butanol	5,1	±	0,1	0,1	±	0,0	1,4
Acético	800,0	±	14,1	13,3	±	0,2	58,0
Propiônico	54,7	±	1,0	0,7	±	0,0	4,0
Isobutírico	87,0	±	2,8	1,0	±	0,0	6,3
Butírico	211,0	±	7,1	2,4	±	0,1	15,3
Isovalérico	8,8	±	0,1	0,1	±	0,0	0,6
Valérico	36,4	±	1,2	0,4	±	0,0	2,6
Capróico	181,4	±	13,6	1,6	±	0,1	13,1

Figura 5.41: Concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente na condição 3.

O acúmulo de ácidos orgânicos no interior do reator provocaram a redução instantânea do pH assim que o afluente entrava em contato com o meio residual no interior do reator. A Figura 5.42, apresenta os valores de pH, afluente e efluente, ao longo do período experimental. O valor médio do pH afluente foi de 7,35 e de 4,9 para o efluente.

Figura 5.42: Valores de pH afluente e efluente na condição 3.

A Figura 5.27 apresenta as concentrações, afluente e efluente, da alcalinidade ao longo da operação. Os valores médios de alcalinidade foi de 550 e 316 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para o afluente e efluente, respectivamente.

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.12, cujos valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente.

A produção do biogás, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.44. A média de produção foi de 1201 mL (CNTP).

Figura 5.43: Concentração de alcalinidade total afluente e efluente na condição 3.

Tabela 5.12: Série de sólidos afluente e efluente na condição 3.

	ST (mg.L ⁻¹)	SVT (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)
Afluente	6260 ± 94	5181 ± 276	140 ± 59	80 ± 19
Efluente	3090 ± 213	2097 ± 276	239 ± 65	232 ± 35

*Número de amostras consideradas = 3.

Figura 5.44: Volume total de biogás produzido na condição 3.

5.4.2. Monitoramento ao longo do ciclo

A Figura 5.45 apresenta os valores de carboidratos ao longo do perfil de operação. No tempo inicial o valor da concentração é de 3371 mgSAC.L⁻¹. A redução imediata da concentração inicial deve-se ao volume residual de meio existente no interior do recipiente de recirculação. Como pode ser observado na Figura 5.45(a) e 5.45(b) após 3 horas de ciclo praticamente todo substrato é removido, atingindo uma eficiência de 99% com um residual de 16 mgSAC.L⁻¹ ao final das 4 horas de ciclo.

Figura 5.45: (a) Concentração de carboidratos e (b) eficiência de remoção para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 3.

A Figura 5.46 representa o comportamento da matéria orgânica ao longo do ciclo. No início do ciclo a concentração é de 5431 mgDQO.L⁻¹ reduzindo a 4152 mgDQO.L⁻¹ em 2,5 horas, após esse período, há um ligeiro aumento até o último ponto do ciclo chegando ao valor de 4268 mgDQO.L⁻¹.

Figura 5.46: Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 3.

A produção de ácidos voláteis é representada na Figura 5.47. No tempo inicial a concentração de ácidos é de 242 mgHAc.L⁻¹, tendo um crescimento acentuado em 1,5 horas de ciclo e atingindo o valor de 758 mgHAc.L⁻¹, seguido de um aumento menos acentuado, chegando ao valor de 914 mgHAc.L⁻¹ com 3 horas de ciclo. A média da concentração de ácidos voláteis ao longo do ciclo foi de 705 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.47: Concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na condição 3.

Figura 5.48: Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo na condição 3.

A Figura 5.48 permite observar a predominância do ácido acético, mostrando um crescimento acentuado em 0,5 hora de ciclo, chegando a 529 mg.L^{-1} e mantendo um crescimento menor a partir desse ponto, atingindo o valor de 810 mg.L^{-1} ao final do ciclo de 4 horas. A Figura 5.49 apresenta o comportamento da alcalinidade ao longo do ciclo. No início do ciclo a alcalinidade é de $715 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, atingindo $481 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ em 3 horas de ciclo, ocorrendo um ligeiro aumento até o término do ciclo de 4 horas.

Figura 5.49: Concentração de alcalinidade total ao longo do ciclo na condição 3.

O perfil dos valores de pH mostrados na Figura 5.50 indicam que o valor inicial de 7,2 é reduzido ao valor de 5,7 devido aos ácidos voláteis no interior do reator, mantendo-se constante durante todo o ciclo, demonstrando a estabilidade do mesmo.

Figura 5.50: Valores de pH ao longo do ciclo na condição 3.

A Figura 5.50 permite observar que a produção do biogás é crescente em 1,5 horas de ciclo, atingindo o valor médio de 1102 mL (CNTP) nesse ponto, seguido de um crescimento menos acentuado e atingindo 1285 mL (CNTP) ao final do ciclo. A Tabela 5.13 resume os valores da produção, concentração, fração molar e volumes individuais da mistura gasosa. A Figura 5.51 apresenta os volumes de H_2 , CO_2 e CH_4 produzidos durante o ciclo. Nos primeiros 30 minutos são produzidos 124 mL de H_2 , atingindo o valor máximo de 404 mL ao final das 4 horas de ciclo. Não foi detectado metano.

Tabela 5.13: Produção e composição do biogás produzido ao longo do ciclo na condição 3.

Tempo (h)	V_G (mL - CNTP)	C_G (mmol.L ⁻¹)			Fração Molar (%)			Volume (mL – CNTP)		
		H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0	0	0,0	0,0	0
0,5	510	2,8	8,6	0,0	24	76	0	124	387	0
1,0	873	6,1	11,5	0,0	35	65	0	250	624	0
1,5	1102	7,9	13,3	0,0	37	63	0	335	767	0
2,0	1227	8,5	14,1	0,0	38	62	0	382	845	0
2,5	1276	9,1	15,1	0,0	38	62	0	400	876	0
3,0	1285	8,8	14,9	0,0	37	63	0	404	881	0
3,7	1285	8,9	15,3	0,0	37	63	0	404	881	0

Figura 5.51: Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo na condição 3.

Figura 5.52: Volumes de H₂, CO₂ e CH₄ produzidos ao longo do ciclo na condição 3.

5.5. Condição experimental 4

5.5.1. Monitoramento ao final do ciclo

Na condição experimental 4 o reator foi operado em bateladas sequenciais com COAV nominal de $13,5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e duração do ciclo de 3 horas por um período de 30 dias. A Tabela 5.14 mostra as variáveis monitoradas e seus respectivos valores médios.

A Figura 5.53 exibe os valores da concentração de carboidratos afluente e efluente (amostras filtradas e não filtradas). A média da concentração afluente foi de $4277 \text{ mgSAC.L}^{-1}$ enquanto que a concentração residual foi de 125 mgSAC.L^{-1} . A média da eficiência de com base em amostras filtradas foi de 99%, sendo que a Figura 5.54 exibe o comportamento ao longo da operação.

A Figura 5.54 mostra os valores da eficiência de remoção de carboidratos. Pode ser observada a estabilidade do processo durante todo o período alcançando uma média de remoção de 99%.

A média da concentração de matéria orgânica afluente foi de $5064 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e as análises de efluente em amostras filtradas e não filtradas resultaram em médias de concentração de 3995 e $4406 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, respectivamente, cujos valores são mostrados na Figura 5.55. A eficiência de remoção de DQO, com relação a amostras filtradas e não filtradas, mostrou-se relativamente baixa, 20 e 13% em média, respectivamente, cujos valores podem ser observados na Figura 5.56.

Tabela 5.14: Valores médios dos parâmetros monitorados na condição 4.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	5064	±	465 (25)	4406	±	364 (25)
ε _{ST}	[%]	—			13	±	5 (25)
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	—			3995	±	292 (25)
ε _{SF}	[%]	—			20	±	5 (25)
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	4277	±	403 (25)	125	±	13 (25)
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	—			42	±	10 (25)
ε _{CT}	[%]	—			97	±	2 (25)
ε _{CF}	[%]	—			99	±	2 (25)
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	45	±	20 (22)	1059	±	159 (22)
AT	[mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	842	±	47 (22)	465	±	32 (22)
pH		7,4	±	0,1 (22)	4,9	±	0,1 (22)
ST	[mg.L ⁻¹]	5589	±	1469 (7)	3953	±	1679 (7)
SVT	[mg.L ⁻¹]	4503	±	1478 (7)	2790	±	1672 (7)
SST	[mg.L ⁻¹]	164	±	75 (7)	213	±	85 (7)
SSV	[mg.L ⁻¹]	124	±	61 (7)	177	±	101 (7)
V _G	[mL]	—			1489	±	37 (3)
V _{H2}	[mL]	—			420	±	39 (3)
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	0,14					
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	4,90					
COAV _{STA}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	17,1		—	—		—
CORV _{SFE}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	—		—	3,6		—
COAV _{CTA}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	14,4		—	—		—
CORV _{CTFE}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	—		—	14,3		—
M _{SVT}	[g]	—		—	22,1	±	0,5 (3)
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	—		—	0,19		—
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	25,7		—	—		—
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	8,47		—	—		—
RMCA _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	2,88		—	—		—
RMCA _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	2,43		—	—		—
RMCR _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	—		—	2,91		—
RMCR _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	—		—	11,5		—
V _T	[L]	4,5	±	0,1 (25)	—		—
V _F	[L]	1,9	±	0,1 (25)	—		—

*Número de amostras consideradas.

Figura 5.53: Concentração de carboidratos afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 4.

Figura 5.54: Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas na condição 4.

Figura 5.55: Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 4.

Figura 5.56: Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas na condição 4.

A Tabela 5.14 apresenta os valores da concentração média dos compostos intermediários, obtidos em triplicata, contidos no efluente do sistema. O método cromatográfico aplicado não detectou acetona e metanol. A Figura 5.58 mostra a concentração dos ácidos no efluente e afluente. A concentração média de ácidos no efluente foi de 1034 mgHAc.L⁻¹ enquanto que no afluente foi de 29 mgHAc.L⁻¹.

Tabela 5.15: Concentração dos compostos intermediários na condição 4.

Produtos intermediários	Concentração média						Porcentagem (%)
	mg.L ⁻¹			mmol.L ⁻¹			
Acetona	-	±	-	-	±	-	0,0
Metanol	-	±	-	-	±	-	0,0
Etanol	623,5	±	42,6	13,4	±	0,9	99,1
n-Butanol	5,6	±	0,1	0,1	±	0,0	0,9
Acético	1060,5	±	71,4	17,7	±	1,2	61,1
Propiônico	139,6	±	11,9	1,9	±	0,2	8,0
Isobutírico	14,0	±	1,8	0,2	±	0,0	0,8
Butírico	319,5	±	48,8	3,6	±	0,6	18,4
Isovalérico	8,7	±	0,8	0,1	±	0,0	0,5
Valérico	44,0	±	6,4	0,4	±	0,1	2,5
Capróico	150,6	±	32,0	1,3	±	0,3	8,7

Figura 5.57: Concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente na condição 4.

O acúmulo de ácidos orgânicos no interior do reator provocaram a redução instantânea do pH assim que o afluente entrava em contato com o meio residual no interior do reator. A Figura 5.58, apresenta os valores de pH, afluente e efluente, ao longo do período experimental. O valor médio do pH afluente foi de 7,4 e de 4,9 para o efluente.

Figura 5.58: Valores de pH afluente e efluente na condição 4.

A Figura 5.59 apresenta as concentrações, afluente e efluente, da alcalinidade ao longo da operação. Os valores médios de alcalinidade foram de 842 e 465 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para o afluente e efluente, respectivamente.

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.16, cujos valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente.

A produção do biogás, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.60. A média de produção foi de 1149 mL (CNTP).

Figura 5.59: Concentração de alcalinidade total afluente e efluente na condição 4.

Tabela 5.16: Série de sólidos afluente e efluente na condição 4.

	ST (mg.L ⁻¹)	SVT (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)
Afluente	6320 ± 164	5237 ± 191	131 ± 45	102 ± 52
Efluente	3120 ± 254	1961 ± 2686	247 ± 62	217 ± 75

*Número de amostras consideradas = 3.

Figura 5.60: Volume total de biogás produzido na condição 4.

5.5.2. Monitoramento ao longo do ciclo

A Figura 5.61 apresenta os valores de carboidratos ao longo do perfil de operação. No tempo inicial o valor da concentração é de $4156 \text{ mgSAC.L}^{-1}$. A redução imediata da concentração inicial deve-se ao volume residual de meio existente no interior do recipiente de recirculação. Como pode ser observado na Figura 5.61(a) e 5.61(b), após 2 horas de ciclo praticamente todo o substrato é removido, atingindo uma eficiência de 98% com um residual de 30 mgSAC.L^{-1} ao final das 3 horas de ciclo.

Figura 5.61: (a) Concentração de carboidratos e (b) eficiência de remoção para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 4.

A Figura 5.62 representa o comportamento da matéria orgânica ao longo do ciclo. No início do ciclo, a concentração é de $4671 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e reduzindo a $3877 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ em 1 hora de ciclo, chegando a atingir $3239 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ em 3 horas de ciclo.

Figura 5.62: Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 4.

A produção de ácidos voláteis é representada na Figura 5.63. No tempo inicial a concentração de ácidos é de 153 mgHAc.L⁻¹, tendo um crescimento acentuado em 1,5 horas e atingindo o valor de 982 mgHAc.L⁻¹, seguido de um aumento menos acentuado, chegando ao valor de 1143 mgHAc.L⁻¹ com 3 horas de ciclo. A média da concentração de ácidos voláteis ao longo do ciclo foi de 820 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.63: Concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na condição 4.

Figura 5.64: Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo na condição 4.

A Figura 5.64 permite observar a predominância do ácido acético, mostrando um crescimento acentuado em 1,5 horas de ciclo, chegando a 846 mg.L^{-1} e mantendo um crescimento menor a partir desse ponto, atingindo o valor de 926 mg.L^{-1} ao final do ciclo de 3 horas. A Figura 5.65 apresenta o comportamento da alcalinidade total ao longo do ciclo. No início do ciclo a alcalinidade é de $715 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, atingindo $481 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ em 3 horas de ciclo, ocorrendo um ligeiro aumento até o término do ciclo de 4 horas.

Figura 5.65: Concentração de alcalinidade total ao longo do ciclo na condição 4.

O perfil dos valores de pH mostrados na Figura 5.66 indicam que o valor inicial de 7,2 é reduzido ao valor de 5,7 devido aos ácidos voláteis no interior do reator, mantendo-se constante durante todo o ciclo, demonstrando a estabilidade do mesmo.

Figura 5.66: Valores de pH ao longo do ciclo na condição 4.

A Figura 5.67 permite observar que a produção do biogás é crescente no início do ciclo (2 horas), atingindo o valor médio de 1421 mL (CNTP) seguido de um crescimento menos acentuado e atingindo 1489 mL (CNTP) ao final do ciclo. A Tabela 5.17 resume os valores da produção do biogás, concentração, fração molar e volumes individuais da mistura gasosa. A Figura 5.68 apresenta os volumes de H_2 , CO_2 e CH_4 produzidos durante o ciclo. Nos primeiros 30 minutos são produzidos 137 mL de H_2 , atingindo o valor máximo de 420 mL ao final das 3 horas de ciclo. Não foi detectado metano.

Tabela 5.17: Produção e composição do biogás produzido ao longo do ciclo na condição 4.

Tempo (h)	V _G (mL - CNTP)	C _G (mmol.L ⁻¹)			Fração Molar (%)			Volume (mL – CNTP)		
		H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄
0,0	0	0,0	0,0	0,0	0	0	0	0	0	0
0,5	590	2,5	8,3	0,0	23	77	0	137	453	0
1,0	1003	5,3	12,2	0,0	30	70	0	262	741	0
1,5	1266	6,6	13,8	0,0	32	68	0	347	919	0
2,0	1421	7,2	14,7	0,0	33	67	0	398	1023	0
2,7	1489	7,0	14,8	0,0	32	68	0	420	1069	0

Figura 5.67: Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo na condição 4.

Figura 5.68: Volumes de H₂, CO₂ e CH₄ produzidos ao longo do ciclo na condição 4.

5.6. Condição experimental 5

5.6.1. Monitoramento ao final do ciclo

Na condição experimental 5 o reator foi operado em bateladas sequenciais com COAV nominal teórica de $18 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e duração do ciclo de 2 horas por um período de 25 dias. A Tabela 5.17 ilustra as variáveis monitoradas e seus respectivos valores médios.

A Figura 5.69 exibe os valores da concentração de carboidratos afluente e efluente (amostras filtradas e não filtradas). A média da concentração afluente foi de $4277 \text{ mgSAC.L}^{-1}$, enquanto que a concentração residual foi de 125 mgSAC.L^{-1} . A média da eficiência de remoção com base em amostras filtradas foi de 99%, sendo que Figura 5.54 exibe o comportamento ao longo da operação.

A Figura 5.70 exibe os valores da eficiência de remoção de carboidratos. Pode ser observada uma maior variação no início de operação e posteriormente uma estabilidade do processo, alcançando uma média total de remoção de 95%.

A média da concentração de matéria orgânica afluente foi de $3759 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e as análises de efluente feitas em amostras filtradas e não filtradas resultaram em médias de concentração de 3190 e $3037 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, respectivamente, cujos valores são mostrados na Figura 5.71.

Tabela 5.18: Valores médios dos parâmetros monitorados na condição 5.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	3759 ±	150	(25)	3190 ±	254	(25)
ε _{ST}	[%]	—	—		15 ±	7	(25)
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	—	—		3037 ±	283	(25)
ε _{SF}	[%]	—	—		19 ±	8	(25)
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	3647 ±	221	(25)	252 ±	172	(25)
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	—	—		185 ±	152	(25)
ε _{CT}	[%]	—	—		93 ±	5	(25)
ε _{CF}	[%]	—	—		95 ±	4	(25)
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	31 ±	12	(22)	678 ±	88	(22)
AT	[mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	570 ±	23	(22)	296 ±	49	(22)
pH		7,3 ±	0,2	(22)	5,0 ±	0,2	(22)
ST	[mg.L ⁻¹]	4114 ±	5044	(7)	2585 ±	453	(7)
SVT	[mg.L ⁻¹]	874 ±	4870	(7)	1859 ±	249	(7)
SST	[mg.L ⁻¹]	68 ±	19	(7)	143 ±	94	(7)
SSV	[mg.L ⁻¹]	45 ±	10	(7)	131 ±	58	(7)
V _G	[mL]	—	—		939 ±	34	(3)
V _{H2}	[mL]	—	—		298 ±	27	(3)
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	0,15					
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	5,15					
COAV _{STA}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	19,0	—		—	—	
CORV _{SFE}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	—	—		3,7	—	
COAV _{CTA}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	18,5	—		—	—	
CORV _{CTFE}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	—	—		17,5	—	
M _{SVT}	[g]	—	—		23,2 ±	0,5	(3)
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	—	—		0,13	—	
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	18,2	—		—	—	
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	5,73	—		—	—	
RMCA _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	1,60	—		—	—	
RMCA _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	1,55	—		—	—	
RMCR _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	—	—		1,69	—	
RMCR _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	—	—		8,09	—	
V _T	[L]	4,5 ±	0,1	(25)	—	—	
V _F	[L]	1,9 ±	0,1	(25)	—	—	

*Número de amostras consideradas.

Figura 5.69: Concentração de carboidratos afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 5.

Figura 5.70: Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas na condição 5.

Figura 5.71: Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 5.

A eficiência de remoção de DQO, com relação a amostras filtradas e não filtradas, mostrou-se relativamente baixa, 19 e 15% em média, respectivamente, cujos valores podem ser observados na Figura 5.72.

Figura 5.72: Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas na condição 5.

A Tabela 5.18 apresenta os valores da concentração média dos compostos intermediários, obtidos em triplicata, contidos no efluente do sistema. O método cromatográfico aplicado não detectou acetona e metanol. A Figura 5.73 mostra a concentração dos ácidos no efluente e afluente. A concentração média de ácidos no efluente foi de 678 mgHAc.L⁻¹ enquanto que no afluente foi de 31 mgHAc.L⁻¹.

Tabela 5.19: Concentração dos compostos intermediários na condição 5.

Produtos intermediários	Concentração média						Porcentagem (%)
	mg.L ⁻¹			mmol.L ⁻¹			
Acetona	-	±	-	-	±	-	0,0
Metanol	-	±	-	-	±	-	0,0
Etanol	333,8	±	70,3	7,1	±	1,5	98,7
n-Butanol	4,5	±	0,1	0,1	±	0,0	1,3
Acético	778,6	±	76,9	13,0	±	1,3	51,8
Propiônico	144,1	±	33,4	1,9	±	0,5	9,6
Isobutírico	48,9	±	24,3	0,6	±	0,3	3,3
Butírico	300,0	±	109,7	3,4	±	1,2	20,0
Isovalérico	9,7	±	1,9	0,1	±	0,0	0,6
Valérico	59,6	±	21,4	0,6	±	0,2	4,0
Capróico	161,0	±	68,9	1,4	±	0,6	10,7

Figura 5.73: Concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente na condição 5.

O acúmulo de ácidos orgânicos no interior do reator provocaram a redução instantânea do pH assim que o afluente entrava em contato com o meio residual no interior do reator. A Figura 5.74, apresenta os valores de pH, afluente e efluente, ao longo do período experimental. O valor médio do pH afluente foi de 7,3 e de 5,0 para o efluente.

Figura 5.74: Valores de pH afluente e efluente na condição 5.

A Figura 5.75 apresenta as concentrações, afluente e efluente, da alcalinidade ao longo da operação. Os valores médios de alcalinidade foram de 570 e 296 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para o afluente e efluente, respectivamente.

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.20, cujos valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente.

A produção do biogás, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.76. A média de produção foi de 866 mL (CNTTP).

Figura 5.75: Concentração de alcalinidade total afluente e efluente na condição 4.

Tabela 5.20: Série de sólidos afluente e efluente na condição 5.

	ST (mg.L ⁻¹)	SVT (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)
Afluente	5155 ± 190	3686 ± 79	74 ± 23	40 ± 2,8
Efluente	2584 ± 453	1858 ± 249	143 ± 94	13 ± 57

*Número de amostras consideradas = 3.

Figura 5.76: Volume total de biogás produzido na condição 5.

5.6.2. Monitoramento ao longo do ciclo

A Figura 5.77 apresenta os valores da concentração de carboidratos ao longo do perfil de operação. No tempo inicial o valor da concentração é de 3468 mgSAC.L⁻¹. A redução imediata da concentração inicial deve-se ao volume residual de meio existente no interior do recipiente de recirculação. Como pode ser observado na Figura 5.77(a) e 5.77(b), após uma 1,3 horas de ciclo praticamente todo substrato é removido, atingindo uma eficiência de 99% com um residual de 55 mgSAC.L⁻¹ ao final das 2 horas de ciclo.

Figura 5.77: (a) Concentração de carboidratos e (b) eficiência de remoção para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 5.

A Figura 5.78 representa o comportamento da matéria orgânica ao longo do ciclo. No início do ciclo a concentração é de 3468 mgDQO.L⁻¹ reduzindo a 3080 mgDQO.L⁻¹ em 1 hora de ciclo e chegando a 3915 mgDQO.L⁻¹ em 2 horas de ciclo.

Figura 5.78: Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 5.

A produção de ácidos voláteis é representada na Figura 5.79. No tempo inicial a concentração de ácidos é de 200 mgHAc.L⁻¹, tendo um crescimento acentuado em 0,5 hora e atingindo o valor de 760 mgHAc.L⁻¹, seguido de um aumento menos acentuado, chegando ao valor de 821 mgHAc.L⁻¹ com 2 horas de ciclo. A média da concentração de ácidos voláteis ao longo do ciclo foi de 668 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.79: Concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na condição 5.

Figura 5.80: Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo na condição 5.

A Figura 5.80 permite observar a predominância do ácido acético, mostrando um crescimento acentuado nos 0,6 hora de ciclo, chegando a 657 mg.L^{-1} e mantendo um crescimento menor a partir desse ponto, atingindo o valor de 833 mg.L^{-1} ao final do ciclo de 2 horas. A Figura 5.81 apresenta o comportamento da alcalinidade total ao longo do ciclo. No início do ciclo a alcalinidade é de $449 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, ocorrendo uma redução nos primeiros 20 minutos e atingindo o valor de $230 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ ao final do ciclo de 2 horas.

Figura 5.81: Concentração de alcalinidade total ao longo do ciclo na condição 5.

O perfil dos valores de pH mostrados na Figura 5.18 indicam que o valor inicial de 6,7 é reduzido ao valor de 5,1 devido aos ácidos voláteis no interior do reator, mantendo-se constante durante todo o ciclo, demonstrando a estabilidade do mesmo.

Figura 5.82: Valores de pH ao longo do ciclo na condição 5.

A Figura 5.83 permite observar que a produção do biogás é crescente durante todo o ciclo e atingindo o valor máximo de 939 mL (CNTP) ao final do ciclo. A Tabela 5.21 resume os valores da produção do biogás, concentração, fração molar e volumes individuais da mistura gasosa. A Figura 5.84 apresenta os volumes de H₂, CO₂ e CH₄ produzidos durante o ciclo. Nos primeiros 40 minutos são produzidos 148 mL de H₂, atingindo o valor máximo de 298 mL ao final das 2 horas de ciclo. Não foi detectado metano.

Tabela 5.21: Produção e composição do biogás produzido ao longo do ciclo na condição 5.

Tempo (h)	V _G (mL)	C _G (mmol.L ⁻¹)			Fração Molar (%)			Volume (mL)		
		H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄
0,0	0	0,0	0,0	0,0	0	0	0	0	0	0
0,3	312	1,7	5,7	0,0	23	77	0	71	242	0
0,6	551	3,7	7,7	0,0	33	67	0	149	403	0
1,0	728	5,9	9,6	0,0	38	62	0	216	512	0
1,3	853	6,7	11,5	0,0	37	63	0	262	591	0
1,7	939	7,0	11,0	0,0	39	61	0	298	641	0

Figura 5.83: Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo na condição 5.

Figura 5.84: Volumes de H₂, CO₂ e CH₄ produzidos ao longo do ciclo na condição 5.

5.7. Condição experimental 6

5.7.1. Monitoramento ao final do ciclo

Na condição experimental 6 o reator foi operado em bateladas sequenciais com COAV nominal teórica de $27 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e duração do ciclo de 2 horas por um período de 25 dias. A Tabela 5.22 ilustra as variáveis monitoradas e seus respectivos valores médios.

A Figura 5.85 exibe os valores da concentração de carboidratos afluente e efluente (amostras filtradas e não filtradas). A média da concentração afluente foi de $5245 \text{ mgSAC.L}^{-1}$, enquanto que a concentração residual para amostras filtradas foi de 345 mgSAC.L^{-1} . A média da eficiência de remoção com base em amostras filtradas foi de 94%, sendo que a Figura 5.86 exibe o comportamento ao longo da operação.

A Figura 5.86 exibe os valores da eficiência de remoção de carboidratos. Pode ser observada uma redução na eficiência do sistema, obtendo-se uma média de remoção de 94%.

A média da concentração de matéria orgânica afluente foi de $5657 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e as análises de efluente feitas em amostras filtradas e não filtradas resultaram em médias de concentração de 4661 e $4917 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, respectivamente, cujos valores são mostrados na Figura 5.87. A eficiência de remoção de DQO, com relação a amostras filtradas e não filtradas, mostrou-se relativamente baixa, 16 e 12% em média, respectivamente, cujos valores podem ser observados na Figura 5.88.

Tabela 5.22: Valores médios dos parâmetros monitorados na condição 6.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	5657 ±	333	(25)	4917 ±	284	(25)
ε _{ST}	[%]	—	—		12 ±	5	(25)
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	—	—		4661 ±	250	(25)
ε _{SF}	[%]	—	—		17 ±	4	(25)
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	5245 ±	284	(25)	398 ±	282	(25)
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	—	—		345 ±	272	(25)
ε _{CT}	[%]	—	—		93 ±	5	(25)
ε _{CF}	[%]	—	—		94 ±	5	(25)
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	28 ±	6	(22)	894 ±	125	(22)
AT	[mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	777 ±	21	(22)	328 ±	58	(22)
pH		7,3 ±	0,1	(22)	4,8 ±	0,1	(22)
ST	[mg.L ⁻¹]	6622 ±	314	(7)	3382 ±	153	(7)
SVT	[mg.L ⁻¹]	5681 ±	291	(7)	2423 ±	176	(7)
SST	[mg.L ⁻¹]	79 ±	25	(7)	146 ±	30	(7)
SSV	[mg.L ⁻¹]	48 ±	25	(7)	105 ±	31	(7)
V _G	[mL]	—	—		1619 ±	16	(3)
V _{H2}	[mL]	—	—		457 ±	38	(3)
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	0,15					
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	5,15					
COAV _{STA}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	28,7	—		—	—	
CORV _{SFE}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	—	—		5,0	—	
COAV _{CTA}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	26,6	—		—	—	
CORV _{CTFE}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	—	—		24,8	—	
M _{SVT}	[g]	—	—		23,2 ±	0,5	(3)
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	—	—		0,20	—	
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	27,9	—		—	—	
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	8,79	—		—	—	
RMCA _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	1,71	—		—	—	
RMCA _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	1,58	—		—	—	
RMCR _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	—	—		1,83	—	
RMCR _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	—	—		8,98	—	
V _T	[L]	4,5 ±	0,1	(25)	—	—	
V _F	[L]	1,9 ±	0,1	(25)	—	—	

*Número de amostras consideradas.

Figura 5.85: Concentração de carboidratos afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 6.

Figura 5.86: Eficiência de remoção de carboidratos para amostras filtradas na condição 6.

Figura 5.87: Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente para amostras filtradas e não filtradas na condição 6.

Figura 5.88: Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas na condição 6.

A Tabela 5.22 apresenta os valores da concentração média dos compostos intermediários, obtidos em triplicata, contidos no efluente do sistema. O método cromatográfico aplicado não detectou acetona e metanol. A Figura 5.89 mostra a concentração dos ácidos no efluente e afluente. A concentração média de ácidos no efluente foi de 678 mgHAc.L⁻¹ enquanto que no afluente foi de 31 mgHAc.L⁻¹.

Tabela 5.23: Concentração dos compostos intermediários na condição 6.

Produtos intermediários	Concentração média						Porcentagem (%)
	mg.L ⁻¹			mmol.L ⁻¹			
Acetona	-	±	-	-	±	-	0,0
Metanol	-	±	-	-	±	-	0,0
Etanol	382,5	±	136,6	8,2	±	2,9	98,4
n-Butanol	6,1	±	2,0	0,1	±	0,0	1,6
Acético	752,3	±	255,5	12,5	±	4,3	48,2
Propiônico	96,5	±	40,1	1,3	±	0,5	6,2
Isobutírico	114,9	±	85,6	1,3	±	1,0	7,4
Butírico	315,4	±	77,9	3,6	±	0,9	20,2
Isovalérico	9,9	±	1,1	0,1	±	0,0	0,6
Valérico	49,9	±	11,0	0,5	±	0,1	3,2
Capróico	222,2	±	68,4	1,9	±	0,6	14,2

Figura 5.89: Concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente na condição 6.

O acúmulo de ácidos orgânicos no interior do reator provocaram a redução instantânea do pH assim que o afluente entrava em contato com o meio residual no interior do reator. A Figura 5.90, apresenta os valores de pH, afluente e efluente, ao longo do período experimental. O valor médio do pH afluente foi de 7,3 e de 4,8 para o efluente.

Figura 5.90: Valores de pH afluente e efluente na condição 6.

A Figura 5.91 apresenta as concentrações, afluente e efluente, da alcalinidade ao longo da operação. Os valores médios de alcalinidade foram de 777 e 328 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para o afluente e efluente, respectivamente.

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.24, cujos valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente.

A produção do biogás, em aspecto quantitativo, 6 pode ser observada na Figura 5.92. A média de produção foi de 1620 mL (CNTPT).

Figura 5.91: Concentração de alcalinidade total afluente e efluente na condição 6.

Tabela 5.24: Série de sólidos afluente e efluente na condição 6.

	ST (mg.L ⁻¹)	SVT (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)
Afluente	6622 ± 313	5681 ± 79	79 ± 23	48 ± 25,0
Efluente	3382 ± 153	2422 ± 176	146 ± 29	105 ± 30

*Número de amostras consideradas = 3.

Figura 5.92: Volume total de biogás produzido na condição 6.

5.7.2. Monitoramento ao longo do ciclo

A Figura 5.93 apresenta os valores da concentração de carboidratos ao longo do perfil de operação. No tempo inicial o valor da concentração é de 4820 mgSAC.L⁻¹. A redução imediata da concentração inicial deve-se ao volume residual de meio existente no interior do recipiente de recirculação. Como pode ser observado na Figura 5.93(a) e 5.93(b), após 1,3 horas de ciclo praticamente todo substrato é removido, atingindo uma eficiência de 99% com um residual de 55 mgSAC.L⁻¹ ao final das 2 horas de ciclo.

Figura 5.93: (a) Concentração de carboidratos e (b) eficiência de remoção para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 6.

A Figura 5.94 representa o comportamento da matéria orgânica ao longo do ciclo. No início do ciclo a concentração é de 5992 mgDQO.L⁻¹, reduzindo a 4911 mgDQO.L⁻¹ em 1 hora de ciclo e chegando a 4702 mgDQO.L⁻¹ em 2 horas de ciclo.

Figura 5.94: Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas ao longo do ciclo na condição 6.

A produção de ácidos voláteis é representada na Figura 5.95. No tempo inicial a concentração de ácidos é de 115 mgHAc.L⁻¹, tendo um crescimento acentuado em 0,6 hora e atingindo o valor de 685 mgHAc.L⁻¹, seguido de um aumento menos acentuado, chegando ao valor de 942 mgHAc.L⁻¹ com 2 horas de ciclo. A média da concentração de ácidos voláteis ao longo do ciclo foi de 659 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.95: Concentração de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na condição 6.

Figura 5.96: Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo na condição 1.

A Figura 5.96 permite observar a predominância do ácido acético, mostrando um crescimento acentuado nos primeiros 40 minutos de ciclo, chegando a 713 mg.L^{-1} e mantendo um crescimento menor a partir desse ponto, atingindo o valor de 1060 mg.L^{-1} ao final do ciclo de 2 horas. A Figura 5.97 apresenta o comportamento da alcalinidade total ao longo do ciclo. No início do ciclo a alcalinidade é de 737 mgCaCO_3 , ocorrendo uma redução nos primeiros 20 minutos e atingindo o valor de 302 mgCaCO_3 ao final do ciclo de 2 horas.

Figura 5.97: Concentração de alcalinidade total ao longo do ciclo na condição 6.

O perfil dos valores de pH mostrados na Figura 5.98 indicam que o valor inicial de 7,0 é reduzido ao valor de 5,7 devido aos ácidos voláteis no interior do reator, mantendo-se constante durante todo o ciclo, demonstrando a estabilidade do mesmo.

Figura 5.98: Valores de pH ao longo do ciclo na condição 6.

A Figura 5.99 permite observar que a produção do biogás é crescente durante quase todo o ciclo, atingindo o valor máximo de 939 mL (CNTP) ao final do ciclo. A Tabela 5.25 resume os valores da produção, concentração, fração molar e os volumes individuais da mistura gasosa. A Figura 5.100 apresenta os volumes específicos H_2 , CO_2 e CH_4 produzidos durante o ciclo. Nos primeiros 40 minutos são produzidos 280 mL de H_2 , atingindo o valor máximo de 457 mL ao final das 2 horas de ciclo. Não foi detectado metano.

Tabela 5.25: Produção e composição do biogás produzido ao longo do ciclo na condição 6.

Tempo (h)	V_G (mL)	C_G (mmol.L ⁻¹)			Fração Molar (%)			Volume (mL)		
		H_2	CO_2	CH_4	H_2	CO_2	CH_4	H_2	CO_2	CH_4
0,0	0	0,0	0	0,0	0	0	0	0,0	0,0	0
0,3	0,0	2,6	10	0,0	21	79	0	137	503	0
0,6	640	5,5	14	0,0	29	71	0	280	854	0
1,0	1134	7,2	15	0,0	32	68	0	471	999	0
1,3	1470	8,2	16	0,0	33	67	0	468	1168	0
1,7	1636	10,1	18	0,0	37	63	0	457	1162	0

Figura 5.99: Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo na condição 6.

Figura 5.100: Volumes de H_2 , CO_2 e CH_4 produzidos ao longo do ciclo na condição 6.

5.8. Análise geral das condições experimentais estudadas

Nesta parte será feita uma discussão global dos parâmetros analisados anteriormente visando uma análise geral do comportamento do sistema.

A Figura 5.101 mostra as seis diferentes condições experimentais de DQO utilizadas no projeto e na Figura 5.102 a eficiência de remoção de DQO, sendo que a média para amostras filtradas foi de 18%, mantendo esta estabilidade durante toda a fase experimental. Dessa forma, pode-se observar que as diferentes cargas orgânicas volumétricas aplicadas a partir de diferentes tempos de enchimento e concentração afluente, não influenciaram a remoção de DQO, pois a matéria orgânica foi transformada resultando em remoções reduzidas em todas as condições.

Figura 5.101: Concentração de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas em todas as condições.

Figura 5.102: Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para amostras filtradas e não filtradas em todas as condições.

A Figura 5.103 exhibe o comportamento da concentração de carboidratos afluente e efluente em todas as condições, podendo-se observar que praticamente toda a sacarose introduzida no reator foi consumida, dando origem aos ácidos e alcoóis intermediários resultantes da acidogênese do processo. A Figura 5.104 exhibe a eficiência de conversão de carboidratos durante a fase experimental, obtendo-se a média de remoção de 98%, o que demonstra uma acidogênese eficiente e estável durante toda a fase experimental. As elevadas cargas orgânicas referente às condições 5 e 6 causaram uma pequena redução na eficiência de conversão de carboidratos de 99% para 95% e 94% respectivamente.

Dessa forma, pode-se observar que em todas condições experimentais as quais o sistema foi exposto a eficiência de conversão de carboidratos se manteve elevada e aproximadamente constante, não sendo significativamente influenciada pela carga orgânica aplicada que foi diferente em função do tempo de ciclo e da concentração afluente.

De um modo mais detalhado a condição experimental 1 o reator foi operado com concentração de 3230 mg.L^{-1} e tempo de ciclo de 4 horas resultando em $9,3 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$

de COAV atingindo uma eficiência de conversão de sacarose de 99% para as amostras filtradas. Na condição experimental 2 o reator foi operado com concentração de 3182 mgSAC.L⁻¹ e tempo de ciclo de 3 horas resultando em 12,4 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ de COAV atingindo uma eficiência de conversão de sacarose de 99% para as amostras filtradas. Na condição experimental 3 o reator foi operado com concentração de 5043 mgSAC.L⁻¹ e tempo de ciclo de 4 horas resultando em 13,8 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ de COAV atingindo uma eficiência de conversão de sacarose de 99% para as amostras filtradas. Na condição experimental 4 o reator foi operado com concentração de 4277 mgSAC.L⁻¹ e tempo de ciclo de 3 horas resultando em 17,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ de COAV atingindo uma eficiência de conversão de sacarose de 99% para as amostras filtradas. Na condição experimental 5 o reator foi operado com concentração de 3647 mgSAC.L⁻¹ e tempo de ciclo de 2 horas resultando em 19,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ de COAV reduzindo a eficiência de conversão de sacarose para 95% em termos de amostras filtradas. Na condição experimental 6 o reator foi operado com concentração de 5245 mgSAC.L⁻¹ e tempo de ciclo de 2 horas resultando em 28,7 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ de COAV reduzindo a eficiência de conversão de sacarose para 94% em termos de amostras filtradas.

Os principais metabólitos produzidos durante a operação foram o ácido acético, etanol e ácido butírico, produzidos de forma similar durante toda a fase de operação. De acordo com a Tabela 5.26 e a Figura 5.105, pode-se observar que o principal metabólito gerado a partir da conversão da sacarose visando a produção de biohidrogênio foi o ácido acético com exceção da condição experimental 1 na qual houve uma mudança com a ocorrência de maior concentração do ácido butírico. A concentração de ácido acético manteve uma média de 752,3 mg.L⁻¹, chegando a atingir 1060,5 mg.L⁻¹ na condição experimental 6. O ácido butírico manteve uma média de 315,0 mg.L⁻¹ chegando a atingir 438,9 mg.L⁻¹ na condição experimental 1.

Figura 5.103: Concentração de carboidratos afluente e efluente para amostras filtradas e não filtradas em todas as condições.

Figura 5.104: Eficiência de conversão de carboidratos para amostras filtradas e não filtradas em todas as condições.

A concentração de etanol teve uma média de 382,5 mg.L⁻¹ chegando atingir 623,5mg.L⁻¹ durante a condição experimental 6, porém nas outras cinco condições a concentração de etanol manteve-se próxima de 300 mg.L⁻¹. A concentração média de etanol superior aos valores obtidos por Fernandes (2008) que foi de aproximadamente 105 mg.L⁻¹ e de Lima (2011) que foi de aproximadamente 150 mg.L⁻¹.

Vale mencionar os valores obtidos para o ácido capróico, cuja geração pode ser atribuída à fermentação secundária do etanol durante a produção fermentativa do hidrogênio.

Tabela 5.26: Concentração dos compostos intermediários em todas condições.

Espécie (mg.L ⁻¹)	Condição experimental						Média
	1	2	3	4	5	6	
Acetona	-	-	-	-	-	-	-
Metanol	-	-	-	-	-	-	-
Etanol	376,1	202,2	367,0	392,5	333,8	623,5	382,5
n-Butanol	10,1	6,0	5,1	5,3	4,5	5,6	6,1
Ácido acético	326,1	623,0	800,0	925,9	778,6	1060,5	752,3
Ácido propiônico	78,0	55,2	54,7	107,5	144,1	139,6	96,5
Ácido isobutírico	254,6	131,5	87,0	153,7	48,9	14,0	114,9
Ácido butírico	438,9	267,2	211,0	355,7	300,0	319,5	315,4
Ácido isovalérico	11,1	10,2	8,8	11,0	9,7	8,7	9,9
Ácido valérico	46,0	47,4	36,4	66,3	59,6	44,0	49,9
Ácido capróico	242,0	282,1	181,4	316,3	161,0	150,6	222,2

Figura 5.105: Concentração dos compostos intermediários em todas condições.

O balanço de matéria orgânica (DQO) efluente foi realizado de acordo com as equações listadas na Tabela 5.27 na qual são exibidos os equivalentes-grama de oxigênio consumido para os principais metabólitos, sacarose e biomassa presente no efluente. A Tabela 5.28 apresenta os valores do balanço da DQO efluente de cada condição e sua respectiva concordância, podendo-se observar que tais resultados ficaram próximos de 100%, ou seja, de uma maneira geral, os metabólitos monitorados no efluente condizem com os valores de DQO monitorados.

Tabela 5.27: Equações bioquímicas e equivalente-grama dos compostos em DQO.

Espécie química	Equações bioquímicas	Equivalente-grama (gO ₂ / g)
Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 \rightarrow 12CO_2 + 11H_2O$	1,123
Etanol	$C_2H_6O + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	1,391
Ácido acético	$CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	1,006
Ácido propiônico	$CH_3CH_2COOH + 7/2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	1,514
Ácido isobutírico	$CH_3CH_2CH_2COOH + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$	1,818
Ácido butírico	$CH_3CH_2CH_2COOH + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$	1,818
Ácido valérico	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH + 13/2O_2 \rightarrow 5CO_2 + 5H_2O$	2,036
Ácido isovalérico	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH + 13/2O_2 \rightarrow 5CO_2 + 5H_2O$	2,036
Ácido capríco	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH + 8O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	2,196
Biomassa	$C_5H_9O_3N + 11/2O_2 \rightarrow 5CO_2 + 9/2H_2O$	1,343

Tabela 5.28: Valores do balanço de DQO efluente.

Condição experimental	DQO Efluente (I) (mg.L ⁻¹)	DQO Metabólitos + DQO C _{CFE} (II) (mg.L ⁻¹)	Concordância entre (I) e (II) (%)
1	3067,0	3064,5	99,9
2	3152,0	2793,1	88,6
3	4442,0	2821,5	63,5
4	3995,0	3715,4	93,0
5	3037,0	2988,6	98,4
6	4661,0	3733,1	80,1

5.8.1. Biogás

No meio líquido a eficiência de conversão da sacarose foi estável em todas as condições, assim como a geração de metabólitos intermediários sem a remoção de matéria orgânica (DQO), como discutido anteriormente.

A produção de biogás em termos volumétricos é apresentada na Figura 5.106, pela qual se pode observar que o aumento da carga orgânica volumétrica aplicada em função da redução do tempo de ciclo e mesma concentração afluente (condições 1/2/5 e 3/4/6 – redução de 50% no tempo de ciclo) resultou em um aumento da produção do biogás. Quando o aumento de carga orgânica volumétrica aplicada foi ocasionado pelo aumento da concentração afluente e mesmo tempo de ciclo (condições 1/3, 2/4 e 5/6 – aumento de 50% na concentração afluente) resultou também em um aumento da produção do biogás, porém de maior intensidade, ou seja, a produção de biogás é mais sensível à variável concentração afluente em relação ao tempo de ciclo.

Comparando as condições 4/5 nas quais se tem a mesma carga orgânica volumétrica aplicada, sendo que a condição 5 foi realizada com menores concentração afluente e tempo de ciclo em relação à condição 4, observa-se uma maior produção de biogás para a condição 4, ou seja, a redução no tempo de ciclo com uma proporcional redução na concentração afluente (de modo a manter a mesma carga orgânica volumétrica) não favorece a produção de biogás.

Através da análise qualitativa do biogás foi possível identificar as frações de cada constituinte, podendo a partir de então correlacionar estas frações com os volumes obtidos. A Tabela 5.29 apresenta composição do biogás em cada condição experimental, obtendo-se um valor médio de 37% para o hidrogênio (desvio padrão de 3%), ou seja, a carga volumétrica

aplicada não influenciou a composição de hidrogênio no biogás formado. Como consequência, quando o aumento da carga orgânica volumétrica aplicada foi em função da redução do tempo de ciclo e mesma concentração afluyente (condições 1/2/4 e 3/4/6 – redução de 50% no tempo de ciclo) a composição de biohidrogênio permaneceu aproximadamente igual (média de 36% e desvio padrão de 2,5%). Quando o aumento de carga orgânica volumétrica aplicada foi em função do aumento da concentração afluyente e mesmo tempo de ciclo (condições 1/3, 2/4 e 5/6 – aumento de 50% na concentração afluyente) a composição de biohidrogênio também permaneceu aproximadamente igual.

Figura 5.106: Volume total de biogás produzido ao longo do ciclo em todas condições.

Tabela 5.29: Composição do biogás produzido em todas condições.

Composição [%]	Condição					
	1	2	3	4	5	6
CH ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂	36,2	34,0	36,8	32,2	38,9	36,6
CO ₂	63,8	66,0	63,2	67,8	61,1	63,4

Os volumes dos constituintes do biogás obtidos em todas condições são apresentados na Figura 5.107. Os valores médios de produção foram de 366 mL para o H_2 (desvio padrão de 71 mL) e de 820 mL para o CO_2 , não ocorrendo CH_4 durante toda a fase de operação. De uma maneira geral, quando o aumento da carga orgânica volumétrica aplicada foi em função da redução do tempo de ciclo e mesma concentração afluenta (condições 1/2/5 e 3/4/6 – redução de 50% no tempo de ciclo) o volume de biohidrogênio produzido aumentou ligeiramente na sequência das condições 3/4/6 e permaneceu aproximadamente igual na sequência das condições 1/2/5. Quando o aumento de carga orgânica volumétrica aplicada foi em função do aumento da concentração afluenta e mesmo tempo de ciclo (condições 1/3, 2/4 e 5/6 – aumento de 50% na concentração afluenta) o volume de biohidrogênio produzido apresentou uma tendência de aumentar. Assim, a concentração afluenta parece influenciar de forma mais pronunciada a produção de biohidrogênio do que o tempo de ciclo. Tal comportamento é semelhante ao do volume total de biogás produzido, pois as condições apresentaram aproximadamente a mesma composição, independente da carga orgânica volumétrica aplicada.

Assim, comparando as condições 4/5, ou seja, mesma carga orgânica volumétrica aplicada com menores concentração afluenta e tempo de ciclo na condição 5 em relação à condição 4, observa-se uma maior produção de biohidrogênio na condição 4, mantendo-se a característica de que a redução no tempo de ciclo com uma proporcional redução na concentração afluenta (e mesma carga orgânica volumétrica) parece não favorecer a produção de biogás.

A Tabela 5.30 exibe os indicadores de produção de biohidrogênio do sistema em todas condições experimentais.

O indicador produção de biohidrogênio (n_{H_2}) não deve ser utilizado na análise do sistema, pois os resultados indicam que a carga aplicada, seja pela modificação do tempo de

ciclo ou da concentração afluente, não altera a produção de biohidrogênio de modo sistemático. Tal comportamento pode ser atribuído pela não inclusão nesse parâmetro dos fatores de engenharia envolvidos nas diferentes condições.

Figura 5.107: Volumes de H₂, CO₂ e CH₄ produzidos em todas condições.

Nesse contexto, os indicadores produtividade de biohidrogênio em termos volumétricos (PrM) e específicos (PrME) incluem, respectivamente, os fatores volume do biorreator (PrM) e quantidade de biomassa no biorreator (PrME) no valor da produção de biohidrogênio. Analisando a produtividade volumétrica tem-se uma relação direta com a carga orgânica volumétrica aplicada (condições 1/2/4/3/5/6) com uma maior sensibilidade da concentração afluente (condições 1/3, 2/4 e 5/6 – aumento de 50% na concentração afluente) do que o tempo de ciclo (condições 1/2/5 e 3/4/6 – redução de 50% no tempo de ciclo).

Os indicadores baseados em carga aplicada, tanto carga orgânica volumétrica aplicada (DQO – RMCA_{S,n}) quanto carga de carboidratos aplicada (RMCA_{C,n}), mostram

comportamentos semelhantes, pois o valor de matéria orgânica medida como DQO é resultante dos carboidratos (sacarose) adicionados ao afluente. Assim, quando o aumento da carga orgânica volumétrica aplicada foi em função da redução do tempo de ciclo e mesma concentração afluente (condições 1/2/5 e 3/4/6 – redução de 50% no tempo de ciclo) a produção de biohidrogênio foi maior para o maior tempo de ciclo. Quando o aumento de carga orgânica volumétrica aplicada foi em função do aumento da concentração afluente e mesmo tempo de ciclo (condições 1/3, 2/4 e 5/6 – aumento de 50% na concentração afluente) a produção de biohidrogênio foi maior para a menor concentração afluente quando o ciclo foi de 4 horas, ou seja, o maior valor de tempo de ciclo. Entretanto, esse comportamento se inverteu para os tempos de ciclo de 3 e 2 horas, ou seja, nesses valores de tempo de ciclo a maior produção de biohidrogênio ocorreu para a maior concentração afluente. Vale destacar que essa inversão de comportamento ocorreu com valores de produção de hidrogênio próximos.

Comparando as condições 4/5, ou seja, mesma carga aplicada com menores concentração afluente e tempo de ciclo na condição 5 em relação à condição 4, observa-se uma maior produção de biohidrogênio na condição 4, ou seja, a redução no tempo de ciclo com uma proporcional redução na concentração afluente (e mesma carga orgânica volumétrica) parece não favorecer a produção de biogás.

O indicador baseado em carga orgânica volumétrica removida ($DQO - RMCR_{S,n}$) não deve ser considerado devido ao comportamento aproximadamente constante e de valor reduzido da remoção de matéria orgânica (DQO) em todas condições, independente da carga aplicada. Nesse ponto é importante citar o resultado obtido por Bhaskar (2008), o qual estudou a produção de biohidrogênio a partir de efluente sintético em condições anaeróbias acidogênicas, variando a carga orgânica aplicada ao sistema de 6,3 a 7,9 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ e obtendo uma redução do $RMCR_{S,n}$ de 13,4 para 6,1 $molH_2.kgDQO^{-1}$.

O indicador baseado em carga de carboidratos removida (sacarose – $RMCR_{C,n}$) possivelmente seja o indicador mais adequado para a análise do desempenho do sistema, pois quantifica a produção de biohidrogênio em termos do substrato efetivamente consumido, mostrando uma relação entre a produção do produto de interesse (biohidrogênio) e o consumo do reagente disponibilizado (sacarose). Entretanto, a análise dos resultados obtidos é análoga àquela efetuada para o indicador baseado em carga de carboidratos aplicada. Tal fato ocorreu nesse estudo, pois em todas condições a remoção de carboidratos foi semelhante e elevada, não tendo sido medidos valores significativamente distintos em função das diferentes cargas aplicadas. Dessa forma, quando o aumento da carga aplicada foi em função da redução do tempo de ciclo e mesma concentração afluyente (condições 1/2/5 e 3/4/6 – redução de 50% no tempo de ciclo) a produção de biohidrogênio foi maior para o maior tempo de ciclo. Quando o aumento de carga aplicada foi em função do aumento da concentração afluyente e mesmo tempo de ciclo (condições 1/3, 2/4 e 5/6 – aumento de 50% na concentração afluyente) o comportamento foi análogo ao anterior, ou seja, a produção de biohidrogênio foi maior para a menor concentração afluyente quando o ciclo foi de 4 horas, ou seja, o maior valor de tempo de ciclo, entretanto, esse comportamento se inverteu para os tempos de ciclo de 3 e 2 horas, ou seja, nesses valores de tempo de ciclo a maior produção de biohidrogênio ocorreu para a maior concentração afluyente, destacando-se que essa inversão de comportamento ocorreu com valores de produção de hidrogênio próximos.

Comparando as condições 4/5, ou seja, mesma carga aplicada com menores concentração afluyente e tempo de ciclo na condição 5 em relação à condição 4, observa-se uma maior produção de biohidrogênio na condição 4, ou seja, a redução no tempo de ciclo com uma proporcional redução na concentração afluyente (e mesma carga orgânica volumétrica) parece não favorecer a produção de biogás.

Tabela 5.30: Indicadores de produção de biohidrogênio do sistema em todas condições.

Indicador	Unidade	Condição experimental					
		1	2	3	4	5	6
n_{H_2}	$[mol.d^{-1}]$	0,15	0,12	0,18	0,19	0,13	0,20
PrM	$[molH_2.m^{-3}.d^{-1}]$	21,0	16,9	24,7	25,7	18,2	27,9
PrME	$[molH_2.kgSVT^{-1}.d^{-1}]$	6,87	5,54	8,15	8,47	5,73	8,79
RMCA _{C,m}	$[molH_2.kgSAC^{-1}]$	4,16	2,55	3,14	2,88	1,60	1,71
RMCA _{S,m}	$[molH_2.kgDQO^{-1}]$	3,66	2,21	2,90	2,43	1,55	1,58
RMCR _{C,m}	$[molH_2.kgSAC^{-1}]$	4,21	2,58	3,17	2,91	1,69	1,83
RMCR _{S,m}	$[molH_2.kgDQO^{-1}]$	19,6	15,6	15,7	11,5	8,09	8,98

5.8.1. Análises microbiológicas

A biomassa presente no interior do reator foi amostrada ao final de cada duas condições experimentais consecutivas para exames por microscopia óptica, ou seja, por luz comum por contraste e por fluorescência. Assim, não foram detectadas nenhuma forma fluorescente. A Figura 5.108a-b-c correspondem, respectivamente, às condições 1/2, 3/4 e 5/6, cuja interpretação indicam o predomínio de bacilos e filamentos com a presença de endósporos em todas as condições analisadas, não ocorrendo diferenças significativas entre as condições com relação a biomassa. A presença de endósporos e a presença na composição do efluente de metabólitos como etanol, ácido butírico e ácido acético, acompanhados da produção de gás hidrogênio indicam provavelmente uma fermentação por bactérias do gênero *Clostridium* (Lin *et al*, 2007).

(a) Condições 1 e 2

(b) Condições 3 e 4

(c) Condições 5 e 6

Figura 5.108: Exames microbiológicos da biomassa em todas condições.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram concluir de um modo geral que é possível produzir biohidrogênio com AnSBBR com recirculação da fase líquida tratando água residuária sintética a base de sacarose.

De acordo com os resultados apresentados pode-se concluir de modo específico que:

- O sistema manteve uma eficiência de conversão de carboidratos (sacarose) na faixa de 90% durante toda a fase experimental, produzindo uma elevada concentração dos principais ácidos voláteis como o ácido acético e ácido butírico, assim como foram obtidas elevadas concentrações de etanol;
- O sistema manteve uma eficiência de conversão de matéria orgânica (DQO) na faixa de 20% durante toda a fase experimental;
- O aumento das cargas orgânicas aplicada e removida influenciou de maneira negativa quanto ao indicador rendimento molar de hidrogênio (RMCA e RMCR), tanto em termos de matéria orgânica (DQO) quanto em termos de carboidratos (sacarose), sendo que a condição experimental 1 (menor concentração afluenta e maior tempo de ciclo) apresentou os melhores resultados em termos de RMCA e RMCR;
- A produção do biogás total variou principalmente em função do aumento da carga orgânica causado pelo aumento da concentração de substrato afluenta em detrimento ao aumento causado pelo tempo de ciclo;
- A composição do biogás nas condições experimentais variou de 32 a 40 % de H_2 e de 60 a 68% de CO_2 , não ocorrendo o aparecimento de CH_4 em nenhuma das condições impostas ao sistema;

— Os exames de microbiologia microscopia óptica comum, ou seja, por luz comum por contraste e por fluorescência, mostraram que de uma maneira geral durante todas as condições não foram detectadas nenhuma forma fluorescente e obteve-se a indicação de predomínio de bacilos e filamentos com a presença de endósporos em todas as condições analisadas, não ocorrendo diferenças significativas entre as condições com relação a biomassa, sendo que a presença de endósporos e a presença na composição do efluente de metabólitos como etanol, ácido butírico e ácido acético, acompanhados da produção de gás hidrogênio indicam provavelmente uma fermentação por bactérias do gênero *Clostridium*.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBANEZ, R.; CANTO, C.S.A.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Feasibility of a sequencing reactor operated in batch and fed-batch mode applied to nitrification and denitrification processes. **Revista de Química Teórica Y Aplicada - Afinidad**, 66, 44-55, 2009.

Alvers, M.M.; Abreu, A.A. (2006) Produção de hidrogênio a partir de resíduos. Revista Eletrônica da Universidade do Minho. Disponível em <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/5858/1/Valor-Residuos%5B1%5D.pdf>. Acessado em 10/11/2010.

ALZATE-GAVIRIA, L.M.; SEBASTIAN, P.J.; PÉREZ, A.; EAPEN, D. Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, 32, 3141-3146, 2007.

ANGENENT, L.T.; SUNG, S.; RASKIN, L. Methanogenic population dynamics during startup of a full-scale anaerobic sequencing batch reactor treating swine waste. **Water Research**, 36, 4648-4654, 2002.

ARGUN, H.; KARGI, F.; KAPDAN, I.; OZTEKIN, R. Biohydrogen production by dark fermentation of wheat powder solution: Effects of C/N and C/P ratio on hydrogen yield and formation rate. **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 1813-1819, 2008.

AROOJ, M. F.; HAN, S.; KIM, S.; KIM, D.; SHIN, H. Effect of HRT on ASBR converting starch into biological hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6509-6514, 2008.

BAGLEY, D. M. E BRODKORB, T.S. Modeling microbial kinetics in an anaerobic sequencing batch reactor – model development and experimental validation. **Water Environmental Research**, 71, 1320-1332, 1999.

BERGAMO, C.M.; MONACO, R.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effects of temperature at different organic loading levels on the performance of a fluidized-bed anaerobic sequencing batch bioreactor. **Chemical Engineering and Processing**, 48, 789-796, 2009.

BEZERRA, R.A.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effects of feed time, organic loading and shock loads in the anaerobic whey treatment by an AnSBBR with circulation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 157, 140-158, 2009.

BORGES, A.C.; SIMAN, R.R.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; BORZANI, W. Stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass: a behavior study when submitted to different fill times. **Water Science and Technology**, 49, 311-318, 2004.

BRITO, A.G.; RODRIGUES, A.C.; MELO, F.L. Feasibility of a pulsed sequencing batch reactor with an anaerobic aggregated biomass for the treatment of low strength wastewaters. **Water Science and Technology**, 35, 193-198, 1997.

CAMARGO, E.F.M.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. Treatment of low-strength wastewater using immobilized biomass in a sequencing batch external loop reactor: influence of the medium superficial velocity on the stability and performance. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 19, 267-275, 2002.

CHEBEL, F.X.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Analysis of performance of an anaerobic sequential batch reactor submitted to increasing organic load with different influent concentrations and cycle lengths. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 133, 171-187, 2006.

CHEN, W. SUNG, S. CHEN, S. Biological hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor: pH and cyclic duration effects. **International journal of hydrogen energy**, 34, 227-234, 2009.

CHERNICHARO, C.A.L. Principios do Tratamento Anaeróbio de Águas Residuárias: Reatores Anaeróbios. *Belo Horizonte: Desa/ UFMG*, 1997.

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

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

DAMASCENO, L.H.S.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effect of mixing mode on the behavior of an ASBBR with immobilized biomass in the treatment of cheese whey. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 25, 291-298, 2008.

DAS, D.; VEZIROGLU, T. N. Advances in biological hydrogen production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 6046-6057, 2008.

DEL NERY, V. **Utilização de lodo anaeróbio imobilizado em gel no estudo de partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo**. Dissertação (mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1987.

DILALLO, R. E ALBERTSON, O.E. Volatile acids by direct titration. **Journal of Water Pollution Control Federation**, 3, 356-365, 1961.

DING, J.; LIU, B.; REN, N.; XING, D.; GUO, W.; XU, J.; XIE, G. Hydrogen production from glucose by co-culture of *Clostridium Butyricum* and immobilized *Rhodopseudomonas feacalis* RLD-53. **International Journal of Hydrogen Energy**, 34, 3647-3652, 2009.

DUBOIS, S.M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.L.; REBERS, P.A.; SMITH, F. (1956) Colorimetric Methods for determination of sugar and related substance. *Analytical Chemistry*, 28, 13-21.

FERCHICHI, M.; CRABBE, E.; GIL, G.; HINTZ, W.; Almadidy, A. Influence of initial pH on Hydrogen production from cheese whey. **Journal of Biotechnology**, 120, 402-409, 2005.

FERNANDES, L.; KENNEDY, K.J.; NING, Z. Dynamic modeling of substrate degradation in sequencing batch anaerobic reactors (SBR). **Water Research**, 27, 1619-1628, 1993.

FERNANDES, B.S. Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo. Tese (Doutorado) Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

FORESTI, E. **Anais do III taller y seminario latino Americano. Tratamiento anaeróbico aguas residuales**. Montevideo, 1994.

FRIEDL, G.F.; MOCKAITIS, G.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. AnSBBR applied to organic matter and sulfate removal: interaction effect between feed strategy and COD/Sulfate ratio. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 159, 95-109, 2009.

HORIUCHI, J.; SHIMIZU, T. TADA, K.; KANNO, T.; KOBAYASHI, M. Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control. **Bioresource Technology**, 82, 209-213, 2002.

ITO, T.; NAKASHIMADA, Y.; SENBA, K.; MATSUI, T.; NISHIO, N. Hydrogen and ethanol production from glycerol containing wastes discharges after biodiesel manufacturing process. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 100, 260-265, 2005.

JEONG, T.; CHA, G.; YOO, I.; KIM, D. Hydrogen production from waste activated sludge by using separation membrane acid fermentation reactor and photosynthetic reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, 32, 525-530, 2007.

KHANAL, S. K.; CHEN, W.; LI, L.; SUNG, S.; Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. **International Journal of Hydrogen Energy**, 29, 1123-1131, 2004.

LEITE, J.A.C.; FERNANDES, B.S.; POZZI, E.; BARBOZA, M.; ZAIAT, M. Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 579- 586, 2008.

LIN, C.; LAY, C. Carbon/nitrogen ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora. **International Journal of Hydrogen Energy**, 29, 41-45, 2004.

LIN, C.; LAY, C. Effects of carbonate and phosphate concentrations on hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora. **International Journal of Hydrogen Energy**, 29, 275-281, 2004.

LIN, C.; CHANG, R. C. Fermentative hydrogen production at ambient temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, 29, 715-720, 2004.

LIN, C.; LAY, C. A nutrient formulation for fermentative hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora. **International Journal of Hydrogen Energy**, 30, 285-292, 2005.

LIN C.; WU, S.; CHANG, J.; Fermentative hydrogen production with a draft tube fluidized bed reactor containing silicone-gel-immobilized anaerobic sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, 31, 2200-2210, 2006.

LIN, P. Y.; WHANG, L. M.; WU, Y. R.; REN, W. J.; HSIAO, C. J.; LI, S. L.; CHANG, J. S.; Biological hydrogen production of the genus *Clostridium*: Metabolic study and mathematical model simulation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 32, 1728-1735, 2007.

LIMA, D.M.F. Influencia da razão de recirculação na produção de hidrogênio em reator anaeróbico de leito fixo. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, 2011.

LIU, X.; ZHU, Y.; YANG, S. Butyric acid and hydrogen production by *Clostridium Tyrobutyricum* ATCC 25755 and mutants. **Enzyme and Microbial Technology**, 38, 521-528, 2006.

MASSÉ, D.I.; MASSE, L. Treatment of slaughterhouse wastewater in anaerobic sequencing batch reactors. **Canadian Agricultural Engineering**, 42, 131-137, 2000.

MCCARTY, P.L One Hundred Years of Anaerobic Treatment. ***Proceedings of the Anaerobic Digestion Symposium***, 1981.

MICHELAN, R.; ZIMMER, T.R.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; MORAES, D.; ZAIAT, M.; FORESTI E. Effect of impeller type and mechanical agitation on the mass transfer and power consumption aspects of ASBR operation treating synthetic wastewater. **Journal of Environmental Management**, 90, 1357-1364, 2009.

MOHAN, S. V.; BABU, V. L.; BHASKAR, Y. V.; SARMA, P. N. Influence of recirculation on the performance of anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) treating hypersaline composite chemical wastewater. **Bioresource Technology**, 98, 1373-1379, 2006.

NG, W.J. (1989) A sequencing batch anaerobic reactor for treating piggery wastewater. **Biological Wastes**. 28, 39-51, 2007.

MOHAN, S. V.; MOHANAKRISHNA, G.; RAGHAVULU, S.V.; SARMA, P.N. Enhancing biohydrogen production from chemical wastewater treatment in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) by bioaugmenting with selectively enriched kanamycin resistant anaerobic mixed consortia. **International journal hydrogen energy**, 32, 3284-3292, 2007.

NISHIO, N.; NAKASHIMADA, Y. Recent development of digestion process for energy recovery from wastes. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 103, 105-112, 2007.

NOVAES, L.F.; BORGES, L.O.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effect of fill time on the performance of pilot-scale ASBR and AnSBBR applied to sanitary wastewater treatment. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 162, 885-899, 2010.

OLIVEIRA, D.S.; PRINHOLATO, A.C.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: effect of organic load and fill time. **Journal of Environmental Management**, 90, 3070-3081, 2009.

OLIVEIRA, R.P.; GHILARDI, J.A.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic sequencing batch biofilm reactor applied to automobile industry wastewater treatment: volumetric loading rate and feed strategy effects. **Chemical Engineering and Processing**, 47, 1380-1389, 2008.

ORRA, A.A.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Effects of feeding strategies on the performance of an anaerobic discontinuous reactor containing immobilized biomass with circulation system for liquid-phase mixing. **Water Science and Technology**, 49, 303-310, 2004.

O-THONG, S.; PRASERTSAN, P.; INTRASUNGKHA, N.; DHAMWICHUKORN, S.; BIRKELAND, N. Optimization of simultaneous thermophilic fermentative hydrogen production and COD reduction from palm oil mil effluent by *Thermoanaerobacterium*-rich sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 1221-1231, 2008.

OZTEKIN, R.; KAPDAN, I.; KARGUI, F.; ARGUN, H. Optimization of media composition for hydrogen gas production from hydrolyzed wheat starch by dark fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 4083-4090, 2008.

PEIXOTO, G. Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente a partir de água residuária de indústria de refrigerante. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidraulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C.. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digester of high-strength wastes. **Journal of Water Pollution Control Federation**, 58, 406-411, 1986.

RODRIGUES, J.A.D.; PINTO, A.G.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; GEDRAITE, R. Enhancement of the performance of an anaerobic sequencing batch reactor treating low strength wastewater through implementation of a variable stirring rate program. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 21, 423-434, 2004.

RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; CAMARGO, E.F.M.; ZAIAT, M. Influence of agitation rate on the performance of an anaerobic sequencing batch reactor containing granulated biomass treating low-strength wastewater. **Advances in Environmental Research**, 7, 405-410, 2003.

SABOURIN-PROVOST, G.; HALLENBECK, P.C. High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation. **Bioresource Technology**, 100, 3513-3517, 2009.

SHIZAS, I.; BAGLEY, D.M. Improving anaerobic sequencing batch reactor performance by modifying operational parameters. **Water Research**, 36, 363-367, 2002.

SILVA, G. P.; MACK, M.; CONTIERO, J.; Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnology Advances**, 29, 30-39, 2009.

STANDARD Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA, AWWA, WPCF. 19th edition, American Public Health Association, Washington, 1995.

TANISHO, S; ISHIWATA, Y. Continuous hydrogen production from molasses by fermentation using urethane foam as a support of flocks. **International Journal of Hydrogen Energy**, 20, 541-545, 1995.

TANISHO, S; ISHIWATA, Y. Continuous hydrogen production from molasses by the bacterium *Enterobacter aerogenes*. **International Journal of Hydrogen Energy**, 19, 807-812, 1994.

TANISHO, S. A scheme for developing the yield of hydrogen by fermentation. **An Approach to Environmentally Acceptable Technology**, 131-140, 2001.

TURCOT, J.; BISAILLON, A.; HALLENBECK, P. Hydrogen production by continuous cultures of *Escherichia coli* under different nutrient regimes. **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 1465-1470, 2008.

VAZQUEZ, G.D; ARRIGA, S.; MONDRAGÓN, F.A.; RODRÍGUEZ, A.L.; COLUNGA, L.M.R.; FLORES, E.R. Fermentative biohydrogen production: trends and perspectives. **Reviews in Environmental Science Biotechnology**, 7, 27-45, 2008.

WANG, J.; WAN, W. (2008) Comparison of different pretreatment methods for enriching hydrogen-producing bacteria from digested sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 2934-2941.

WU, S.Y.; LIN, C.N.; CHANG, J.S.; LEE, K.S.; LIN, P.J. Hydrogen production with immobilized sewage sludge in three-phase fluidized-bed bioreactor. **Biotechnology Progress**, 19, 828-832, 2003.

WU, K.; SARATALE, G. D.; LO, Y.; CHEN, W.; TSENG, Z.; CHANG, M.; TSAI, B.; SU, A.; CHANG, J. Simultaneous production of 2,3-butanediol, ethanol and hydrogen with a *klebsiella* sp. Strain isolated from sewage sludge. **Bioresource Technology**, 99, 7966-7970, 2008.

YANG, Y.; TSUKAHARA, K.; SAWAYAMA, S. Biodegradation and methane production from glycerol-containing synthetic wastes with fixed-bed bioreactor under mesophilic and thermophilic anaerobic conditions. **Process Biochemistry**, 43, 362–367, 2008.

ZHANG, Z. P.; SHOW, K. Y.; TAY, J. H.; LIANG, D. T.; L, D. J.; JIANG, W. J. Effect of hydraulic retention time on biohydrogen production and anaerobic microbial community. **Process Biochemistry**, 41, 2118-2123, 2006.

ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. Horizontal-flow anaerobic immobilized sludge reactor for wastewater treatment: conception and performance evaluation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 11, 33-42, 1994.

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

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

ANEXO I

Tabela AI-1: Concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente em todas condições.

Condição Experimental	Tempo (dia)	C_{ST-A} (mg.L⁻¹)	CSF-E (mg.L⁻¹)	ε_{SF} (%)	C_{ST-E} (mg.L⁻¹)	ε_{ST} (%)
p	1	3472	-	-	2523	28,7
p	2	3798	2808	20,6	2957	16,4
p	8	4004	3028	14,4	3122	11,8
p	9	3733	2854	19,3	2896	18,1
p	10	3606	2668	24,6	2917	17,5
p	11	3641	2953	16,5	2993	15,4
p	12	3677	2831	20,0	2677	24,3
1	16	3330	2819	20,3	2767	21,8
1	17	3458	2883	21,4	2934	20,0
1	18	3703	3019	17,7	2881	21,5
1	19	3580	2869	21,8	2921	20,4
1	22	3749	2871	21,8	2892	21,2
1	23	4044	2334	36,4	2783	24,2
1	24	3774	2718	25,9	3069	16,4
1	25	3621	3015	17,8	3023	17,6
1	26	3641	3065	16,5	3092	15,78
1	29	3631	3196	12,9	3259	11,22
1	30	3539	3085	15,9	3158	13,98
1	31	3499	2940	19,9	3021	17,73
1	36	3764	3268	10,9	3279	10,69
1	37	3611	3330	9,2	3182	13,32
1	39	3754	3015	17,8	3042	17,16
1	40	3529	2820	23,1	3069	16,41
1	50	3942	3136	14,5	3345	8,89
1	51	3800	3052	16,8	3121	15,00
1	52	3616	2627	28,4	3050	16,92
1	53	3764	2765	24,6	3053	16,86
1	54	3601	3081	16,0	3084	15,99
1	58	3749	3184	13,2	2958	19,43
1	59	3657	3032	17,4	3022	17,70
1	60	3687	3116	15,1	3126	14,85
1	64	3743	3206	12,6	3248	11,52
2	65	3754	3158	14,0	3271	10,93
2	66	3468	3083	16,0	2778	24,38
2	67	3545	3061	16,6	3153	14,17
2	68	3784	3323	9,5	3331	9,32
2	72	3606	3109	15,3	3196	13,00
2	73	3641	3324	9,5	3325	9,47
2	74	3815	3571	2,7	3497	4,79
2	75	3453	3080	16,1	3256	11,35
2	79	3774	3166	13,7	3383	7,91
2	80	3784	3152	14,1	3311	9,86
2	81	3902	3141	14,4	3236	11,89

Condição Experimental	Tempo (dia)	CST-A (mg.L-1)	C _{SF-E} (mg.L ⁻¹)	ε _{SF} (%)	C _{SF-E} (mg.L ⁻¹)	ε _{ST} (%)
2	82	3621	3020	17,8	3105	15,5
2	88	3468	3027	17,6	3287	10,5
2	89	3861	3053	16,9	2840	22,7
2	99	3621	3012	18,0	3267	11,1
3	100	5304	4323	20,6	4554	16,4
3	101	5355	4389	19,4	4191	23,1
3	102	5457	4565	16,2	4763	12,6
3	103	6069	4565	16,2	4818	11,6
3	109	6120	4686	14,0	4840	11,2
3	110	5355	4598	15,6	4807	11,8
3	114	5355	4191	23,1	4631	15,0
3	115	4998	4312	20,9	4378	19,6
3	116	4488	3993	26,7	4400	19,2
3	121	5355	4455	18,2	4741	13,0
3	122	5610	4499	17,4	4730	13,2
3	123	5355	4400	19,2	4708	13,6
3	128	5559	4488	17,6	4598	15,6
3	129	5406	4587	15,8	4785	12,2
3	130	5355	4730	13,2	4840	11,2
3	135	6069	4334	20,4	4697	13,8
3	140	5406	4400	19,2	4620	15,2
4	141	4998	4224	16,6	4400	13,1
4	142	5457	3982	21,4	4290	15,3
4	143	5202	4015	20,7	4268	15,7
4	144	5967	3883	23,3	4125	18,5
4	149	4845	3993	21,1	4235	16,4
4	150	5508	4125	18,5	4444	12,2
4	151	5763	3982	21,4	4543	10,3
4	152	4998	3916	22,7	4521	10,7
4	156	4335	3564	29,6	3960	21,8
4	157	4947	3817	24,6	4279	15,5
4	158	4692	4334	14,4	4620	8,8
4	159	4590	4290	15,3	4785	5,5
4	163	4896	4323	14,6	4378	13,5
4	171	4692	4213	16,8	4829	4,6
5	172	3978	3267	13,1	3322	11,6
5	173	3621	2827	24,8	3146	16,3
5	177	3723	2332	38,0	2497	33,6
5	178	3774	3080	18,1	3344	11,0
5	179	3570	3080	18,1	3300	12,2
5	180	3672	3080	18,1	3146	16,3
5	184	3876	3267	13,1	3311	11,9
5	185	3876	3003	20,1	3223	14,3
5	186	3927	3223	14,3	3289	12,5

Condição Experimental	Tempo (dia)	C_{ST-A} (mg.L⁻¹)	C_{SF-E} (mg.L⁻¹)	ε_{SF} (%)	C_{ST-E} (mg.L⁻¹)	ε_{ST} (%)
5	197	3570	3212	14,5	3322	11,6
6	199	5508	4829	13,5	4884	12,5
6	200	5406	4598	17,7	4763	14,7
6	201	5253	4818	13,7	5126	8,2
6	205	5610	4873	12,7	5027	10,0
6	207	5559	4598	17,7	5401	3,3
6	208	5100	4972	11,0	5060	9,4
6	212	6120	4708	15,7	5093	8,8
6	219	6120	4708	15,7	4851	13,1
6	220	5661	4455	20,2	4763	14,7
5	221	6120	4664	16,5	4840	13,3

ANEXO II

Tabela AII-1: Concentração de carboidratos (sacarose) afluyente e efluente em todas condições.

Condição Experimental	Tempo (dia)	C_{CT-A} (mg.L⁻¹)	C_{CF-E} (mg.L⁻¹)	ε_{CF} (%)	C_{CT-E} (mg.L⁻¹)	ε_{CT} (%)
P	8	3476	68	98,3	129	96,8
P	9	3101	75	98,1	119	97,0
P	10	3433	102	97,5	162	96,0
P	11	3167	44	98,9	100	97,5
1	16	3432	45	98,6	75	97,7
1	17	3356	34	98,9	77	97,6
1	18	3279	36	98,9	78	97,6
1	19	3244	32	99,0	44	98,6
1	22	3269	44	98,6	75	97,7
1	23	3300	50	98,5	74	97,7
1	24	3315	58	98,2	131	95,9
1	25	3305	50	98,5	69	97,9
1	26	3274	62	98,1	70	97,8
1	29	3295	45	98,6	62	98,1
1	30	3499	61	98,1	64	98,0
1	31	3381	40	98,8	63	98,1
1	36	3305	37	98,8	45	98,6
1	37	3274	28	99,1	42	98,7
1	39	3070	33	99,0	50	98,5
1	40	3060	33	99,0	45	98,6
1	50	3198	40	98,8	76	97,6
1	51	3142	44	98,6	46	98,6
1	52	3060	48	98,5	40	98,8
1	53	3024	35	98,9	54	98,3
1	54	3065	31	99,0	52	98,4
1	58	3070	22	99,3	34	98,9
1	59	3131	24	99,3	40	98,8
1	60	3116	25	99,2	37	98,8
1	64	3274	29	99,1	45	98,6
2	65	3116	29	99,1	54	98,3
2	66	3070	39	98,8	45	98,6
2	67	3172	36	98,9	72	97,8
2	68	3070	34	98,9	66	97,9
2	72	3300	33	99,0	36	98,9
2	73	3040	30	99,1	53	98,3
2	74	3264	43	98,7	57	98,2
2	75	3417	31	99,0	54	98,3
2	79	3172	31	99,0	57	98,2
2	80	3264	32	99,0	58	98,2
2	81	3188	28	99,1	58	98,2
2	82	3228	28	99,1	68	97,9
2	88	3080	32	99,0	131	95,9
2	89	3188	32	99,0	123	96,1

Condição Experimental	Tempo (dia)	C _{CT-A} (mg.L ⁻¹)	C _{CF-E} (mg.L ⁻¹)	ε _{CF} (%)	C _{CT-E} (mg.L ⁻¹)	ε _{CT} (%)
2	99	3167	30	99,1	98	96,9
3	100	5712	121	97,6	264	94,8
3	101	5304	68	98,6	121	97,6
3	102	4590	26	99,5	77	98,5
3	103	5457	66	98,7	132	97,4
3	109	5763	39	99,2	132	97,4
3	110	5916	187	96,3	253	95,0
3	114	4947	55	98,9	132	97,4
3	115	4182	55	98,9	110	97,8
3	116	4335	55	98,9	154	96,9
3	121	4386	50	99,0	165	96,7
3	122	5100	66	98,7	165	96,7
3	123	5100	44	99,1	165	96,7
3	128	4845	33	99,3	88	98,3
3	129	4845	33	99,3	121	97,6
3	130	4743	44	99,1	77	98,5
3	135	5457	39	99,2	165	96,7
3	142	5049	44	99,1	121	97,6
4	143	4590	33	99,2	121	97,2
4	144	4743	33	99,2	132	96,9
4	145	4182	33	99,2	132	96,9
4	146	4386	33	99,2	110	97,4
4	151	4335	44	99,0	132	96,9
4	152	5100	55	98,7	143	96,7
4	153	4284	66	98,5	154	96,4
4	154	4080	44	99,0	110	97,4
4	158	3570	44	99,0	121	97,2
4	159	4386	44	99,0	110	97,4
4	160	3570	33	99,2	121	97,2
4	161	4080	44	99,0	110	97,4
4	165	4233	44	99,0	132	96,9
4	173	4335	44	99,0	121	97,2
5	174	3621	132	96,4	198	94,6
5	175	3723	484	86,7	583	84,0
5	179	4029	88	97,6	143	96,1
5	180	3723	286	92,2	385	89,4
5	181	3825	330	91,0	418	88,5
5	182	3621	286	92,2	352	90,3
5	186	3264	33	99,1	66	98,2
5	187	3774	99	97,3	165	95,5
5	188	3468	77	97,9	110	97,0
5	199	3417	33	99,1	99	97,3
6	200	5559	33	99,4	55	99,0
6	201	5406	286	94,7	341	93,7
6	202	5814	44	99,2	110	98,0

Condição Experimental	Tempo (dia)	C_{CT-A} (mg.L⁻¹)	C_{CF-E} (mg.L⁻¹)	ε_{CF} (%)	C_{CT-E} (mg.L⁻¹)	ε_{CT} (%)
6	203	5457	121	97,7	176	96
6	207	5457	121	97,8	176	96,7
6	209	4947	110	98,0	143	97,3
6	210	5457	55	99,0	88	98,4
6	214	5100	396	92,7	484	91,0
6	221	4947	506	90,6	528	90,2
6	222	4998	781	85,5	880	83,7
6	223	4998	671	87,6	693	87,1
6	224	5151	627	88,4	660	87,8

ANEXO III

Tabela AIII-1: Volume total e específicos do biogás em todas condições.

Condição Experimental	Tempo (dia)	Pulsos	Volume (mL)	Volume corrigido (mL-CNTP)	CH ₄ (mL-CNTP)	H ₂ (mL-CNTP)	CO ₂ (mL-CNTP)
1	16	416	1360,3	1121,4	0,0	406,2	715,2
1	18	446	1458,4	1202,2	0,0	435,4	766,8
1	26	351	1147,8	946,2	0,0	342,7	603,5
1	37	245	801,2	660,4	0,0	239,2	421,2
1	47	288	941,8	776,3	0,0	281,2	495,1
1	51	293	958,1	789,8	0,0	286,1	503,7
1	53	281	918,9	757,5	0,0	274,3	483,1
1	58	331	1082,4	892,2	0,0	323,2	569,1
2	72	307	1003,9	827,5	0,0	281,6	545,9
2	76	322	1052,9	868,0	0,0	295,4	572,6
2	79	301	984,3	811,4	0,0	276,1	535,3
2	83	290	948,3	781,7	0,0	266,0	515,7
2	86	272	889,4	733,2	0,0	249,5	483,7
2	87	263	860,0	708,9	0,0	241,3	467,7
3	109	390	1275,3	1051,3	0,0	386,8	664,5
3	114	529	1729,8	1426,0	0,0	524,7	901,3
3	122	469	1533,6	1264,2	0,0	465,1	799,1
3	128	408	1334,2	1099,8	0,0	404,6	695,2
3	138	432	1412,6	1164,5	0,0	428,4	736,0
4	141	550	1798,5	1482,6	0,0	476,9	1005,7
4	143	537	1756,0	1447,5	0,0	465,6	981,9
4	149	556	1818,1	1498,8	0,0	482,1	1016,7
4	157	564	1844,3	1520,3	0,0	489,0	1031,3
5	174	242	791,3	651,4	0,0	253,5	397,9
5	177	334	1092,2	899,1	0,0	349,9	549,2
5	179	357	1167,4	961,0	0,0	374,0	587,0
5	192	354	1157,6	952,9	0,0	370,8	582,1
6	208	608	1988,2	1638,9	0,0	599,0	1039,9
6	214	594	1942,4	1601,2	0,0	585,2	1015,9
6	215	604	1975,1	1628,1	0,0	595,1	1033,0
6	219	604	1975,1	1628,1	0,0	595,1	1033,0

ANEXO IV

Tabela AIV-I: Valores de pH, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do
afluente em todas condições.

Condição Experimental	Tempo (dia)	pH	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	AVT (mgHAc.L ⁻¹)
1	1	6,3	452,7	421,7	43,6
1	2	6,4	507,2	489,3	25,3
1	3	6,2	424,6	411,6	18,4
1	4	6,3	458,9	445,4	19,0
1	7	6,5	419,8	402,8	24,0
1	8	6,3	421,9	406,6	21,6
1	9	6,4	463,1	446,6	23,3
1	10	6,4	475,2	456,5	26,3
1	11	6,5	439,7	422,5	24,2
1	14	6,7	279,1	262,4	23,5
1	15	6,4	250,0	229,9	28,4
1	21	6,6	334,8	311,0	33,5
1	22	6,6	340,4	325,4	21,2
1	24	6,3	270,1	255,4	20,7
1	25	6,4	281,9	263,5	25,9
1	35	6,5	280,9	263,8	24,1
1	36	6,4	275,9	253,7	31,3
1	37	6,5	272,6	253,0	27,6
1	38	6,5	317,7	305,8	16,8
1	39	6,5	311,0	295,3	22,2
1	43	6,6	302,5	286,0	23,2
1	44	6,6	264,1	253,0	15,6
2	58	7,3	499,7	473,7	36,6
2	59	7,3	528,1	511,3	23,7
2	60	7,2	541,5	524,7	23,7
2	64	7,1	473,0	455,0	25,4
2	65	7,3	648,4	630,0	25,9
2	66	7,2	508,1	489,3	26,5
2	67	7,3	543,2	516,0	38,3
2	73	7,4	539,8	527,0	18,0
2	74	7,6	607,3	592,8	20,5
2	78	7,3	605,5	588,7	23,6
3	79	7,3	855,9	841,0	21,0
3	85	7,2	850,6	816,6	47,8
3	86	7,4	786,7	753,8	46,2
3	94	7,4	902,1	881,2	29,4
3	95	7,4	884,3	862,7	30,5
3	99	7,4	777,9	754,7	32,8
3	100	7,4	712,0	692,2	27,9

Condição Experimental	Tempo (dia)	pH	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	AVT (mgHAc.L ⁻¹)
3	101	7,4	726,8	701,2	36,1
3	106	7,3	717,0	701,1	22,4
3	107	7,4	705,4	686,8	26,2
3	108	7,4	746,6	730,7	22,4
3	113	7,4	721,6	706,7	21,0
3	114	7,3	778,2	762,1	22,7
3	116	7,3	773,0	752,4	29,1
3	120	7,4	812,5	793,4	26,8
3	121	7,4	786,7	769,4	24,4
4	123	7,5	865,4	850,1	21,6
4	128	7,4	961,4	941,7	27,7
4	129	7,3	888,1	858,6	41,5
4	130	7,2	837,5	808,8	40,4
4	134	7,3	823,5	801,9	30,5
4	135	7,3	825,3	797,7	38,8
4	136	7,3	823,5	803,9	27,7
4	137	7,6	827,0	805,4	30,5
4	141	7,3	765,9	727,0	54,8
4	142	7,4	889,8	848,5	58,2
4	143	7,4	818,3	772,3	64,8
4	144	7,3	827,0	755,8	100,2
4	148	7,4	814,8	783,3	44,3
4	149	7,4	814,8	784,1	43,2
5	157	7,1	557,7	537,4	28,5
5	158	7,2	556,0	524,4	44,5
5	162	7,2	609,2	576,0	46,7
5	163	7,3	550,8	524,7	36,8
5	164	7,3	604,0	570,1	47,8
5	169	7,3	564,6	552,9	16,5
5	170	7,2	557,7	543,7	19,8
5	171	7,2	545,7	530,1	22,0
5	172	7,7	561,5	546,3	21,4
5	176	7,2	593,4	574,4	26,7
6	183	7,3	800,4	772,2	39,8
6	184	7,2	748,5	727,3	29,8
6	185	7,2	761,9	742,2	27,7
6	186	7,3	778,6	763,8	20,9
6	193	7,4	807,1	791,9	21,5
6	197	7,3	763,6	741,3	31,4
6	204	7,4	782,0	763,6	25,9

Tabela AIV-2: Valores de pH, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do efluente em todas condições.

Condição Experimental	Tempo (dia)	pH	AT (mgCaCO₃.L⁻¹)	AB (mgCaCO₃.L⁻¹)	AVT (mgHAc.L⁻¹)
1	1	4,8	229,5	0,0	719,4
1	2	4,9	275,8	0,0	673,2
1	3	4,9	270,0	0,0	819,0
1	4	4,8	227,6	0,0	723,9
1	7	5,2	345,2	0,0	723,0
1	8	4,8	246,5	0,0	681,2
1	9	4,8	228,7	0,0	699,7
1	10	4,8	243,6	0,0	750,3
1	11	4,8	227,3	0,0	728,5
1	14	4,7	146,3	0,0	697,6
1	15	4,7	156,3	0,0	828,1
1	21	4,8	162,9	0,0	560,4
1	22	4,8	222,7	0,0	605,9
1	24	4,4	49,4	0,0	624,9
1	25	4,5	141,0	0,0	487,1
1	35	4,5	100,3	0,0	613,6
1	36	4,5	85,3	0,0	655,3
1	37	4,5	78,6	0,0	551,6
1	38	4,5	102,0	0,0	665,3
1	39	4,5	98,7	0,0	581,4
1	43	4,4	33,4	0,0	577,8
1	44	4,6	130,4	0,0	542,2
1	58	5,2	412,8	0,0	770,7
2	59	5,0	280,8	0,0	681,7
2	60	4,9	304,2	0,0	924,0
2	64	4,9	294,1	0,0	676,1
2	65	4,9	329,2	0,0	647,9
2	66	5,0	351,0	0,0	600,6
2	67	4,9	315,9	0,0	768,5
2	73	4,9	232,3	0,0	716,1
2	74	5,0	355,2	0,0	720,2
2	78	5,0	282,3	0,0	561,5
2	85	4,9	436,8	0,0	1024,9
3	86	5,0	463,5	0,0	1129,4
3	94	5,0	520,3	0,0	1103,1
3	95	5,1	610,9	0,0	1198,7
3	99	5,0	561,1	0,0	1053,2
3	100	4,8	431,8	0,0	1173,6
3	101	4,8	362,6	0,0	1109,1
3	106	5,0	512,6	0,0	1110,7
3	107	4,9	395,6	0,0	1125,5

Condição Experimental	Tempo (dia)	pH	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	AVT (mgHAc.L ⁻¹)
3	108	4,9	380,7	0,0	986,2
3	113	5,0	352,7	0,0	776,4
3	114	4,9	401,1	0,0	893,5
3	116	4,9	409,7	0,0	974,4
3	120	4,9	479,9	0,0	687,4
3	121	5,0	464,5	0,0	1157,8
3	123	5,0	486,8	0,0	842,4
4	128	5,0	518,2	0,0	1228,4
4	129	5,0	483,3	0,0	1201,3
4	130	5,0	490,3	0,0	1073,3
4	134	5,0	486,8	0,0	900,0
4	135	5,0	464,1	0,0	918,3
4	136	5,0	490,3	0,0	949,3
4	137	5,0	493,8	0,0	794,5
4	141	4,9	431,0	0,0	1068,3
4	142	4,9	406,5	0,0	1044,5
4	143	4,9	434,4	0,0	1168,6
4	144	4,9	441,4	0,0	1266,1
4	148	4,9	455,4	0,0	1093,3
4	149	4,9	431,0	0,0	1283,2
4	157	5,2	343,2	0,0	634,6
5	158	5,2	343,2	0,0	603,9
5	162	5,2	350,1	0,0	665,4
5	163	4,9	290,0	0,0	689,0
5	164	4,9	278,0	0,0	785,1
5	169	5,1	346,6	0,0	498,5
5	170	4,8	214,5	0,0	762,0
5	171	4,8	243,7	0,0	672,5
5	172	4,8	248,8	0,0	685,4
5	176	5,0	302,6	0,0	786,4
5	183	5,0	423,6	0,0	747,6
6	184	4,8	370,1	0,0	980,0
6	185	4,8	289,7	0,0	1026,1
6	186	4,8	316,5	0,0	762,7
6	193	4,7	254,5	0,0	1025,0
6	197	4,7	289,7	0,0	928,2
6	204	4,9	355,0	0,0	786,1

ANEXO V

Tabela AV-1: Valores de Perfis da condição 1.

Tempo	C _{SF} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CF} [mgSAC.L ⁻¹]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	V _{biogás} [mL]
0,00	3366,0	2018,5	0,0	156,6	156,6	191,5	0,0
0,50	3076,7	766,70	0,0	175,7	175,7	546,1	476,2
1,00	2865,5	292,0	0,0	174,0	174,0	653,5	766,4
1,50	2752,7	72,0	0,0	187,9	187,9	660,5	887,7
2,00	2830,3	29,1	0,0	177,5	177,5	648,7	937,1
2,50	2933,1	36,3	0,0	163,5	163,5	530,5	952,4
3,00	2970,0	33,0	0,0	175,7	175,7	718,8	952,4
3,70	2995,8	32,4	0,0	177,5	177,5	722,1	952,4

Tabela AV-2: Valores de Perfis da condição 2.

Tempo	C _{SF} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CF} [mgSAC.L ⁻¹]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	V _{biogás} [mL]
0,0	3664,4	2618,9	359,3	158,8	518,1	96,7	0,0
0,5	3061,3	773,9	0,0	361,0	361,0	456,9	571,5
1,0	2882,6	259,1	0,0	330,9	330,9	663,8	790,7
1,5	2904,0	61,1	0,0	314,2	314,2	736,5	835,6
2,0	2945,8	67,7	0,0	309,2	309,2	592,0	835,6
2,7	2988,7	33,0	0,0	284,1	284,1	655,5	835,6

Tabela AV-3: Valores de Perfis da condição 3.

Tempo	C _{SF} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CF} [mgSAC.L ⁻¹]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	V _{biogás} [mL]
0,0	5431,5	3371,1	268,7	415,3	684,0	321,8	0,0
0,5	4746,5	1721,5	0,0	645,6	645,6	542,7	510,4
1,0	4493,5	1056,0	0,0	560,1	560,1	594,2	873,4
1,5	4301,0	621,5	0,0	509,5	509,5	639,1	1101,6
2,0	4158,0	330,0	0,0	516,5	516,5	808,5	1227,4
2,5	4152,5	130,9	0,0	499,1	499,1	796,4	1275,9
3,0	4169,0	55,0	0,0	497,3	497,3	821,3	1284,9
3,7	4268,0	16,0	0,0	465,9	465,9	575,4	1284,9

Tabela AV-4: Valores de Perfis da condição 4

Tempo	C _{SF} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CF} [mgSAC.L ⁻¹]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	V _{biogás} [mL]
0,0	4671,6	4156,5	359,3	239,0	598,3	152,3	0,0
0,5	4119,5	1320,0	0,0	536,5	536,5	634,7	590,3
1,0	3877,5	814,0	0,0	516,4	516,4	831,7	1002,8
1,5	3916,0	441,7	0,0	496,4	496,4	977,2	1266,0
2,0	3718,0	200,2	0,0	432,9	432,9	1091,6	1421,5
2,7	3239,5	62,7	0,0	402,8	402,8	1143,5	1488,9

Tabela AV-5: Valores de Perfis da condição 5

Tempo	C _{SF} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CF} [mgSAC.L ⁻¹]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	V _{biogás} [mL]
0,0	3468,0	3468,0	117,0	277,4	394,4	292,1	0,0
0,3	3388,0	1430,0	0,0	267,4	267,4	727,7	312,4
0,6	3377,0	737,0	0,0	217,3	217,3	753,7	551,2
1,0	3080,0	473,0	0,0	205,6	205,6	758,9	727,8
1,3	2992,0	187,0	0,0	203,9	203,9	790,1	853,3
2,0	2915,0	55,0	0,0	208,9	208,9	837,9	938,9

Tabela AV-6: Valores de Perfis da condição 6

Tempo	C _{SF} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CF} [mgSAC.L ⁻¹]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	V _{biogás} [mL]
0,0	5992,5	4819,5	526,4	213,9	740,4	121,1	0,0
0,3	5296,5	2480,5	0,0	538,1	538,1	508,9	639,8
0,6	5164,5	1892,0	0,0	457,9	457,9	732,4	1133,9
1,0	4911,5	1298,0	0,0	399,4	399,4	882,1	1470,2
1,3	4801,5	841,5	0,0	372,7	372,7	912,7	1636,0
2,0	4702,5	500,5	0,0	299,2	299,2	943,4	1619,2