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

ROBERTA ALBANEZ

**CODIGESTÃO DE VINHAÇA E MELAÇO EM BIORREATOR
ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS COM
BIOMASSA IMOBILIZADA VISANDO A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

VERSÃO CORRIGIDA

SÃO CARLOS, SP

2015

ROBERTA ALBANEZ

**CODIGESTÃO DE VINHAÇA E MELAÇO EM BIORREATOR
ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS COM
BIOMASSA IMOBILIZADA VISANDO A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues

SÃO CARLOS, SP

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

A326p Albanez, Roberta
 Produção de hidrogênio a partir de água residuária
a base de vinhaça em biorreator anaeróbio operado em
batelada sequencial com biomassa imobilizada / Roberta
Albanez; orientador José Alberto Domingues Rodrigues.
São Carlos, 2015.

 Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação e Área
de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2015.

 1. AnSBBR. 2. hidrogênio. 3. vinhaça. 4.
codigestão. 5. melaço. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **ROBERTA ALBANEZ**.

Título da tese: "Produção de hidrogênio a partir de água residuária a base de vinhaça em biorreator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada".

Data da defesa: 24/11/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **José Alberto Domingues Rodrigues**
(Orientador)
(Instituto Mauá de Tecnologia/IMT)

Aprovada

Prof. Associado **Marcelo Zaiat**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovada

Dra. **Valéria Del Nery**
(Pós-Doutoranda/CNPq)

APROVADA

Profa. Dra. **Suzana Maria Ratusznei**
(Instituto Mauá de Tecnologia/IMT)

Aprovada

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

APROVADA

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

Profa. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

DEDICATÓRIA

A Deus, pela benção da vida.

Aos meus pais, Nilza e Luis, que me inspiraram e sempre incentivaram a realizar todos os meus sonhos, nunca me deixando desistir.

Ao meu marido, Daniel, que com amor e sinceridade me faz feliz, mesmo nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** pelo presente de poder sonhar e colocar em meu caminho pessoas tão competentes e amigas, que me auxiliaram a tornar realidade esse projeto

Aos meus pais, **Nilza** e **Luis**, pela cumplicidade na luta por esse ideal.

Ao meu marido, **Daniel**, que acredita no meu potencial e, mesmo nos momentos mais difíceis, me incentivou muito.

Ao **Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues**, meu orientador, que, com toda sua competência profissional, esteve tão presente nessa caminhada. Seu incentivo, confiança, amizade e palavras encorajadoras, foram determinantes para que eu pudesse concluir o Doutorado com sucesso.

Aos colegas que trabalham no Laboratório de Bioquímica do Instituto Mauá de Tecnologia, principalmente, a **Giovanna Lovato** e **Suzana Maria Ratusznei**, pela amizade, força e disposição em me ajudar em vários momentos.

À **Eloiza Gomes**, **Juliana Martins Philot** e a todos os colegas de trabalho do Instituto Mauá de tecnologia, que foram essenciais na conquista desse título.

À **Banca Examinadora** que, com seu conhecimento, se dedica e contribui tanto para um bom trabalho.

Ao **Departamento de Hidráulica e Saneamento da escola de engenharia de São Carlos da USP - SHS/EESC/USP** - pelo apoio ao desenvolvimento do trabalho.

À **Reitoria e Direção da escola de Engenharia Mauá**, pela disponibilização do espaço e de todas as condições para a realização da Pesquisa.

À **FAPESP** (Processo nº 2009/15.984-0), **CNPQ** e **CAPES**, pelo suporte financeiro primordial para a realização deste projeto.

Ao **Prof. Dr. Baltus C. Bonse** e a todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram para realização deste trabalho, minha sincera gratidão.

RESUMO

Albarez, R. **Codigestão de vinhaça e melaço em biorreator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada visando a produção de hidrogênio**. 268p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Este estudo investigou a aplicação de um AnSBBR operado de forma descontínua e/ou descontínua alimentada com agitação mecânica, no processo de produção de hidrogênio a partir da codigestão de vinhaça e melaço. O desempenho do processo foi avaliado em função da eficiência de remoção da matéria orgânica, da estabilidade, e dos índices de desempenho referentes à produtividade e ao rendimento molar do hidrogênio e à composição do biogás gerado. Foram avaliadas a influência dos seguintes parâmetros: composição (codigestão com sacarose ou melaço) e concentração afluenta, tempo de ciclo, suplementação de micronutrientes (completa/parcial/ausência), tipo de alimentação (batelada/batelada alimentada) e a necessidade do tratamento do inóculo. O sistema estudado se mostrou estável e a codigestão da vinhaça e melaço viável para produção de hidrogênio. Os melhores resultados foram obtidos na condição em que o reator foi operado em batelada (tempo de alimentação 5% do tempo de ciclo), afluenta com concentração 6000 mgDQO.L⁻¹ e composição 67% vinhaça e 33% melaço, tempo de ciclo de 3 horas, ausência da suplementação de micronutrientes e foi realizado tratamento térmico do inóculo. Nesta condição a produtividade molar foi de 13,5 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e metano não foi produzido. As demais condições mostraram que o aumento da porcentagem de vinhaça no afluenta e a operação em batelada alimentada prejudicaram a produção de hidrogênio. O aumento da concentração da matéria orgânica do afluenta, a diminuição do tempo de ciclo, a ausência da suplementação de micronutrientes e a realização do tratamento térmico do inóculo favoreceram a produtividade e rendimento molares de hidrogênio.

Palavras-chave: AnSBBR; biogás; vinhaça; tempo de ciclo; tratamento térmico.

ABSTRACT

Albanez, R. **Co-digestion of vinasse and molasses in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor operated with immobilized biomass for hydrogen production.** 268p. Thesis (Doctorate) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

A mechanically stirred anaerobic batch and/or fed-batch reactor, containing biomass immobilized on inert support (AnSBBR) was investigated as to its ability to produce hydrogen from the co-digestion of vinasse and molasses. Process performance was assessed in terms of organic matter removal efficiency, stability, and of performance indicators related to hydrogen productivity and molar yield and to composition of the generated biogas. The effects of the following parameters have been assessed: influent composition and concentration (co-digestion with sucrose or molasses), cycle length, micronutrient supplementation (complete/partial/absence), feeding strategy (batch or fed-batch) and need for pre-treatment of the inoculum. The system showed to be stable and the co-digestion of vinasse and molasses showed to be feasible. The best results were obtained at the following conditions: 3-h cycle sequencing batch (feed time equaled 5% of cycle length), influent concentration of 6000 mgCOD.L⁻¹ containing 67% vinasse and 33% molasses, preheating of the inoculum, and with no micronutrient supplementation. At this condition, the molar yield was 13.5 molH₂.m⁻³.d⁻¹, and no methane was produced. The remaining conditions showed that increase in vinasse content in the influent and fed-batch operation were detrimental to system performance. The increase in organic matter concentration, reduction in cycle length, no micronutrient supplementation and inoculum preheating favored productivity and molar hydrogen yield.

Keywords: AnSBBR; biogas; vinasse; co-digestion; molasses; cycle length; heat treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Fluxograma simplificado do processo produtivo de etanol (de 1º geração) e açúcar com a geração de vinhaça e outros subprodutos (Adaptado de Moraes <i>et al.</i> , 2015).....	8
Figura 3.2 – ASBR / AnSBBR com agitação mecânica por impelidor (AM) (Manssouri <i>et al.</i> , 2013).....	13
Figura 3.3 – ASBR / AnSBBR com mistura por recirculação da fase líquida (RFL) (Lovato <i>et al.</i> , 2012).....	13
Figura 3.4 – Caminho metabólico durante a fermentação de vários substratos pelo <i>Clostridium sp.1</i> (Adaptado de Sá <i>et al.</i> , 2013)	17
Figura 4.1 – A) Esquema do reator anaeróbico com agitação operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada. B) Fotografia do aparato experimental utilizado nos ensaios.	32
Figura 4.2 – Fotografia do material suporte inerte com (esquerda) e sem (direita) biomassa.	33
Figura 5.1 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas; ◇ – amostras filtradas (Monitoramento Condição 1).....	51
Figura 5.2 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 1).....	52
Figura 5.3 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 1).....	52
Figura 5.4 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 1).	53
Figura 5.5 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 1).	54
Figura 5.6 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 1).	54
Figura 5.7 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 1).	55
Figura 5.8 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: $\square$ – ácido acético; Δ – etanol; $\circ$ – ácido butírico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\blacktriangle$ – ácido capróico; $\bullet$ – ácido valérico; – x – ácido propiônico; – – butanol; – ácido isovalérico (Perfil Condição 1).	55

Figura 5.9 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) (Perfil Condição 1).....	56
Figura 5.10 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás (Perfil Condição 1).....	56
Figura 5.11 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 2).....	58
Figura 5.12 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 2).	59
Figura 5.13 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 2).....	60
Figura 5.14 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 2).	60
Figura 5.15 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 2).	61
Figura 5.16 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 2).	62
Figura 5.17 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 2).	62
Figura 5.18 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 2).	63
Figura 5.19 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: $\square$ – ácido acético; Δ – etanol; $\circ$ – ácido butírico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\blacktriangle$ – ácido capróico; $\bullet$ – ácido valérico; – x – ácido propiônico; – – butanol; – — ácido isovalérico (Perfil Condição 2).	63
Figura 5.20 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) (Perfil Condição 2).....	64
Figura 5.21 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás (Perfil Condição 2).....	64
Figura 5.22 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 3).	66

Figura 5.23 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 3).	67
Figura 5.24 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 3).	68
Figura 5.25 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 3).	68
Figura 5.26 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 3).	69
Figura 5.27 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 3).	70
Figura 5.28 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 3).	70
Figura 5.29 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 3).	71
Figura 5.30 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: $\square$ – ácido acético; Δ – etanol; $\circ$ – ácido butírico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\blacktriangle$ – ácido capróico; $\bullet$ – ácido valérico; $\times$ – ácido propiônico; $+$ – butanol; $—$ – ácido isovalérico (Perfil Condição 3).	71
Figura 5.31 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) (Perfil Condição 3).	72
Figura 5.32 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás (Perfil Condição 3).	72
Figura 5.33 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 4).	74
Figura 5.34 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 4).	75
Figura 5.35 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 4).	76
Figura 5.36 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 4).	76

Figura 5.37 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 4).	77
Figura 5.38 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 4).	78
Figura 5.39 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 4).	78
Figura 5.40 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 4).	79
Figura 5.41 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; – x – ácido propiônico; – – butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 4).	79
Figura 5.42 – Volume na CNTP de dióxido de carbono (□ – CO_2), metano (○ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) (Perfil Condição 4).	80
Figura 5.43 – Concentração de dióxido de carbono (□ – CO_2), metano (○ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás (Perfil Condição 4).	80
Figura 5.44 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 5).	82
Figura 5.45 – Eficiência de remoção de carboidrato: ♦ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); ◇ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 5).	83
Figura 5.46 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 5).	84
Figura 5.47 – Concentrações de dióxido de carbono (□ – CO_2), metano (○ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 5).	84
Figura 5.48 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 5).	85
Figura 5.49 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 5).	86
Figura 5.50 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 5).	86
Figura 5.51 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 5).	87

Figura 5.52 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; – x – ácido propiônico; – –butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 5).	87
Figura 5.53 – Volume na CNTP de dióxido de carbono (□ – CO ₂), metano (○ – CH ₄) e hidrogênio (Δ – H ₂) (Perfil Condição 5).	88
Figura 5.54 – Concentração de dióxido de carbono (□ – CO ₂), metano (○ – CH ₄) e hidrogênio (Δ – H ₂) do biogás (Perfil Condição 5).	88
Figura 5.55 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε _{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε _{SF}) (Monitoramento Condição 6).	90
Figura 5.56 – Eficiência de remoção de carboidrato: ♦ – amostras não filtradas (ε _{CT}); ◇ – amostras filtradas (ε _{CF}) (Monitoramento Condição 6).	91
Figura 5.57 – Volume de biogás produzido por ciclo (V _G) (Monitoramento Condição 6).	92
Figura 5.58 – Concentrações de dióxido de carbono (□ – CO ₂), metano (○ – CH ₄) e hidrogênio (Δ – H ₂) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 6).	92
Figura 5.59 – Concentração (C _{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 6).	93
Figura 5.60 – Concentração (C _{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 6).	94
Figura 5.61 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 6).	94
Figura 5.62 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 6).	95
Figura 5.63 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; – x – ácido propiônico; – –butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 6).	95
Figura 5.64 – Volume na CNTP de dióxido de carbono (□ – CO ₂), metano (○ – CH ₄) e hidrogênio (Δ – H ₂) (Perfil Condição 6).	96

Figura 5.65 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás (Perfil Condição 6).....	96
Figura 5.66 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 7).....	98
Figura 5.67 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 7).	99
Figura 5.68 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 7)....	100
Figura 5.69 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 7).	100
Figura 5.70 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 7).	101
Figura 5.71 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 7).	102
Figura 5.72 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 7).	102
Figura 5.73 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 7).	103
Figura 5.74 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: $\square$ – ácido acético; Δ – etanol; $\circ$ – ácido butírico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\blacktriangle$ – ácido capríco; $\bullet$ – ácido valérico; $\times$ – ácido propiônico; $+$ – butanol; $—$ – ácido isovalérico (Perfil Condição 7).	103
Figura 5.75 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) (Perfil Condição 7).....	104
Figura 5.76 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás (Perfil Condição 7).....	104
Figura 5.77 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 8).	106
Figura 5.78 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 8).	107

Figura 5.79 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 8)....	108
Figura 5.80 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 8).	108
Figura 5.81 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 8).	109
Figura 5.82 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 8).	110
Figura 5.83 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 8).	110
Figura 5.84 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 8).	111
Figura 5.85 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: $\square$ – ácido acético; Δ – etanol; $\circ$ – ácido butírico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\blacktriangle$ – ácido capróico; $\bullet$ – ácido valérico; $\times$ – ácido propiônico; $- $ – butanol; $-$ – ácido isovalérico (Perfil Condição 8).	111
Figura 5.86 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) (Perfil Condição 8).....	112
Figura 5.87 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás (Perfil Condição 8).....	112
Figura 5.88 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 9).	115
Figura 5.89 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 9).	115
Figura 5.90 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 9)....	116
Figura 5.91 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 9).	117
Figura 5.92 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 9).	118
Figura 5.93 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 9).	118

Figura 5.94 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 9).	119
Figura 5.95 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 9).	119
Figura 5.96 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; – x – ácido propiônico; – – butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 9).	120
Figura 5.97 – Volume na CNTP de dióxido de carbono (□ – CO ₂), metano (○ – CH ₄) e hidrogênio (Δ – H ₂) (Perfil Condição 9).	120
Figura 5.98 – Concentração de dióxido de carbono (□ – CO ₂), metano (Δ – CH ₄) e hidrogênio (○ – H ₂) do biogás (Perfil Condição 9).	121
Figura 5.99 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε _{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε _{SF}) (Monitoramento Condição 10).	123
Figura 5.100 – Eficiência de remoção de carboidrato: ♦ – amostras não filtradas (ε _{CT}); ◇ – amostras filtradas (ε _{CF}) (Monitoramento Condição 10).	123
Figura 5.101 – Volume de biogás produzido por ciclo (V _G) (Monitoramento Condição 10).	124
Figura 5.102 – Concentrações de dióxido de carbono (□ – CO ₂), metano (○ – CH ₄) e hidrogênio (Δ – H ₂) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 10).	125
Figura 5.103 – Concentração (C _{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 10).	126
Figura 5.104 – Concentração (C _{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 10).	126
Figura 5.105 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 10).	127
Figura 5.106 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 10).	127
Figura 5.107 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; – x – ácido propiônico; – – butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 10).	128

Figura 5.108 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) (Perfil Condição 10).....	128
Figura 5.109 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano (Δ – CH_4) e hidrogênio ($\circ$ – H_2) do biogás (Perfil Condição 10).....	129
Figura 5.110 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 11).	131
Figura 5.111 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 11).	131
Figura 5.112 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 11).	132
Figura 5.113 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 11).	133
Figura 5.114 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 11).	134
Figura 5.115 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 11)	134
Figura 5.116 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 11).	135
Figura 5.117 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 11).	135
Figura 5.118 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: $\square$ – ácido acético; Δ – etanol; $\circ$ – ácido butírico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\blacktriangle$ – ácido capróico; $\bullet$ – ácido valérico; $\times$ – ácido propiônico; $+$ – butanol; $—$ – ácido isovalérico (Perfil Condição 11).	136
Figura 5.119 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) (Perfil Condição 11).....	136
Figura 5.120 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano (Δ – CH_4) e hidrogênio ($\circ$ – H_2) do biogás (Perfil Condição 11).....	137

Figura 5.121 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 12).	139
Figura 5.122 – Eficiência de remoção de carboidrato: ♦ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); ◇ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 12).	140
Figura 5.123 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 12).	141
Figura 5.124 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 12).	141
Figura 5.125 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 12).	142
Figura 5.126 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 12)	143
Figura 5.127 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 12).	143
Figura 5.128 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 12).	144
Figura 5.129 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: $\square$ – ácido acético; Δ – etanol; $\circ$ – ácido butírico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\blacktriangle$ – ácido capríco; $\bullet$ – ácido valérico; $\times$ – ácido propiônico; $-\mid$ – butanol; $—$ – ácido isovalérico (Perfil Condição 12).	144
Figura 5.130 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) (Perfil Condição 12).....	145
Figura 5.131 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano (Δ – CH_4) e hidrogênio ($\circ$ – H_2) do biogás (Perfil Condição 12).....	145
Figura 5.132 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 13).	147
Figura 5.133 – Eficiência de remoção de carboidrato: ♦ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); ◇ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 13).	148

Figura 5.134 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 13).	149
Figura 5.135 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - CO_2$), metano ($\circ - CH_4$) e hidrogênio ($\Delta - H_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 13).	149
Figura 5.136 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 13).	150
Figura 5.137 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 13)	151
Figura 5.138 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 13).	151
Figura 5.139 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 13).	152
Figura 5.140 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: $\square$ – ácido acético; Δ – etanol; $\circ$ – ácido butírico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\blacktriangle$ – ácido capróico; $\bullet$ – ácido valérico; – x–ácido propiônico; – –butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 13).	152
Figura 5.141 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square - CO_2$), metano ($\circ - CH_4$) e hidrogênio ($\Delta - H_2$) (Perfil Condição 13).....	153
Figura 5.142 – Concentração de dióxido de carbono ($\square - CO_2$), metano ($\Delta - CH_4$) e hidrogênio ($\circ - H_2$) do biogás (Perfil Condição 13).....	153
Figura 5.143 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 14).	155
Figura 5.144 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 14).	156
Figura 5.145 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 14).	157
Figura 5.146 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - CO_2$), metano ($\circ - CH_4$) e hidrogênio ($\Delta - H_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 14).	157

Figura 5.147 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 14).	158
Figura 5.148 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 14)	159
Figura 5.149 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 14).	159
Figura 5.150 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 14).	160
Figura 5.151 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; – x – ácido propiônico; – – butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 14).	160
Figura 5.152 – Volume na CNTP de dióxido de carbono (□ – CO_2), metano (○ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) (Perfil Condição 14).	161
Figura 5.153 – Concentração de dióxido de carbono (□ – CO_2), metano (Δ – CH_4) e hidrogênio (○ – H_2) do biogás (Perfil Condição 14).	161
Figura 5.154 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 15).	163
Figura 5.155 – Eficiência de remoção de carboidrato: ♦ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); ◇ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 15).	164
Figura 5.156 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 15).	165
Figura 5.157 – Concentrações de dióxido de carbono (□ – CO_2), metano (○ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 15).	166
Figura 5.158 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 15).	167
Figura 5.159 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 15)	167
Figura 5.160 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 15).	168
Figura 5.161 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 15).	168

Figura 5.162 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; – x – ácido propiônico; – – butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 15).	169
Figura 5.163 – Volume na CNTP de dióxido de carbono (□ – CO ₂), metano (○ – CH ₄) e hidrogênio (Δ – H ₂) (Perfil Condição 15).....	169
Figura 5.164 – Concentração de dióxido de carbono (□ – CO ₂), metano (Δ – CH ₄) e hidrogênio (○ – H ₂) do biogás (Perfil Condição 15).....	170
Figura 5.165 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε _{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε _{SF}) (Monitoramento Condição 16).	172
Figura 5.166 – Eficiência de remoção de carboidrato: ♦ – amostras não filtradas (ε _{CT}); ◇ – amostras filtradas (ε _{CF}) (Monitoramento Condição 16).	173
Figura 5.167 – Volume de biogás produzido por ciclo (V _G) (Monitoramento Condição 16).	174
Figura 5.168 – Concentrações de dióxido de carbono (□ – CO ₂), metano (○ – CH ₄) e hidrogênio (Δ – H ₂) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 16).	174
Figura 5.169 – Concentração (C _{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 16).	175
Figura 5.170 – Concentração (C _{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 16)	176
Figura 5.171 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 16).	176
Figura 5.172 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 16).	177
Figura 5.173 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; – x – ácido propiônico; – – butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 16).	177
Figura 5.174 – Volume na CNTP de dióxido de carbono (□ – CO ₂), metano (○ – CH ₄) e hidrogênio (Δ – H ₂) (Perfil Condição 16).....	178

Figura 5.175 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano (Δ – CH_4) e hidrogênio ($\circ$ – H_2) do biogás (Perfil Condição 16).....	178
Figura 5.176 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 17).	180
Figura 5.177 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 17).	181
Figura 5.178 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 17).	182
Figura 5.179 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 17).	182
Figura 5.180 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 17).	183
Figura 5.181 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 17)	184
Figura 5.182 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 17).	184
Figura 5.183 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 17).	185
Figura 5.184 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: $\square$ – ácido acético; Δ – etanol; $\circ$ – ácido butírico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\blacktriangle$ – ácido capróico; $\bullet$ – ácido valérico; $\times$ – ácido propiônico; $- $ – butanol; $-$ – ácido isovalérico (Perfil Condição 17).	185
Figura 5.185 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) (Perfil Condição 17).....	186
Figura 5.186 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano (Δ – CH_4) e hidrogênio ($\circ$ – H_2) do biogás (Perfil Condição 17).....	186
Figura 5.187 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 18).	189

Figura 5.188 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 18).	190
Figura 5.189 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 18).	191
Figura 5.190 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 18).	192
Figura 5.191 – Exames microbiológicos realizados na biomassa do reator na condição 16..	193
Figura 5.192 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação A).....	197
Figura 5.193 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação A, sem a condição 1).....	197
Figura 5.194 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação A).	198
Figura 5.195 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Combinação A).	198
Figura 5.196 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação B).....	205
Figura 5.197 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação B).....	205
Figura 5.198 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação B).	206
Figura 5.199 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Combinação B).....	206
Figura 5.200 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação C).....	212
Figura 5.201 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação C).....	212

Figura 5.202 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação C).	213
Figura 5.203 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - CO_2$), metano ($\circ - CH_4$) e hidrogênio ($\Delta - H_2$) do biogás no final do ciclo (Combinação C).	213
Figura 5.204 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação D).	219
Figura 5.205 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação D).	219
Figura 5.206 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação D).	220
Figura 5.207 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - CO_2$), metano ($\circ - CH_4$) e hidrogênio ($\Delta - H_2$) do biogás no final do ciclo (Combinação D, com fase 1 e 3 da condição 18).	220
Figura 5.208 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação E).	227
Figura 5.209 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação E).	227
Figura 5.210 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação E).	228
Figura 5.211 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - CO_2$), metano ($\circ - CH_4$) e hidrogênio ($\Delta - H_2$) do biogás no final do ciclo (Combinação E).	228
Figura 5.212 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação F).	233
Figura 5.213 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação F).	233
Figura 5.214 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação F).	234
Figura 5.215 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - CO_2$), metano ($\circ - CH_4$) e hidrogênio ($\Delta - H_2$) do biogás no final do ciclo (Combinação F).	234

Figura 5.216 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação G).....	240
Figura 5.217 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação G).	240
Figura 5.218 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação G).	241
Figura 5.219 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Combinação G).	241
Figura 5.220 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação H).....	246
Figura 5.221 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação H).	246
Figura 5.222 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação H).	247
Figura 5.223 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Combinação H).	247

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Caracterização da vinhaça proveniente do xarope e melaço da cana, de beterraba e de material lignocelulósico (Adaptado de Wilkie <i>et al.</i> , 2000).	9
Tabela 3.2 – Vantagens e desvantagens de algumas aplicações da vinhaça (Christofolletti <i>et al.</i> , 2013).....	10
Tabela 4.1 – Características do material suporte inerte.....	33
Tabela 4.2 – Tipos de águas residuárias utilizadas.....	34
Tabela 4.3 – Quantidade de ureia, solução de sais e bicarbonato de sódio usada na composição das águas residuárias estudadas (1000mgDQO.L ⁻¹).....	35
Tabela 4.4 – Resumo das condições experimentais estudadas.....	38
Tabela 4.5 – Frequência do monitoramento.	42
Tabela 5.1 – Parâmetros médios monitorados na Condição 1.....	50
Tabela 5.2 – Parâmetros médios monitorados na Condição 2.....	57
Tabela 5.3 – Parâmetros médios monitorados na Condição 3.....	65
Tabela 5.4 – Parâmetros médios monitorados na Condição 4.....	73
Tabela 5.5 – Parâmetros médios monitorados na Condição 5.....	81
Tabela 5.6 – Parâmetros médios monitorados na Condição 6.....	89
Tabela 5.7 – Parâmetros médios monitorados na Condição 7.....	97
Tabela 5.8 – Parâmetros médios monitorados na Condição 8.....	105
Tabela 5.9 – Parâmetros médios monitorados na Condição 9.....	114
Tabela 5.10 – Parâmetros médios monitorados na Condição 10.....	122
Tabela 5.11 – Parâmetros médios monitorados na Condição 11.....	130
Tabela 5.12 – Parâmetros médios monitorados na Condição 12.....	138
Tabela 5.13 – Parâmetros médios monitorados na Condição 13.....	146
Tabela 5.14 – Parâmetros médios monitorados na Condição 14.....	154

Tabela 5.15 – Parâmetros médios monitorados na Condição 15.....	162
Tabela 5.16 – Parâmetros médios monitorados na Condição 16.....	171
Tabela 5.17 – Parâmetros médios monitorados na Condição 17.....	179
Tabela 5.18 – Parâmetros médios monitorados na Condição 18.....	188
Tabela 5.19 – Combinações das condições experimentais para análise de influência das variáveis estudadas.....	194
Tabela 5.20 – Critérios para avaliação de comportamento.	194
Tabela 5.21 – Parâmetros médios monitorados na Combinação A.....	196
Tabela 5.22 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação A.	199
Tabela 5.23 – Índices de desempenho calculados na Combinação A.	199
Tabela 5.24 – Parâmetros médios monitorados na Combinação B.	204
Tabela 5.25 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação B.....	207
Tabela 5.26 – Índices de desempenho calculados na Combinação B.	207
Tabela 5.27 – Parâmetros médios monitorados na Combinação C.	211
Tabela 5.28 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação C.....	214
Tabela 5.29 – Índices de desempenho calculados na Combinação C.	214
Tabela 5.30 – Parâmetros médios monitorados na Combinação D.....	218
Tabela 5.31 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação D.	221
Tabela 5.32 – Índices de desempenho calculados na Combinação D.	221
Tabela 5.33 – Parâmetros médios monitorados na Combinação E.	226
Tabela 5.34 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação E.....	229
Tabela 5.35 – Índices de desempenho calculados na Combinação E.....	229
Tabela 5.36 – Parâmetros médios monitorados na Combinação F.....	232
Tabela 5.37 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação F.	235
Tabela 5.38 – Índices de desempenho calculados na Combinação F.....	235

Tabela 5.39 - Parâmetros médios monitorados na Combinação G.....	239
Tabela 5.40 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação G.	242
Tabela 5.41 – Índices de desempenho calculados na Combinação G.	242
Tabela 5.42 – Parâmetros médios monitorados na Combinação H.....	245
Tabela 5.43 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação H.	248
Tabela 5.44 – Índices de desempenho calculados na Combinação H.	248
Tabela 5.45 – Comparação entre diferentes trabalhos que utilizaram vinhaça como substrato para produção de hidrogênio	251

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Denominação	Unidade
AP	Alcalinidade parcial	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
AI	Alcalinidade intermediária	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
AT	Alcalinidade total	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
AB	Alcalinidade a bicarbonato	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
AVT	Ácidos voláteis totais	(mgHAc.L ⁻¹)
ST	Sólidos totais	(mgST.L ⁻¹)
SVT	Sólidos voláteis totais	(mgSVT.L ⁻¹)
SST	Sólidos suspensos totais	(mgSST.L ⁻¹)
SSV	Sólidos suspensos voláteis	(mgSSV.L ⁻¹)
pH	Potencial hidrogeniônico	(u)
Acetona	Concentração de acetona	(mg.L ⁻¹)
MetOH	Concentração de metanol	(mg.L ⁻¹)
EtOH	Concentração de etanol	(mg.L ⁻¹)
ButOH	Concentração de n-butanol	(mg.L ⁻¹)
HAc	Concentração de ácido acético	(mg.L ⁻¹)
HPr	Concentração de ácido propiônico	(mg.L ⁻¹)
HIsoBut	Concentração de ácido iso-butírico	(mg.L ⁻¹)
HBut	Concentração de ácido butírico	(mg.L ⁻¹)
HIsoVal	Concentração de ácido iso-valérico	(mg.L ⁻¹)
HVal	Concentração de ácido valérico	(mg.L ⁻¹)
HCa	Concentração de ácido capróico	(mg.L ⁻¹)
V _{Gi-BA}	Volume acumulado de biogás obtido em determinado ponto do período em batelada alimentada	(mL)
V _{M-i}	Volume obtido pelo medidor de biogás	(mL)
N _i	Número do ponto do perfil do biogás	
N _{t-BA}	Número total de pontos do perfil durante a batelada alimentada	
V _{Gi-B}	Volume acumulado de biogás obtido em determinado ponto do período em batelada	(mL)
V _N	Volume de biogás nas CNTP	(mL-CNTP)
V _i	Volume de biogás a ser convertido	(mL)
P _a	Pressão do ar no local da medição	(mbar)
P _v	Pressão parcial de vapor d'água	(mbar)

P_L	Pressão da coluna líquida acima da câmara de medição	(mbar)
P_N	Pressão normal (1013,25 mbar)	(mbar)
T_N	Temperatura normal (273,15 K)	(K)
T_a	Temperatura no local da medição	(K)
M_{T-SI+B}	Massa de suporte inerte e biomassa do reator	(g)
M_{A-SI+B}	Massa da amostra de suporte inerte e biomassa do reator	(g)
M_{A-ST}	Massa de sólidos totais (ST) da amostra de biomassa	(g)
M_{A-SVT}	Massa de sólidos voláteis totais (SVT) da amostra de biomassa	(g)
M_{SVT}	Massa de sólidos voláteis totais (SVT) no interior do reator	(g)
C_X	Massa de sólidos voláteis totais (SVT) por volume de meio líquido	(g.L ⁻¹)
C_X'	Massa de sólidos voláteis totais (SVT) por massa de material suporte	(g.g ⁻¹)
V_A	Volume de água residuária alimentado por ciclo	(L)
V_R	Volume de meio líquido total no reator	(L)
V_{Res}	Volume de meio líquido residual no reator após a etapa de descarga	(L)
V_u	Volume útil do reator	(L)
F_{AFL}	Vazão de alimentação do período em batelada alimentada	(L.h ⁻¹)
t_i	Tempo de alimentação percorrido (período em batelada alimentada)	(h)
t_{BA}	Tempo de batelada alimentada	(h)
N	Número de ciclos por dia	(ciclos.d ⁻¹)
C_{SAFL}	Concentração de matéria orgânica não filtrada no afluente na forma de DQO	(mgDQO.L ⁻¹)
C_{CAFL}	Concentração de matéria orgânica não filtrada no afluente na forma de carboidratos	(mgSAC.L ⁻¹)
C_{ST}	Concentração de matéria orgânica não filtrada na forma de DQO	(mgDQO.L ⁻¹)
C_{SF}	Concentração de matéria orgânica filtrada na forma de DQO	(mgDQO.L ⁻¹)
C_{CT}	Concentração de matéria orgânica não filtrada na forma de carboidratos	(mgSAC.L ⁻¹)
C_{CF}	Concentração de matéria orgânica filtrada na forma de carboidratos	(mgSAC.L ⁻¹)
ε_{ST}	Eficiência de remoção de matéria orgânica não filtrada na forma de DQO	(%)
ε_{SF}	Eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada na forma de DQO	(%)
ε_{CT}	Eficiência de remoção de matéria orgânica não filtrada na forma de carboidratos	(%)

ε_{CF}	Eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada na forma de carboidratos	(%)
$COVA_{STA}$	Carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)
$COVA_{CTA}$	Carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de carboidratos	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)
$COEA_{STA}$	Carga orgânica específica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
$COEA_{CTA}$	Carga orgânica específica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de carboidratos	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
$COVR_{STE}$	Carga orgânica volumétrica removida em termos de matéria orgânica na forma de DQO	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)
$COVR_{CTE}$	Carga orgânica volumétrica removida em termos de matéria orgânica na forma de carboidratos	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)
$COER_{STE}$	Carga orgânica específica removida em termos de matéria orgânica na forma de DQO	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
$COER_{CTE}$	Carga orgânica específica removida em termos de matéria orgânica na forma de carboidratos	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
C_I	Concentração de compostos intermediários	(mmol.L ⁻¹)
C_G	Concentração de um componente do biogás (H ₂ , CH ₄ ou CO ₂) da amostra retirada do “ <i>head-space</i> ” do reator	(mmol.L ⁻¹)
V_G	Volume na CNTP de biogás total produzido por ciclo	(NmL.Ciclo ⁻¹)
V_{H_2}	Volume na CNTP de hidrogênio produzido por ciclo	(NmL.Ciclo ⁻¹)
n_{H_2}	Vazão molar de hidrogênio diária	(molH ₂ .d ⁻¹)
PrM	Produtividade molar de hidrogênio volumétrica	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)
$PrME$	Produtividade molar de hidrogênio específica	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
PrV	Produtividade volumétrica de hidrogênio volumétrica	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)
$PrVE$	Produtividade volumétrica de hidrogênio específica	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
$RMCA_{S,m}$	Rendimento entre hidrogênio (molar) produzido e matéria orgânica (massa) aplicada na forma de DQO	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)
$RMCA_{C,m}$	Rendimento entre hidrogênio (molar) produzido e matéria orgânica (massa) aplicada na forma de carboidratos	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)
$RMCA_{C,n}$	Rendimento entre hidrogênio (molar) produzido e matéria orgânica (molar) aplicada na forma de carboidratos	(molH ₂ .molCarboidrato ⁻¹)
$RMCR_{S,m}$	Rendimento entre hidrogênio (molar) produzido e matéria orgânica (massa) removida na forma de DQO	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviatura/Símbolo	Denominação
AM	Agitação Mecânica
AnSBBR	Reator Anaeróbio Operado em Batelada Sequencial com Biomassa Imobilizada em Suporte Inerte (<i>Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor</i>)
ASBR	Reator Anaeróbio Operado em Batelada Sequencial (<i>Anaerobic Sequencing Batch Reactor</i>)
APBR	Reator Anaeróbio de Leito Fixo Empacotado (<i>Anaerobic Packed Bed Reactor</i>)
AFBR	Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (<i>Anaerobic Fluidized Bed Reactor</i>)
ARS	Água residuária a base de sacarose
ARM	Água residuária a base de melaço
ARV	Água residuária a base de vinhaça
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão (0°C e 1atm)
DQO	Demanda Química de Oxigênio (matéria orgânica DQO)
EEM	Escola de Engenharia Mauá
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
IMT	Instituto Mauá de Tecnologia
PEBD	Polietileno de baixa densidade
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XV
LISTA DE TABELAS.....	XXXIII
LISTA DE SÍMBOLOS	XXXVII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XL
SUMÁRIO	XLI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL.....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 VINHAÇA - ÁGUA RESIDUÁRIA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL	7
3.2 REATORES ANAERÓBIOS OPERADOS EM BATELADAS SEQUENCIAIS	11
3.3 PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO.....	13
3.3.1 Influência do inóculo e do pré-tratamento.....	18
3.3.2 Influência da temperatura	20
3.3.3 Influência do pH	22
3.3.4 Influência do tempo de ciclo	23
3.3.5 Influência da carga orgânica aplicada	24
3.3.6 Influência do tempo de enchimento.....	25
3.3.7 Resíduos industriais	26
3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 AnSBBR COM BIOMASSA IMOBILIZADA E AGITAÇÃO MECÂNICA	31
4.2 INÓCULO E SUPORTE DE IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	33
4.3 ÁGUA RESIDUÁRIA	34

4.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
4.5	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	39
4.6	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	CONDIÇÃO 1 (3000 mgDQO.L ⁻¹ ; meio: ARS; tc: 4h; Batelada).....	49
5.1.1	Monitoramento	49
5.1.2	Perfis ao longo do ciclo	53
5.2	CONDIÇÃO 2 (4000 mgDQO.L ⁻¹ ; meio: ARS; tc: 4h; Batelada).....	56
5.2.1	Monitoramento	57
5.2.2	Perfis ao longo do ciclo	61
5.3	CONDIÇÃO 3 (3000 mgDQO/L; meio: 33%ARV+67%ARS; tc: 4h; Batelada)	64
5.3.1	Monitoramento	65
5.3.2	Perfis ao longo do ciclo	69
5.4	CONDIÇÃO 4 (3000 mgDQO/L; meio: ARM; tc: 4h; Batelada).....	72
5.4.1	Monitoramento	73
5.4.2	Perfis ao longo do ciclo	77
5.5	CONDIÇÃO 5 (4000 mgDQO/L; meio: ARM; tc: 4h; Batelada).....	80
5.5.1	Monitoramento	81
5.5.2	Perfis ao longo do ciclo	85
5.6	CONDIÇÃO 6 (3000 mgDQO/L; meio: 33%ARV+67%ARM; tc: 4h; Batelada).....	88
5.6.1	Monitoramento	89
5.6.2	Perfis ao longo do ciclo	93
5.7	CONDIÇÃO 7 (3000 mgDQO/L; meio: 33%ARV+67%ARM; tc: 3h; Batelada).....	96
5.7.1	Monitoramento	97
5.7.2	Perfis ao longo do ciclo	101
5.8	CONDIÇÃO 8 (3000 mgDQO/L; meio: 67%ARV+33%ARM; tc: 3h; BATELADA).....	104

5.8.1	Monitoramento	105
5.8.2	Perfis ao longo do ciclo	109
5.9	CONDIÇÃO 9 (3000 mgDQO/L; meio: 67%ARV+33%ARM; t_c : 3h; sem suplementação de sulfatos ferroso e de níquel; Batelada).....	113
5.9.1	Monitoramento	113
5.9.2	Perfis ao longo do ciclo	117
5.10	CONDIÇÃO 10 (6000 mgDQO/L; meio: 67%ARV+33%ARM; t_c : 3h; sem suplementação de sulfatos ferroso e de níquel; Batelada).....	121
5.10.1	Monitoramento	121
5.10.2	Perfis ao longo do ciclo	125
5.11	CONDIÇÃO 11 (6000 mgDQO/L; meio: 67%ARV+33%ARM; t_c : 3h; sem suplementação de sulfatos ferroso e de níquel; Batelada Alimentada).....	129
5.11.1	Monitoramento	129
5.11.2	Perfis ao longo do ciclo	133
5.12	CONDIÇÃO 12 (9000 mgDQO/L; meio: 67%ARV+33%ARM; t_c : 3h; sem suplementação de sulfatos ferroso e de níquel; Batelada Alimentada).....	137
5.12.1	Monitoramento	137
5.12.2	Perfis ao longo do ciclo	141
5.13	CONDIÇÃO 13 (3000 mgDQO/L; meio: 67%ARV+33%ARM; t_c : 3h; sem suplementação de micronutrientes, BATELADA).....	145
5.13.1	Monitoramento	146
5.13.2	Perfis ao longo do ciclo	150
5.14	CONDIÇÃO 14 (3000 mgDQO/L; meio: 67%ARV+33%ARM; t_c : 3h; sem pré-tratamento do inóculo, BATELADA).....	153
5.14.1	Monitoramento	154

5.14.2 Perfis ao longo do ciclo	158
5.15 CONDIÇÃO 15 (3000 mgDQO/L; meio: 75%ARV+25%ARM; t _C : 3h; sem suplementação de micronutrientes, BATELADA).....	161
5.15.1 Monitoramento	162
5.15.2 Perfis ao longo do ciclo	166
5.16 CONDIÇÃO 16 (6000 mgDQO/L; meio: 67%ARV+33%ARM; t _C : 3h; sem suplementação de micronutrientes, BATELADA).....	170
5.16.1 Monitoramento	170
5.16.2 Perfis ao longo do ciclo	175
5.17 CONDIÇÃO 17 (6000 mgDQO/L; meio: 67%ARV+33%ARM; t _C : 3h; sem suplementação de micronutrientes, BATELADA ALIMENTADA).....	178
5.17.1 Monitoramento	179
5.17.2 Perfis ao longo do ciclo	183
5.18 CONDIÇÃO 18 (6000 mgDQO/L; meio: 75%ARV+25%ARM; t _C : 3h; sem suplementação de micronutrientes, BATELADA).....	186
5.18.1 Monitoramento	188
5.19 EXAME MICROBIOLÓGICO	192
5.20 ANÁLISE COMPARATIVA DAS CONDIÇÕES ESTUDADAS.....	193
5.20.1 Combinação A – Varáveis estudadas: concentração e composição (vinhaça/sacarose) afluyente	195
5.20.2 Combinação B – Varáveis estudadas: concentração e composição (vinhaça/melaço) afluyente	203
5.20.3 Combinação C – Variável estudada: tempo de ciclo.....	210
5.20.4 Combinação D – Variável estudada: Composição do afluyente (relação vinhaça/melaço).....	217

5.20.5	Combinação E – Variável: Suplementação de micronutrientes (solução de sais completa/parcial/ausente).....	224
5.20.6	Combinação F – Variável estudada: Concentração afluenta	231
5.20.7	Combinação G – Variável estudada: Estratégia de alimentação (Batelada/Batelada Alimentada).....	238
5.20.8	Combinação H – Variável estudada: Tratamento térmico do inóculo.....	244
5.20.9	Comparação com trabalhos da literatura	250
6	CONCLUSÕES.....	255
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	259

1 INTRODUÇÃO

O bioetanol produzido, a partir de matéria-prima agrícola, tem atraído cada vez mais atenção no contexto do crescente desejo de reduzir as emissões de dióxido de carbono a partir da queima de combustíveis fósseis e do aumento da concorrência para as fontes de energia, que estão atualmente disponíveis. O Brasil lidera a produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar, matéria-prima renovável de baixo custo e alta eficiência energética. Substituir os combustíveis fósseis pelo etanol resultaria na redução total de emissão dos gases do efeito estufa na atmosfera. No entanto, o processo de produção de etanol gera grandes volumes de efluentes, principalmente a vinhaça, sendo gerada na proporção de 12 a 15 litros para cada litro de etanol produzido (Santos *et al.*, 2013; Vlassidis e Zouboulis, 1992).

O tratamento da vinhaça é um dos problemas mais significativos e desafiantes para o processo de produção industrial de etanol. Dentre as potenciais opções, o tratamento biológico é reconhecido como um processo efetivo de tratamento dessas águas residuárias com alto potencial poluente proveniente da agroindústria, incluindo destilarias. O tratamento anaeróbio da vinhaça tem como principais vantagens a capacidade de converter uma porção significativa da matéria orgânica em biogás (hidrogênio e metano), que pode ser usado como uma fonte de energia na própria destilaria (Pant and Adholeya, 2007, Wilkie *et al.*, 2000) e o fato do efluente da biodigestão poder ser usado como fertilizante, já que após a biodigestão o efluente mantém as propriedades fertilizantes da vinhaça *in natura*, porém com menor potencial poluente (menor carga orgânica).

Assim, a água residuária proveniente da produção de bioetanol (vinhaça) passa a ser considerada matéria-prima para um processo biotecnológico que pode gerar energia, e esse processo ainda ajuda no controle da poluição ambiental. A viabilidade do tratamento da vinhaça em reatores anaeróbios a partir do conceito de biorrefinarias, incluindo produção de energia e

controle ambiental (emissão de gases de efeito estufa, impactos no solo e em lençóis freáticos), pode ser verificada no trabalho de Moraes *et. al.* (2014).

A vinhaça possui uma alta demanda química de oxigênio ($22 - 45 \text{ g.L}^{-1}$), baixo pH (3,5 – 4,6) e alto teor de macronutrientes, o que a faz ser considerada um bom substrato para a produção de hidrogênio através de tratamento anaeróbio. Por outro lado, apesar de seu grande potencial os trabalhos que estudaram a produção de hidrogênio utilizando este substrato têm grande variação nos rendimentos obtidos, podendo variar de 0,7 a $25 \text{ mmolH}_2.\text{g}^{-1}\text{DQO}$. A diferença entre os resultados encontrados pode estar nas condições operacionais em que os estudos foram realizados. Também é importante citar que a produção de hidrogênio pelo tratamento anaeróbio da vinhaça apresenta alguns problemas de toxicidade relacionado com o teor de potássio, sulfato, compostos fenólicos e melanoidinas (Lazaro *et. al.*, 2014). Assim, para melhorar a biodegradabilidade dessa complexa água residuária a adição de um cosubstrato pode ser uma estratégia promissora na melhoria do desempenho (Xia *et al.*, 2012). Wang *et al.* (2012) mostraram que a codigestão anaeróbia oferece as melhores condições de pH e relação carbono/nitrogênio para produção de hidrogênio, utilizando a codigestão da água de processamento da mandioca com lodo de esgoto (sob condições termofílicas). A produção de hidrogênio aumentou com a mistura de substratos (proporção de 3:1, água residuária do processamento da mandioca : lodo).

O hidrogênio é um substituto promissor para combustíveis derivados do petróleo, pois tem como vantagem a combustão limpa (produz apenas água ao reagir com o oxigênio em células combustíveis) e o elevado potencial energético (entalpia de combustão, 121 kJ.g^{-1}). Sendo assim, a substituição da energia proveniente de combustíveis fósseis por H_2 é uma opção razoável para sustentar o contínuo crescimento da economia global e, ao mesmo tempo, contribuir para amenizar a poluição ambiental (Leite *et al.*, 2008 e Wu *et al.*, 2013).

A produção biológica de hidrogênio é uma tecnologia de baixo custo quando comparada a outras técnicas e requer menos energia para sua geração. Para os tratamentos anaeróbios utilizam-se reatores que podem operar na forma contínua, descontínua, ou ainda em batelada alimentada, sendo que os reatores operados no modo batelada sequencial (ASBR) são mais flexíveis, o controle operacional é mais fácil, são mais seguros e conseguem obter um maior controle na qualidade do efluente. Nos reatores que operam em batelada alimentada uma corrente de alimentação é adicionada ao reator vagarosamente, o que faz com que o período de alimentação influencie no processo. Esse modo é geralmente utilizado para aumentar a seletividade do processo ou para aumentar a segurança do mesmo.

No contexto desta linha de pesquisa, o Laboratório de Engenharia Bioquímica da Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia (EEM/IMT) e o Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP) tem realizado o desenvolvimento e otimização de configurações de reatores anaeróbios visando à produção de biohidrogênio por via fermentativa, nas quais os projetos têm enfoque no estudo da otimização de novas propostas de configurações visando uma futura aplicação para viabilização do uso do sistema em escala plena.

A vinhaça é produzida em grandes quantidades pela indústria do etanol e seu tratamento é necessário para que a produção de etanol possa ser qualificada como um processo sustentável. O tratamento anaeróbio da vinhaça tem como principal vantagem, além de proteger o ambiente deste material altamente poluente (diminuindo o impacto ambiental), a possibilidade de se produzir biogás (hidrogênio e metano) como subproduto do tratamento, podendo ser utilizado como fonte de energia, aumentando a rentabilidade da usina. É importante citar que o efluente do tratamento da vinhaça ainda pode ser utilizado na fertirrigação. Esta concepção se insere no conceito de uma biorrefinaria, integrando a produção de etanol, a recuperação energética e o aproveitamento de subprodutos de valor agregado.

Desta forma, esse projeto tem como objetivo principal avaliar a aplicação do reator anaeróbio, operado de forma descontínua e/ou descontínua alimentada, com biomassa imobilizada em suporte inerte e agitação mecânica (AnSBBR), no processo de produção de biohidrogênio a partir da codigestão de vinhaça e melaço em função da variação da concentração e composição afluyente (relação vinhaça/melaço), tempo de ciclo, tempo de enchimento (batelada e batelada alimentada), necessidade da suplementação de micronutrientes e realização do tratamento térmico do inóculo.

2 OBJETIVOS

Na sequência, são mostrados o objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

Esse projeto tem como objetivo principal avaliar a aplicação do reator anaeróbio, operado de forma descontínua e/ou descontínua alimentada, com biomassa imobilizada em suporte inerte e agitação mecânica (AnSBBR), no processo de produção de biohidrogênio a partir da codigestão de vinhaça e melaço, visando avaliar a aplicação em função do consumo do substrato (assimilação da matéria orgânica), da estabilidade (monitoramento das variáveis operacionais), e dos índices de desempenho referentes à produtividade e ao rendimento molar (hidrogênio produzido), além da composição do biogás gerado (relação entre hidrogênio, metano e dióxido de carbono).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral do trabalho, têm-se os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o comportamento do sistema operado com afluente a base de sacarose e com a codigestão de vinhaça e sacarose (ensaios iniciais para avaliação do potencial máximo de produção de hidrogênio, estudo com um substrato conhecido e de fácil degradação para comparação com os demais ensaios);
- Avaliar o comportamento do sistema operado com afluente a base de melaço e com a codigestão de vinhaça e melaço;
- Avaliar a influência da composição do afluente (porcentagem de vinhaça);
- Avaliar a influência da composição da solução de sais (completa e sem sulfato ferroso e de níquel) e da retirada completa desta solução;

- Avaliar a influência da concentração de matéria orgânica do afluente;
- Avaliar a influência do tempo de ciclo (batelada) e do tempo de enchimento (batelada e batelada alimentada).
- Avaliar a influência do tratamento térmico do inóculo;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguinte revisão bibliográfica mostra a relevância da aplicação do tratamento biológico da vinhaça e relaciona o desenvolvimento de reatores anaeróbios operados em batelada com biomassa imobilizada com os avanços realizados no uso deste tipo de reator para a produção de bioenergia, destacando as principais variáveis que influenciam o processo na produção do hidrogênio.

3.1 VINHAÇA - ÁGUA RESIDUÁRIA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL

O Brasil é o segundo maior produtor de bioetanol do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos que obtém o etanol através do milho (Laime *et al.*, 2011). Por outro lado, o Brasil lidera a produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar, matéria-prima renovável de baixo custo e alta eficiência energética. No entanto, o processo de produção de etanol gera grandes volumes de efluentes, principalmente a vinhaça.

O tratamento da vinhaça é um dos problemas mais significativos e desafiantes para o processo de produção industrial de etanol, por ser um efluente com baixo pH, alta temperatura (85 a 90°C), coloração marrom escura, alto teor de cinzas e alta porcentagem de matéria orgânica e inorgânica dissolvida (Sheehan e Greenfield, 1979; Wilkie *et al.*, 2000, Pant e Adholeya, 2007). A demanda química de oxigênio (DQO) da vinhaça pode variar de 22-45 g.L⁻¹ dependendo da matéria-prima e do processo produtivo do etanol, sendo gerada na proporção de 12 a 15 litros para cada litro de etanol produzido (Santos *et al.*, 2013; Vlissidis e Zouboulis, 1992). A Figura 3.1 ilustra um fluxograma simplificado do processo de produção do etanol e do açúcar com a geração da vinhaça.

Figura 3.1 – Fluxograma simplificado do processo produtivo de etanol (de 1º geração) e açúcar com a geração de vinhaça e outros subprodutos (Adaptado de Moraes *et al.*, 2015).

A composição química da vinhaça de cana-de-açúcar varia dependendo da planta utilizada para a produção de etanol e do processo de destilação. O principal componente da vinhaça, quer a partir da beterraba, da cana-de-açúcar, ou de milho, é a matéria orgânica na forma de ácidos orgânicos e de cátions tais como K, Ca e Mg (Christofolletti *et al.*, 2013; Laime *et al.*, 2011).

A Tabela 3.1 mostra alguns elementos encontrados em diferentes tipos de vinhaça.

Tabela 3.1 – Caracterização da vinhaça proveniente do xarope e melaço da cana, de beterraba e de material lignocelulósico (Adaptado de Wilkie *et al.*, 2000).

Matéria-prima	Vinhaça (L) / etanol (L)	DQO (g.L ⁻¹)	N _{total} (mg.L ⁻¹)	P _{total} (mg.L ⁻¹)	K (mg.L ⁻¹)	S-SO ₄ (mg.L ⁻¹)	pH
Melaço de Beterraba	11,6 ± 0,3	91 ± 38	3569 ± 2694	163 ± 66	10030 ± 6322	3716 ± 2015	5 ± 1
Xarope da cana	16 ± 5	30 ± 8	628 ± 316	130 ± 110	1952 ± 1151	1356 ± 1396	4,0 ± 0,5
Melaço da cana	14 ± 3	89 ± 31	1229 ± 639	187 ± 350	5124 ± 3102	3478 ± 2517	4,4 ± 0,3
Material celulósico	11 ± 4	61 ± 40	2787 ± 4554	28 ± 30	ND	651 ± 122	5,3 ± 0,5

ND = não disponível.

No passado, quantidades consideráveis de vinhaça foram descarregados em corpos d'água, causando a destruição da fauna e da flora aquáticas e dificultando o aproveitamento dos mananciais contaminados como fonte de abastecimento de água potável. Além disso, o despejo da vinhaça em cursos d'água causa mau cheiro e contribui para o agravamento de endemias como malária, amebíase e a esquistossomose (Laime *et al.*, 2011; Onodera *et al.*, 2013).

Assim, pesquisadores vem realizando estudos focados em encontrar usos adequados e tratamentos para a vinhaça. Como resultado algumas alternativas foram propostas, tais como a reciclagem da vinhaça na fermentação, fertirrigação, concentração por evaporação, a produção de levedura, produção de energia e matéria-prima para a produção de alimentos para gado e aves (Robertiello, 1992).

No Brasil, a maneira mais comum de descarte da vinhaça é a incorporação no solo agrícola utilizando uma técnica conhecida como fertirrigação. O descarte da vinhaça no solo é muito usado e é justificado pelo fato da vinhaça ser rica em diversos nutrientes e minerais essenciais para o crescimento de plantas, o que pode também aumentar o rendimento da plantação de cana para produção de etanol (Santos *et al.*, 2013; Laime *et al.*, 2011).

A fertirrigação da vinhaça é uma forma barata de dispor esse resíduo. Porém, a fertirrigação da vinhaça *in natura* pode mudar as características do solo, promovendo mudanças

em suas propriedades químicas e físicas. Este processo provoca o aumento da salinidade do solo, principalmente devido ao alto nível de potássio da vinhaça, um aumento da disponibilidade de alguns nutrientes para as plantas e um aumento da quantidade de íons, favorecendo a contaminação de águas subterrâneas. Problemas de infiltração devido à aspersão da vinhaça foram identificados no Aquífero Bauru no Brasil. Estas questões mostram a urgência no desenvolvimento de usos mais racionais para este tipo de resíduo da produção de etanol (Santos *et al.*, 2013).

Assim, certos parâmetros ambientais precisam ser contabilizados na aplicação da fertirrigação, como tipo de solo, distância de corpos d'água, capacidade de retenção de água do solo e porcentagem de sais no solo (Laime *et al.*, 2011). Segundo Christofolletti *et al.* (2013) doses de 300 m³/ha de vinhaça com níveis de potássio entre os 3 e 4 kg/m³, independentemente do tipo de solo, não alteram as propriedades biológicas, físicas e químicas do solo.

A Tabela 3.2 mostra as vantagens e desvantagens de algumas aplicações da vinhaça.

Tabela 3.2 – Vantagens e desvantagens de algumas aplicações da vinhaça (Christofolletti *et al.*, 2013)

Processo/uso final	Vantagens	Desvantagens
Fertirrigação	Baixo custo Fácil implementação	Custo de transporte Efeito desconhecido a longo prazo
Alimentação animal	Baixo custo Fácil implementação	Pouco estudado
Biodigestão/Biogás	Produção de energia Redução da DBO Efluente continua sendo usado como fertilizante	Alto custo Requer alta tecnologia
Combustão em caldeira	Eliminação completa Produção de energia Recuperação de potássio em cinzas	Pouco estudado
Produção de proteína	Alimento Sem resíduo	Alto custo Pouco estudado

A biodigestão anaeróbia tem recebido mais atenção após o desenvolvimento de reatores de alta performance, como o UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), que se adapta bem para o tratamento da vinhaça. Este tratamento em biodigestores tem a vantagem de produzir biogás que pode ser usado na produção de energia; além de ter um baixo consumo de energia eléctrica, pouca produção de lodo biológico e baixo potencial poluente, principalmente devido à redução da carga orgânica da vinhaça, uma vez que a maior parte do DBO (demanda bioquímica de oxigénio) é convertida em biogás (Christofolletti *et al.* (2013), a maior parte da DBO é convertida quando o processo visa a produção de metano. O efluente da biogigestão ainda pode ser usado como fertilizante, pois, após a biodigestão, o efluente mantém as propriedades fertilizantes da vinhaça *in natura*, porém com menor potencial poluente.

3.2 REATORES ANAERÓBIOS OPERADOS EM BATELADAS SEQUENCIAIS

Os reatores anaeróbios podem operar na forma contínua, descontínua, ou ainda em batelada alimentada. Reatores contínuos, como o UASB e o RALF, têm como características alta eficiência e capacidade volumétrica do processo de tratamento, mas possuem longos períodos de partida e inadequação para águas residuárias de baixa carga orgânica. No entanto, reatores operados no modo batelada sequencial (ASBR) são mais flexíveis, tem maior facilidade de controle operacional, são mais seguros e conseguem obter um maior controle na qualidade do efluente. Em reatores que operam em batelada alimentada sequencial o tempo de alimentação do reator influencia no processo, pois, diferente do reator em batelada, durante o tempo de enchimento as reações não podem ser desprezadas (a relação tempo de enchimento/tempo de ciclo é significativa). Esse modo é geralmente utilizado para aumentar a seletividade do processo ou para aumentar a segurança do mesmo.

Os reatores operados em batelada sequencial (ASBR), como já mencionado, possuem características que garantem algumas vantagens em relação a outros processos de digestão

anaeróbia, como a maior retenção de biomassa no interior do reator, quando comparado a reatores contínuos, mesmo a baixas relações alimento/microrganismo, resultando em efluentes com menor concentração de sólidos suspensos e maior controle da qualidade do efluente, já que o tempo do ciclo pode ser controlado até que a eficiência desejada seja atingida (Sung e Dague, 1995; Zaiat *et al.*, 2001).

Os princípios operacionais de um reator anaeróbio operado em batelada sequencial (“Anaerobic Sequencing Batch Reactor: ASBR”) são simples e obedecem a um ciclo típico de quatro etapas: (i) alimentação que pode ser realizada em batelada ou batelada alimentada conforme o tempo de enchimento em relação ao tempo total de ciclo; (ii) tratamento propriamente dito, por meio das biotransformações dos constituintes da água residuária por microrganismos; (iii) sedimentação, quando a biomassa se encontrar na forma granulada (ASBR), caso a biomassa esteja na forma imobilizada em suporte inerte (AnSBBR) esta etapa não é necessária; e (iv) descarga, com retirada do líquido tratado e clarificado. Este reator se constitui em uma alternativa para casos específicos, como para o tratamento de efluentes industriais gerados de maneira intermitente, com compostos dificilmente degradáveis ou no caso de padrões de lançamento muito restritivos. A remoção desejada pode ser garantida condicionando alguns parâmetros de operação do reator, como tempo de ciclo e carga inicial e, além disso, esse tipo de reator apresenta outras vantagens, como a alta velocidade de remoção de matéria orgânica, operação simples e estável do sistema (Dague *et al.*, 1992; Fernandes *et al.*, 1993; Zaiat *et al.*, 2001).

As Figuras 3.2 e 3.3 mostram configurações típicas dos reatores ASBR e AnSBBR (Manssouri *et al.*, 2013; Lovato *et al.*, 2012). Para aperfeiçoar o sistema de tratamento biológico, existem diversas estratégias de controle operacional nos reatores; as seguintes seções são dedicadas a mostrar as variáveis que desempenham um papel importante no controle dos reatores em estudo.

Figura 3.2 – ASBR / AnSBBR com agitação mecânica por impelidor (AM) (Manssouri *et al.*, 2013)

[1 – Reator; 2 – Cesto contendo material de suporte para a biomassa (tratando-se de um AnSBBR; no caso de um ASBR, esse cesto não é colocado); 3 – Afluente; 4 – Bomba de alimentação; 5 – Efluente; 6 – Bomba de descarga; 7 – Saída de biogás; 8 – Sistema de agitação; 9 – Controle de temperatura (banho termostático); 10 – Sistema de automação].

Figura 3.3 – ASBR / AnSBBR com mistura por recirculação da fase líquida (RFL) (Lovato *et al.*, 2012)

[1 - Reator contendo biomassa imobilizada ou granular; 2 - Reservatório lateral; 3 - Bomba de reciclo; 4 - Medidor de vazão; 5 - Bombas de alimentação; 6 - Reservatório de água residual; 7 - Válvulas de descarga; 8 - Bomba de descarga; 9 - Saída do efluente; 10 - Saída de biogás; 11 - Unidade de controle; — Ligações hidráulicas; - - - Ligações elétricas].

3.3 PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO

No desenvolvimento de alternativas de energia limpa, entre todos os potenciais candidatos, o hidrogênio (H_2) destaca-se por seu alto teor de energia por massa ($141,9 \text{ kJ.g}^{-1}$)

e, mais importante, por só produzir água ao reagir com o oxigênio em células combustíveis. Assim, a substituição da energia proveniente de combustíveis fósseis por H_2 é uma opção razoável para sustentar o contínuo crescimento da economia global e, ao mesmo tempo, amenizar a situação do agravamento do clima global (Leite *et al.*, 2008 e Wu *et al.*, 2013).

A produção biológica de hidrogênio pode ocorrer de duas formas: por processos fotossintéticos, pela biofotólise da água por cianobactérias e algas verdes ou pela fotodecomposição de matéria orgânica por bactérias fotossintéticas; e por processos fermentativos, pela degradação de compostos orgânicos em condições anaeróbias. A fermentação é tecnicamente mais simples e o hidrogênio pode ser obtido a partir da matéria orgânica presente em águas residuárias (Wu *et al.*, 2009; Alzate-Gaviria *et al.*, 2007; Leite *et al.*, 2008; Das e Veziroglu, 2001).

A digestão anaeróbia é um processo complexo, realizado por um conjunto de microrganismos, no qual cada grupo de microrganismos possui uma função específica e uns dependem dos outros. O processo pode ser dividido e classificado em: hidrólise de polímeros orgânicos complexos a monômeros; acidogênese, que é a conversão de monômeros a hidrogênio, bicarbonato, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico e outros; acetogênese, que é a oxidação de produtos orgânicos reduzidos a hidrogênio, bicarbonato e ácido acético; metanogênese, que é a etapa responsável pelo consumo de hidrogênio, dióxido de carbono e ácido acético para a formação do gás metano (Mosey, 1983; Foresti, 1999). Ao longo do processo metabólitos intermediários são produzidos e logo em seguida consumidos na conversão da matéria orgânica em biogás, sendo o hidrogênio um destes. Assim, para a produção de hidrogênio o processo precisa ser interrompido após a etapa acetogênese.

Segundo Tanisho (2001) e Lee *et al.* (2011) o hidrogênio molecular pode ser formado por meio de duas rotas, pela via de decomposição do ácido fórmico (Equação 3.1) ou pela re-oxidação da nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH para NAD^+) (Equações 3.3 e 3.4).

Esta via está relacionada com a fermentação via acetato, já que o piruvato é transformado em acetato e ácido fórmico (Equação 3.2).

Piruvato	Ácido	Ácido
	Acético	Fórmico

No segundo caso, o hidrogênio é formado pela reoxidação do NADH, que segundo Tanisho (2001), ocorre nas fermentações da via acetona-butanol e na via butirato.

A concentração de hidrogênio obtida pelo processo depende diretamente da via metabólica seguida pelas bactérias fermentativas (Equações 3.5 e 3.6) (Das e Veziroglu, 2001; Lee *et al.*, 2011).

Glicose	Ácido Acético
---------	---------------

Glicose	Ácido Butírico
---------	----------------

O ideal seria que o processo seguisse sempre a via do acetato garantindo a produção máxima. Porém, isso não é possível devido ao equilíbrio nas concentrações de NADH e NAD⁺

que precisa ser mantido no sistema. Um mol de acetato é gerado pelo consumo de dois mols de NAD^+ . Um mol de butirato não consome e nem gera NAD^+ . Um mol de etanol ou um mol de propionato formam dois mols de NAD^+ (Ren *et al.*, 2006).

Para que o equilíbrio dinâmico na oxidação e redução de NAD^+/NADH seja mantido, o NADH deve ser consumido, gerando propionato, lactato, etanol, butanol, e consequentemente diminuindo o rendimento na produção do H_2 (Lee *et al.*, 2011; Ren *et al.*, 2006). Assim, a única maneira de influenciar o metabolismo no sentido de favorecer a realização da rota desejada é por meio da estratégia de operação do reator, como, por exemplos, a variação da concentração afluente, da estratégia de alimentação e do tempo de ciclo.

Sá *et al.* (2013) estudaram os caminhos metabólicos dos organismos do gênero *Clostridium* na conversão dos substratos glicerol, glicose, frutose e xilose para a produção de hidrogênio. A Figura 3.3 ilustra estes processos. Nota-se que no caminho metabólico feito a partir da sacarose até o gliceraldeído-3-fostato, há reações que apenas liberam energia.

Figura 3.4 – Caminho metabólico durante a fermentação de vários substratos pelo *Clostridium sp.1* (Adaptado de Sá *et al.*, 2013)

[Sacarose 6-P hidrolase; 2: Hexoquinase; 3: Fosfoglicose isomerase; 4: Fosforfructoquinase; 5: Aldolase; 6: Gliceraldeído-3-P-dehidrogenase; 7: Fosfogliceroquinase; 8: Enolase; 9: Piruvato quinase; 10: Piruvato-ferredoxin oxidoreductase; 11: Hidrogenase; 12: NAD(P)H-ferredoxin redutase; 13: Ferredoxin-NAP(P)⁺ redutase; 14: Fosfotranscetilase quinase; 15: Acetato linase; 16: Fosfotransbutilase quinase; 17: Butirato quinase; 18: Glicerol dehidrogenase; 19: DNA quinase; 20: Glicerol desidratase; 21: 1,3-propanodiol dehidrogenase; 22: Xilose isomerase; 23: Xiluloquinase].

3.3.1 Influência do inóculo e do pré-tratamento

A produção de metano a partir da digestão anaeróbia de efluentes e resíduos (incluindo lodo de esgoto, esterco e a fração orgânica dos rejeitos municipais) já é algo amplamente aplicado. Neste processo, como já foi mencionado, o hidrogênio é um produto intermediário que, entretanto, não permanece disponível devido a sua rápida utilização e conversão em metano pelos microrganismos metanogênicos. Nos processos biológicos de produção de hidrogênio, a produção e o consumo do H_2 são desvinculados, desta forma o biohidrogênio fica disponível como produto final. Estes processos ainda estão sendo pesquisados e desenvolvidos. Desta forma investigações ainda são necessárias antes que seja possível a utilização desta tecnologia em escala comercial, como já acontece com a produção de metano (Khanal, 2008).

Diversos microrganismos podem produzir hidrogênio, contanto que possuam as enzimas hidrogenase ou nitrogenase, podendo-se destacar os gêneros *Clostridium*; *Escherichia coli*; *Termonaerobacter* e *Enterobacter*. Existem ainda os fungos, que também possuem enzimas hidrogenase e conseqüentemente são capazes de produzir hidrogênio, embora sejam pouco utilizados para essa finalidade (Boxma *et al.*, 2005). Os microrganismos pertencentes aos gêneros *Clostridium* são os mais importantes devido ao alto potencial para produção de hidrogênio, pelo seu rápido metabolismo e sua capacidade de formar esporos. De acordo com Hawkes *et al.* (2002), o rendimento de hidrogênio a partir de espécies de *Clostridium* é geralmente maior do que aquele obtido por bactérias aeróbias facultativas como *Enterobacter* sp. Os estudos com cultura pura são interessantes para o melhor entendimento do metabolismo, mas o uso de cultura pura, do ponto de vista da engenharia, é provavelmente inviável pelos grandes riscos de contaminação.

Assim, algumas vantagens dos processos fermentativos que utilizam consórcios microbianos quando comparados com os que operam com culturas puras são: operação mais simples, controle mais fácil do processo e pode-se utilizar ampla fonte de substrato. Porém, em

um processo fermentativo com consócio microbiano, o hidrogênio produzido pelos microrganismos pode ser consumido pelos microrganismos consumidores de hidrogênio, podendo reduzir as velocidades de obtenção de hidrogênio (Hung *et al.*, 2011).

Algumas técnicas ou tratamentos podem ser aplicados antes ou durante o processo de produção de hidrogênio para selecionar determinada população bacteriana e com isso evitar que microrganismos indesejáveis ao processo se desenvolvam e promovam reações consumidoras de hidrogênio ou produtoras de composto inibidor das rotas desejadas, dentro das quais se destacam: choques térmicos, ácidos, básicos, químicos e aeração sucessiva (Gioannis *et al.*, 2013). Alguns trabalhos destacam a necessidade do pré-tratamento do inóculo para eliminar os microrganismos metanogênicos e, assim, otimizar a produção de hidrogênio pela eliminação de espécies consumidoras, mas o aspecto econômico do tratamento utilizado deve ser levado em consideração.

Sá *et al.* (2013) realizaram um estudo sobre a influência do tratamento do inóculo proveniente de uma planta de tratamento de esgoto doméstico para a produção de hidrogênio. Os pré-tratamentos estudados foram o choque térmico, ácido e alcalino; o melhor tratamento considerando o rendimento entre hidrogênio produzido e sacarose consumida foi o choque térmico (100°C por 60 minutos). Wang e Wan (2008) avaliaram o pré-tratamento do inóculo por cinco métodos (ácido, básico, choque térmico, aeração e clorofórmio), com testes conduzidos em bateladas em frascos de vidro e alimentados com glicose, com o choque térmico atingindo os melhores valores de produção de hidrogênio.

3.3.2 Influência da temperatura

A temperatura é um fator de grande importância em processos anaeróbicos, assim como grande parte dos outros sistemas biológicos, influenciando na velocidade do metabolismo das bactérias e na solubilidade dos gases produzidos no processo.

Diferentes faixas de temperaturas têm sido testadas com o objetivo de determinar temperaturas ideais para produção de biohidrogênio, pois apesar do consenso das faixas de temperatura ideais para produção de metano, existe bastante discordância com relação a uma temperatura ideal ou mesmo uma faixa de temperatura ideal para produção biológica de hidrogênio.

De acordo com Zhang e Shen (2006), na faixa entre 25°C e 40°C ocorrem as melhores eficiências do processo, principalmente em condições próximas da ideal (35°C) para funcionamento dos catalisadores bioquímicos. Alguns trabalhos têm sido realizados e têm demonstrado que há uma determinada faixa de temperatura entre 25°C e 60°C em que se nota alta capacidade das bactérias produtoras de hidrogênio em produzir este gás por meio da fermentação. No entanto, quando as temperaturas são elevadas pode ocorrer um decréscimo na produção (Wang e Wan, 2009). Muitas pesquisas convergem para valores de temperaturas que variam entre 30°C e 36,8°C, definindo estas como temperaturas ótimas para sistemas anaeróbios fermentativos produtores de hidrogênio (Fang *et al.*, 2002; Lin e Chang, 2004). Lee *et al.* (2006) investigaram os efeitos da temperatura na produção de hidrogênio utilizando sacarose como substrato e concluíram que, em geral, a velocidade de produção de hidrogênio e o rendimento de produção de hidrogênio tenderam a aumentar com o aumento da temperatura de 30°C para 40°C, enquanto que tenderam a diminuir com um posterior aumento da temperatura de 40°C para 45°C. A temperatura ótima reportada por Valdez-Vazquez *et al.* (2005), por outro lado, foi de 55°C. Shi *et al.* (2013) avaliaram o efeito da temperatura (35, 50 e 65°C) em um ASBR alimentado com *Laminaria japonica* sem pré-tratamento. Uma produção

estável de biohidrogênio foi atingida. Os rendimentos máximos de H_2 alcançados em condições mesofílicas ($35^\circ C$), termofílicas ($50^\circ C$) e hipertermofílicas ($65^\circ C$) foram 61,3, 49,7 e 48,1 $mLH_2.gST^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, Lima *et al.* (2015), trabalhando com afluente a base de soro de queijo em AnSBBR com agitação mecânica, obtiveram melhores resultados de produtividade e rendimento para o hidrogênio ($1,12 molH_2.molLactose^{-1}$ e $1080 mLH_2.L^{-1}.d^{-1}$) com o sistema operando à $15^\circ C$ e quando o reator operou com temperatura de $45^\circ C$ a produção de hidrogênio não ocorreu. A explicação dada pelos autores é que nesta baixa temperatura pode ter ocorrido a inibição de microrganismos competidores dos acidogênicos produtores de hidrogênio, como os microrganismos metanogênicos e homoacetogênicos. Os microrganismos acidogênicos têm uma maior velocidade de crescimento, então eles teriam uma vantagem no desenvolvimento sem um microrganismos competidor forte, mesmo em condições desfavoráveis.

Diversos motivos podem ser apontados como causa de tantas diferenças para definir uma temperatura ou faixa de temperatura ideal para produção de hidrogênio: configurações de reatores utilizadas, tipos de substratos e concentrações aplicadas, faixas de temperatura estudadas e microrganismos envolvidos.

Além da influência nos microrganismos, a temperatura também tem influência direta na solubilidade do biogás oriundo da fermentação. Este é produzido em meio líquido e precisa se desprender para o meio gasoso, para só então se tornar disponível para o uso. O hidrogênio é um gás que apresenta baixa solubilidade em ambiente aquoso. Segundo Guwy *et al.* (1997), a solubilidade do hidrogênio é $0,017 mLH_2.mL^{-1}$ em água a 1 bar e $37^\circ C$. Levando-se em consideração Lei de Henry, na qual a solubilidade é proporcional a pressão parcial do gás, quanto maior a temperatura, menor a solubilidade do hidrogênio. Como consequência, menor a interação dos microrganismos presentes no reator, desfavorecendo rotas consumidoras do

hidrogênio produzido, como a homoacetogênese e a metanogênica hidrogenotrófica (Hawkes *et al.*, 2002).

3.3.3 Influência do pH

O pH é um fator muito importante no controle de processos biológicos, influenciando a formação de biohidrogênio e de biometano nesses sistemas, tendo em vista que o pH pode afetar tanto a atividade da hidrogenase quanto as rotas metabólicas, bem como hidrólise do substrato. A concentração do íon H^+ no sistema também é crítica para a manutenção de níveis adequados de ATP, já que na presença em excesso de H^+ , a ATP é usada para assegurar a neutralidade da célula ao invés de produzir hidrogênio (Gioannis *et al.*, 2013).

A influência deste parâmetro é bastante controversa na literatura. Estudos têm demonstrado que há uma faixa apropriada de pH entre 4,0 e 7,0 para a obtenção de hidrogênio. Quando se eleva o pH de 2,0 para próximo de 7,0 pode se notar aumento da capacidade das bactérias produtoras de hidrogênio. No entanto, valores elevados de pH entre 10 e 14 podem diminuir a produção (Wang e Wan, 2009). Foi verificado que menores pH iniciais oferecem um maior potencial de produção de hidrogênio, mas uma menor velocidade de produção. Investigações foram realizadas em estudo em batelada variando o pH inicial e medindo a produção de hidrogênio, sendo obtida a produção máxima para valores de pH 4,5 tratando efluente sintético a base de sacarose (Khanal *et al.*, 2003). Algumas pesquisas mostram que o pH ótimo para produção de hidrogênio está na faixa entre 5,0 e 6,5 (Fang *et al.*, 2002; Lin e Chang, 2004), enquanto outras apontam um valor ótimo de 5,5 (Fang e Liu, 2002; Mu *et al.*, 2006; Shin, 2007). Tais discordâncias podem ser atribuídas às diferenças entre os estudos em termo de substratos, inóculo e faixas de pH inicial. Um valor de pH de operação em torno de 5,0 parece ser o mais indicado.

Apesar das discordâncias com relações a valores ótimos, Lay *et al.* (1999) destacam que um pH muito abaixo de 4,5 é desfavorável para a produção de hidrogênio, tendo em vista que nessas condições pode ocorrer a inibição da atividade da hidrogenase e de outras enzimas, com consequente alteração das rotas metabólicas envolvidas no processo.

3.3.4 Influência do tempo de ciclo

O tempo de ciclo em reatores operados em batelada sequencial ou o tempo de detenção hidráulica em reatores contínuos também exerce influência sobre a produção de hidrogênio, com a hipótese de que a velocidade de crescimento específica das arqueias metanogênicas (tempo mínimo de duplicação por volta de 2 dias) é menor do que das acidogênicas (tempo mínimo de duplicação por volta de 30 minutos) (Mosey, 1983). Dessa maneira, em baixos tempos de ciclo, as arqueias metanogênicas teoricamente seriam lavadas do interior do reator (Show *et al.*, 2011).

Alguns trabalhos mostram que no tratamento de efluente sintético a base de glicose em ASBR uma maior produção de hidrogênio foi alcançada para um t_c de 4 horas, mantendo-se a carga orgânica igual e variando o volume afluente e o tempo de ciclo (Cheong *et al.*, 2007) e que operando um ASBR tratando amido de milho encontrou-se uma maior produção para um t_c de 6 horas (Arooj *et al.*, 2008). Inoue *et al.* (2014), Manssouri *et al.* (2013) e Santos *et al.* (2014) operaram reatores AnSBBR com agitação mecânica e recirculação da fase líquida. A fonte de carbono usada foi sacarose. Para os três casos, as maiores produtividades molares de hidrogênio foram atingidas operando os reatores com 2 horas de tempo de ciclo, em comparação às 3 e 4 horas de tempo de ciclo ensaiadas.

Observou-se então, que a produção de hidrogênio, além do tempo de ciclo, está vinculada a outras variáveis como o tipo de substrato e o tipo de alimentação do reator.

3.3.5 Influência da carga orgânica aplicada

A disponibilidade do substrato para a biomassa pode ser avaliada pela carga orgânica volumétrica ou específica aplicada. Este fator foi o objeto de estudos com foco na influência da carga orgânica na produção de bioenergia em reatores operados em batelada sequencial. Alguns autores estudaram a produção de hidrogênio em função da variação de parâmetros inerentes à carga orgânica, como o efeito das concentrações iniciais (Buitrón e Carvajal, 2010), dos volumes afluentes (Badiei *et al.*, 2011) ou dos tempos de permanência (Cheong *et al.*, 2007; Arooj *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009).

Manssouri *et al.* (2013) desenvolveram uma pesquisa sobre a produção de hidrogênio em AnSBBR tratando água residuária à base de sacarose e com cargas orgânicas de 9, 12, 13,5, 18, e 27 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. O estudo mostrou que o aumento da carga, pela concentração afluente, resultou em uma produção volumétrica cada vez maior de hidrogênio. Efeito contrário foi notado com o aumento da carga, pela redução do tempo de ciclo. Assim, não foi verificada uma tendência nesses parâmetros com a variação da carga, do mesmo modo que com relação aos indicadores de produção de hidrogênio.

No trabalho de Santos *et al.* (2014), foi utilizado o reator AnSBBR com recirculação da fase líquida para a produção de biohidrogênio, variando a carga orgânica pela concentração afluente e pelo tempo de ciclo. A variação da carga orgânica, por meio da concentração afluente, levou à geração de mais metano do que por meio da variação do tempo de ciclo. Outra conclusão importante desse trabalho foi a de que a redução no tempo de ciclo, com uma proporcional redução na concentração afluente (para manter a mesma carga orgânica), não favoreceu a produção do biogás. Os autores encontraram que, na condição de maior tempo de ciclo (4h), o máximo da relação hidrogênio gerado por carga orgânica removida ocorreu na aplicação da menor concentração de matéria orgânica. Para as outras condições (2h e 3h), o máximo se deu na maior concentração. O mesmo ocorreu para a produtividade de hidrogênio. As condições

experimentais com maior concentração afluyente e menor tempo de ciclo, e a condição com menor concentração afluyente e maior tempo de ciclo mostraram os melhores resultados em termos de produtividade de hidrogênio.

3.3.6 Influência do tempo de enchimento

Uma das variáveis mais relevantes dos reatores descontínuos é a estratégia de alimentação dos mesmos. Utilizar o tempo de enchimento mais adequado ao sistema permite uma melhor eficiência e estabilidade; enquanto o modo batelada consegue atingir concentrações maiores de biogás, o modo batelada alimentada permite manter baixas concentrações dos compostos no meio reacional e, portanto, inibir os efeitos da degradação do substrato; além disso, é possível realizar o tratamento de efluentes contendo elevadas cargas orgânicas, absorvendo elevados picos de ácidos voláteis que normalmente desestabilizariam o processo (Rodrigues *et al.*, 2011).

O uso e influência do modo batelada alimentada para a produção de hidrogênio em reatores ASBR/AnSBBR ainda é escasso na literatura. Inoue *et al.* (2014) conseguiu resultados melhores do que Manssouri *et al.* (2013) ao utilizar o modo batelada alimentada (com tempo de alimentação correspondendo a 50% do tempo do ciclo) no tratamento de efluente sintético a base de sacarose em AnSBBR com agitação mecânica. O uso da batelada alimentada interferiu nas velocidades de consumo de substrato por Inoue *et al.* (2014) que atingiram remoção de sacarose em torno de 98-99%, enquanto Manssouri *et al.* (2013) atingiram remoção de sacarose em torno de 83-97%. De forma análoga, na formação de biohidrogênio foi alcançada uma produtividade máxima por Inoue *et al.* (2014) de $81,2 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ contra $38,9 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ de Manssouri *et al.* (2013), minimizando a inibição causada pelo substrato. Lovato *et al.* (2015) e Moncayo *et al.* (2014) também realizaram trabalhos com condições similares no modo batelada alimentada e batelada, respectivamente, sendo o objetivo desses trabalhos a produção

de biohidrogênio em AnSBBR com recirculação da fase líquida, tratando efluente do processo de produção de biodiesel. Lovato *et al.* (2015), no modo batelada alimentada com tempo de alimentação correspondendo a 50% do tempo de ciclo, chegaram a atingir $100,9 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ contra $67,5 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ de Moncayo *et al.* (2014) tratando glicerina comercial pura; quando os dois trabalhos utilizaram o efluente industrial, o resultado foi que o modo batelada alimentada atingiu $9,7 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e o modo batelada sequencial atingiu $8,3 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

3.3.7 Resíduos industriais

Os principais critérios para a seleção de materiais residuais a serem utilizados na produção de biohidrogênio são a disponibilidade, custo, teor de carboidratos e biodegradabilidade. Assim, para que a produção de hidrogênio por fermentação seja economicamente viável o substrato deve conter principalmente carboidratos, sendo altamente nutritivo, e estar em concentração suficiente para que a fermentação e a recuperação da energia sejam energeticamente favoráveis. Caso algum tratamento prévio seja necessário, este deve ser de baixo custo. Os substratos preferidos para a produção de hidrogênio são os açúcares simples, tais como glicose, sacarose e lactose. No entanto, fontes de carboidratos puros são matérias-primas caras para a produção de hidrogênio, justificando o maior interesse por estudos de produção de hidrogênio utilizando resíduos e efluentes, que contêm uma alta concentração de carboidratos, gerados pelos processos industriais. Além disso, a utilização de resíduos permite retirar deste material uma parte da energia que, se indevidamente tratada, causará prejuízos ao ambiente (Kapdan e Kargi, 2006, Rosa *et al.* 2014).

As potenciais matérias-primas para a produção fermentativa de hidrogênio, incluem biomassa, resíduos de subprodutos agrícolas, produtos lignocelulósicos, como madeira e resíduos de madeira, resíduos de processamento de alimentos, plantas aquáticas, algas, lodo de esgoto, agrícola e efluentes pecuários, bem como excretas de animais. Caso esses recursos

sejam utilizados sob controle adequado, estes podem ser a principal fonte de energia do futuro (Show *et al.*, 2012). Existem vários trabalhos na literatura que utilizam resíduos industriais para produção de hidrogênio como: o soro (Gioannis *et al.*, 2014, Lima *et al.*, 2015), efluente de moinho de óleo de palma (Badiei *et al.*, 2011, Chong *et al.*, 2013), águas residuárias do processamento da mandioca (Wang *et al.*, 2012, Rosa, *et al.*, 2014), glicerina (Lovato *et al.* 2015, Moncayo *et al.* 2014), vinhaça de cana-de-açúcar (Searmsirimongkol *et al.*, 2011, Ferraz Júnior, *et al.*, 2015).

É importante destacar a dificuldade de se produzir hidrogênio a partir de resíduos industriais. Lovato *et al.* (2015) trabalharam com a produção de hidrogênio a partir de afluente a base de glicerina, em AnSBBR com recirculação da fase líquida, e concluíram que a utilização de glicerina bruta industrial diminuiu consideravelmente a quantidade e qualidade de biogás produzido se comparado com os resultados obtidos com glicerina pura. (o melhor resultado de produtividade molar para hidrogênio obtido com glicerina bruta foi de $9,7 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e com glicerina pura foi de $100,9 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Lazaro *et al.* (2014) destacam a variação dos valores de rendimentos molares de hidrogênio entre trabalhos que utilizaram afluentes a base de vinhaça, para os quais foram encontrados rendimentos molares variando de 0,7 a $25 \text{ mmolH}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{DQO}$. Este trabalho ainda destaca que a produção de hidrogênio pelo tratamento anaeróbio da vinhaça pode apresentar alguns problemas de toxicidade relacionado com o teor de potássio, sulfato, compostos fenólicos e melanoidinas.

A obtenção de H_2 a partir de resíduos industriais com elevada carga orgânica, por meio da fermentação anaeróbia, é um processo promissor, mas ainda sensível aos baixos rendimentos. Nesse sentido, para melhorar a biodegradabilidade de águas residuárias complexas, a adição de um cosubstrato pode ser uma ótima estratégia de melhoria de desempenho (Xia *et al.*, 2012). A mistura de substratos é motivada por objetivos concomitantes, incluindo: (a) tratamento combinado de diferentes resíduos, (b) a capacidade para tratar

resíduos que seriam difíceis de gerir individualmente, (c) a diluição de compostos potencialmente tóxicos/inibitórios (d) que resultem em efeitos sinérgicos sobre a biomassa, (e) a otimização das condições para a produção de hidrogênio, (f) o controle interno de pH e (g) otimização da relação carboidrato/proteína (Gioannis *et al.* 2013).

No presente trabalho, o melaço foi utilizado como cosubstrato, por ser um subproduto da produção de etanol rico em açúcares, sendo que contém mais de 55% de sua composição de sacarose. Além da sacarose, o melaço contém outros açúcares, sais e compostos orgânicos (Mironczuk, *et al.*, 2015)

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para a produção de etanol ser qualificada como um processo sustentável é necessário que seja dada a devida importância ao tratamento dos resíduos de sua produção, principalmente a vinhaça. O tratamento anaeróbio da vinhaça é uma opção sustentável, pois, além de proteger o ambiente deste material altamente poluente, é possível produzir hidrogênio e metano como subproduto do tratamento, podendo ser utilizado como fonte de energia. Esta concepção se insere no conceito de uma biorrefinaria, integrando a produção de etanol, à recuperação energética e a aproveitamento de subprodutos de valor agregado. Assim, o tratamento anaeróbio da vinhaça pode ser reconhecido como uma alternativa viável para a adequação deste resíduo aliada ao aproveitamento energético a partir do biogás. Entretanto, não existem muitos estudos a respeito do tratamento anaeróbio da vinhaça gerada na produção de bioetanol da cana-de-açúcar, nem muitos estudos sobre a geração do biohidrogênio por meio deste tipo de tratamento. Além disso, a grande diversidade de substratos utilizados em literatura dificulta a elucidação dos fenômenos fundamentais e o ajuste das condições ótimas de operação.

Neste contexto, a Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP) e a Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia (EEM/IMT) iniciaram a investigação da produção de hidrogênio em novas configurações de reatores.

Recentemente pelos trabalhos de Moncayo *et al.* (2014) e Lovato *et al.* (2015) em AnSBBR com recirculação da fase líquida operado em batelada e batelada alimentada, respectivamente, de Inoue *et al.* (2014) em AnSBBR com agitação mecânica e operado em batelada alimentada, de Manssouri *et al.* (2013) em AnSBBR com agitação mecânica e Santos *et al.* (2014) e Lima *et al.* (2015) em AnSBBR com recirculação da fase líquida, realizaram-se investigações sobre a aplicação dos reatores anaeróbios operados em batelada e batelada alimentada sequenciais com biomassa imobilizada em suporte inerte (AnSBBR) na produção de hidrogênio, utilizando-se diferentes tipos de águas residuárias.

Visando dar continuidade a estes estudos, este trabalho visa estudar a aplicação de um AnSBBR avaliando o processo quanto à estabilidade e eficiência de produção de biohidrogênio a partir da codigestão da vinhaça e melaço em função da variação da carga orgânica aplicada (definida pela concentração afluenta e tempo de ciclo), tempo de enchimento (batelada e batelada alimentada), composição afluenta (relação vinhaça/melaço), uso da solução de sais afluenta e realização do tratamento térmico do inóculo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AnSBBR COM BIOMASSA IMOBILIZADA E AGITAÇÃO MECÂNICA

A Figura 4.1 apresenta o esquema e a fotografia do biorreator com agitação mecânica (modelo Bioflo III[®], fabricado pela New Brunswick Scientific Co.), constituído por um frasco de vidro de 20 cm de diâmetro e de altura, com capacidade total de 6,0 L e capacidade útil de 5,6 L. O material suporte foi confinado em um cesto de aço Inox-316 perfurado de 18 cm de altura, 7 cm e 17,5 cm de diâmetros interno e externo, respectivamente. A agitação fixa de 200 rpm foi implementada por motor acoplado aos impelidores tipo turbina de 6 cm de diâmetro constituído por seis lâminas planas (padrão Rushton) e instalados a 8 e 16 cm do fundo do tanque (Michelan *et al.*, 2009).

A alimentação e descarga foram realizadas por bombas tipo diafragma marca Prominent modelos β e Concept, respectivamente. Um sistema de automação composto por temporizadores foi responsável pelo acionamento/parada das bombas e do agitador, de modo a implementar as etapas da operação em batelada sequencial: alimentação, reação e descarga. A temperatura de $30\pm 1^{\circ}\text{C}$ foi controlada pela circulação de água na dupla parede externa (camisa) do reator, cuja temperatura foi regulada por um banho termostatizado (marca Marconi modelo MA-184).

Figura 4.1 – A) Esquema do reator anaeróbio com agitação operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada. B) Fotografia do aparato experimental utilizado nos ensaios. [(a) Reator 1 – Bioreator BIOFLO III® (New Brunswick Scientific Co.) com capacidade de 6,0 L ($b = 29.5$ cm; $d = 18.0$ cm); 2 – Cesto de retenção de material suporte e biomassa ($a = 18$ cm; $c = 7$ cm); 3 – Afluente; 4 – Bomba de alimentação; 5 – Bomba de descarga; 6 – Efluente; 7 – Saída de biogás; 8 – Sistema de agitação; 9 – Sistema de controle de temperatura (banho termostático); 10 – Sistema de automação. (b) Detalhes dos impelidores tipo turbina com seis pás planas ($e = 2$ cm; $f = 1,5$ cm; $g = 6$ cm)].

4.2 INÓCULO E SUPORTE DE IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA

Para a imobilização da biomassa foram utilizados grânulos de polietileno de baixa densidade (PEBD) (Figura 4.2) como suporte inerte com as características descritas na Tabela 4.1, cuja empresa doadora está localizada em São Carlos-SP. Este material é um produto intermediário do processo de reciclagem de plásticos de resíduos domésticos. Cabe destacar o baixo custo, a disponibilidade e a adequação ambiental de tal material.

Figura 4.2 – Fotografia do material suporte inerte com (esquerda) e sem (direita) biomassa.

Tabela 4.1 – Características do material suporte inerte.

Propriedades	Valor / Descrição
Composição	Polietileno de baixa densidade
Diâmetro de um pellet	3 mm
Comprimento de um pellet	6 mm
Comportamento	Flutuante Auto compactante

O inóculo utilizado foi proveniente de um reator anaeróbio (UASB) tratando efluente de um abatedouro de aves (Dacar Industrial S.A.).

Antes do início de cada condição o suporte inerte foi esterilizado (a esterilização foi realizada em autoclave, o suporte ficou durante 15 minutos à uma temperatura de 121 °C , vapor saturado a 2 atm, pressão absoluta) e a biomassa sofreu um pré-tratamento térmico (exceto na condição 14). O tratamento térmico do inóculo consistiu em aquecer, aproximadamente, 50 mL de biomassa até 90°C por 10 minutos, e, em seguida, resfria-la, em banho de gelo, até atingir

25°C (método adaptado de Kim *et al.*, 2006). Após esse procedimento a biomassa foi misturada ao suporte inerte esterilizado.

4.3 ÁGUA RESIDUÁRIA

A vinhaça e o melaço utilizados foram provenientes de Usina de Açúcar e Alcool localizada no estado de São Paulo. A vinhaça *in natura* possuía uma concentração média de aproximadamente 25 gDQO.L⁻¹ (5,8 gCarboidrato.L⁻¹) e o melaço de 1104 gDQO.L⁻¹ (964,8 gCarboidrato.L⁻¹). Para a sacarose a relação teórica utilizada foi: 1000 mgDQO = 893 mg-sacarose.

O objetivo da utilização da água residuária a base de sacarose foi o de verificar a produção de biogás com um substrato conhecido e de fácil biodegradação.

O melaço também foi utilizado na codigestão com a vinhaça por ser um subproduto da produção de etanol, e assim ser mais viável utilizá-lo do que a sacarose, que é um substrato puro.

Neste trabalho foram utilizadas três diferentes águas residuárias, como descrito na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Tipos de águas residuárias utilizadas.

Tipo de água residuária	Descrição da água residuária
ARS	Somente a base de sacarose (1000 mgDQO = 893 mg-sacarose)
ARM	Somente a base de melaço (1104 gDQO.L ⁻¹)
ARV	Somente a base de vinhaça Lote 1 (25 gDQO.L ⁻¹)

A Tabela 4.3 descreve as quantidades de ureia, de bicarbonato de sódio e dos micronutrientes adicionados na preparação dessas águas residuárias, para uma concentração em termos de DQO de 1000 mgDQO.L⁻¹ (Manssouri *et al.*, 2013). Para facilitar a suplementação de micronutrientes foi preparada uma solução de sais, respeitando a proporção desses

micronutrientes observada na Tabela 4.3, com uma concentração conhecida. Em algumas condições a suplementação de nutrientes foi completa, parcial ou não foi realizada.

Tabela 4.3 – Quantidade de ureia, solução de sais e bicarbonato de sódio usada na composição das águas residuárias estudadas (1000mgDQO.L⁻¹).

Composto	
Substrato:	Variável (sacarose; vinhaça; melaço)
Fonte de nitrogênio:	
Ureia (CH ₄ N ₂ O) (mg.L ⁻¹)	5,8
**Solução de sais (suplementação de micronutrientes) (Del Nery, 1987):	
Sulfato de níquel (NiSO ₄ .6H ₂ O) (mg.L ⁻¹)	0,5
Sulfato ferroso (FeSO ₄ .7H ₂ O) (mg.L ⁻¹)	2,5
Cloreto férrico (FeCl ₃ .6H ₂ O) (mg.L ⁻¹)	0,25
Cloreto de cálcio (CaCl ₂ .2H ₂ O) (mg.L ⁻¹)	2,06
Cloreto de cobalto (CoCl ₂ .6H ₂ O) (mg.L ⁻¹)	0,04
Dióxido de selênio (SeO ₂) (mg.L ⁻¹)	0,04
Fosfato de potássio monobásico (KH ₂ PO ₄) (mg.L ⁻¹)	5,36
Fosfato de potássio dibásico (K ₂ HPO ₄) (mg.L ⁻¹)	1,3
Fosfato de sódio dibásico (Na ₂ HPO ₄) (mg.L ⁻¹)	2,7
Agente tamponante:	
*Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃) (gNaHCO ₃ .gDQO ⁻¹)	0,03

*Apenas nas condições 1 e 2 a quantidade de bicarbonato utilizada foi de 0,2 gNaHCO₃.gDQO⁻¹.

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Em todos os ensaios efetuados o AnSBRR foi operado a 200 rpm e temperatura de 30 ± 1 °C, com volume de alimentação/descarga de 1,0 L por ciclo, volume de meio líquido mantido no reator de 2,5 L (volume total de meio líquido de 3,5 L) e volume de biomassa e suporte de 2,1 L, totalizando um volume útil do reator de 5,6 L.

A operação do reator foi realizada da seguinte maneira: no primeiro ciclo foram alimentados 3,5 L de meio ao reator, sendo que o reator foi previamente preparado pela colocação de suporte inerte (PEBD) contendo inóculo. Após o término da alimentação foi implementada uma agitação de 200 rpm. No final do ciclo, a agitação foi desligada e

descarregou-se 1,0 L de meio (mantendo-se 2,5 L de volume residual) em 10 minutos. Logo após essa descarga um novo ciclo teve início com a alimentação de 1,0 L de água residuária.

Nas condições de 1 a 10, 13, 16 e 18 (Tabela 4.4) a alimentação foi realizada em 10 minutos e a agitação foi ligada imediatamente após a alimentação e, ao término do ciclo, a agitação foi interrompida novamente e, em seguida, realizada a descarga para então repetir o ciclo, caracterizando as bateladas sequenciais. As etapas de alimentação e descarga tiveram duração de 10 min cada. Nas condições 11, 12 e 17 (Tabela 4.4) a alimentação foi realizada em 90 minutos, metade do tempo de ciclo, e a agitação foi ligada imediatamente após o início da alimentação e, ao término do ciclo, a agitação foi interrompida e, em seguida, realizada a descarga para então repetir o ciclo, caracterizando as bateladas alimentadas sequenciais. A etapa de alimentação foi de 90 minutos e a descarga teve duração de 10 min.

É importante destacar que, nas condições de 6 a 18, foram realizadas lavagens semanais no reator, com o objetivo de controlar a quantidade de sólidos do reator. Essa lavagem era realizada da seguinte maneira: todo líquido do reator era retirado, assim como o cesto de inox, contendo a biomassa imobilizada. Em seguida, o suporte inerte inoculado era retirado do cesto de inox e homogeneizado. Por fim, o vaso de vidro do reator e o cesto de inox eram lavados. Após esse procedimento o reator era remontado e era reiniciada a operação.

Em todas as condições estudadas foi realizada a suplementação de alcalinidade ao afluente pela adição de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) conforme indicado na Tabela 4.3 no intuito de garantir a estabilidade do sistema.

Uma vez atingida a estabilidade nas condições experimentais monitoradas no efluente descarregado nos finais dos ciclos, 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 carboidratos e de DQO), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais

(AVT), metabólitos intermediários (solventes e ácidos voláteis), 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 seis vezes ao longo do ciclo, em um intervalo que variava de 30 a 60 min. O volume total retirado nas amostragens foi de no máximo 200 mL, ou seja, aproximadamente 8% do volume de meio reacional do sistema.

Antes do início de uma nova condição era realizada a lavagem completa do reator, a esterilização do suporte inerte e a inoculação desse suporte, para, então, o reator ser montado e a condição ser iniciada. A esterilização foi realizada em autoclave, em que o suporte ficou durante 15 minutos à uma temperatura de 121 °C (vapor saturado a 2 atm, pressão absoluta). Em todas as condições, exceto na 14, o inóculo foi homogeneizado e tratado termicamente antes de ser misturado ao suporte inerte esterilizado. Na condição 14, o inóculo foi homogeneizado e misturado ao suporte inerte, sem o tratamento térmico.

Os ensaios foram realizados modificando-se a carga orgânica volumétrica em função da concentração do afluente, de 3000 mgDQO.L⁻¹, 4000 mgDQO.L⁻¹, 6000 mgDQO.L⁻¹ e 9000 mgDQO.L⁻¹, do tempo de ciclo de 4 e 3 h, ou seja 6 a 8 ciclos diários e quanto a forma de alimentação (batelada – tempo de alimentação correspondia de 2 a 5% do tempo de ciclo; batelada alimentada – tempo de alimentação correspondia a 50% do tempo de ciclo), também foram estudadas a necessidade do pré-tratamento do inóculo, a composição do afluente, codigestão da vinhaça com sacarose ou melaço, e a influência da retirada do sulfato ferroso e de níquel ou da retirada total da solução de sais (suplementação de micronutrientes) do afluente. A Tabela 4.4 resume os ensaios realizados.

Tabela 4.4 – Resumo das condições experimentais estudadas.

Condição	Concentração (mgDQO.L ⁻¹)	Tipo de alimentação	Tempo de ciclo (h)	COV (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	Composição Afluente			Solução de sais (suplementação de micronutrientes)	Tratamento Térmico do inóculo
					%ARS	%ARM	%ARV		
1	3000	B	4	5,1	100	0	0	completa	Sim
2	4000	B	4	6,9	100	0	0	completa	Sim
3	3000	B	4	5,1	67	0	33	completa	Sim
4	3000	B	4	5,1	0	100	0	completa	Sim
5	4000	B	4	6,9	0	100	0	completa	Sim
6	3000	B	4	5,1	0	67	33	completa	Sim
7	3000	B	3	6,9	0	67	33	completa	Sim
8	3000	B	3	6,9	0	33	67	completa	Sim
9	3000	B	3	6,9	0	33	67	Sem sulfato ferroso e de níquel	Sim
10	6000	B	3	13,7	0	33	67	Sem sulfato ferroso e de níquel	Sim
11	6000	BA	3	13,7	0	33	67	Sem sulfato ferroso e de níquel	Sim
12	9000	BA	3	20,6	0	33	67	Sem sulfato ferroso e de níquel	Sim
13	3000	B	3	6,9	0	33	67	Sem solução de sais	Sim
14	3000	B	3	6,9	0	33	67	Sem solução de sais	Não
15	3000	B	3	6,9	0	25	75	Sem solução de sais	Sim
16	6000	B	3	13,7	0	33	67	Sem solução de sais	Sim
17	6000	BA	3	13,7	0	33	67	Sem solução de sais	Sim
18	6000	B	3	13,7	0	25	75	Sem solução de sais	Sim

COV-Carga Orgânica Volumétrica;

B – Batelada (tempo de alimentação varia de 2% a 5% do tempo de ciclo); BA – Batelada Alimentada (tempo de alimentação é 50% do tempo de ciclo)

As diferentes cores indicam as variações de valores dos parâmetros estudados.

Na condição 3 o afluente tem concentração de 3000 mgDQO.L⁻¹ e a água residuária usada foi a 33%ARV + 67%ARS, que significa que 1000 mgDQO.L⁻¹ são provenientes da água residuária ARV(que corresponde a 33% do total) e 2000 mgDQO.L⁻¹ são provenientes da água residuária ARS (que corresponde a 67% do total). Nas condições de 6 a 18 o afluente foi preparado da mesma maneira apenas variando a porcentagem das águas residuárias usadas.

4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

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 C_{CT}) e filtrada (C_{SF} e C_{CF}) (como demanda química de oxigênio – método de DQO e carboidratos – método de Dubois, respectivamente), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis totais (AVT), sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), além da medida do pH e do volume de meio alimentado/d Descarregado por ciclo (V_A). 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.

Os compostos intermediários do metabolismo anaeróbio (solventes: acetona, metanol, etanol, n-butanol; ácidos voláteis: ácidos acético, propiônico, butírico, iso-butírico, valérico, iso-valérico e capróico) foram analisados por cromatografia em fase gasosa com padrão externo (iso-butanol para os solventes e ácido crotônico para os ácidos voláteis) utilizando-se um cromatógrafo Hewlett Packard® modelo 7890 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 (velocidade linear constante de 41,8

cm.s⁻¹), a temperatura do injetor foi de 250°C, a razão de “*split*” de 10 (“*head-space*”) e o volume de injeção de 400 µL, utilizando-se injetor automático. A temperatura do forno foi programada da seguinte forma: de 35°C à 38°C em 2°C.min⁻¹, de 38°C à 75°C em 10°C.min⁻¹, de 75°C à 120°C em 35°C.min⁻¹, em 120°C por 1 min, de 120°C à 170°C em 10°C.min⁻¹ e em 170°C por 2 min (“*head-space*”). A temperatura do detector foi de 280°C (“*head-space*”) com fluxo de hidrogênio (combustível) de 30 mL.min⁻¹, de ar sintético (comburente) de 300 mL.min⁻¹ e vazão de “*make up*” de nitrogênio de 30 mL.min⁻¹. Foi utilizado nessa análise o método por “*head-space*”.

A composição do biogás formado pelo metabolismo anaeróbico (hidrogênio, metano e dióxido de carbono) foi analisada por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um cromatógrafo Agilent® modelo 7890 equipado com detector de condutividade térmica e coluna GS-Carbonplot 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⁻¹, 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 em 40°C isotérmico em 5 min. A temperatura do detector foi de 150°C, com vazão de “*make up*” de argônio de 8,33 mL.min⁻¹.

A produção total do biogás durante o ciclo (V_G) foi analisada por medidor de gás Ritter modelo MilligasCounter, sendo que tais medições foram realizadas na forma de perfis ao longo do ciclo em medida acumulada de volume. Os tempos de ciclo estudados foram de 4 e 3 horas, nos quais essas medições foram realizadas 6 vezes ao longo do ciclo.

Nas condições estudadas o reator foi operado em batelada ou batelada alimentada. No período em que o sistema foi operado em batelada, o volume de biogás produzido foi quantificado diretamente pelo medidor de gás Ritter, já que durante a quantificação do biogás não ocorre à entrada de afluente e saída de efluente. Entretanto, tal procedimento não pôde ser realizado da mesma maneira para o período em que o sistema foi operado em batelada

alimentada, já que nesse período a produção de biogás ocorria concomitantemente com a alimentação de afluente ao reator. Desta forma, o medidor de gás quantificava tanto o volume referente à produção do biogás quanto o volume de afluente alimentado ao reator durante o ciclo. Para que fosse obtido apenas o volume da produção do biogás, após o termino do ciclo, foi feita medição do volume alimentado durante o mesmo ciclo para que esta medida pudesse ser subtraída do valor obtido pelo medidor de gás.

Como a vazão de alimentação era constante e ocorreu durante o início até a metade do período do ciclo, os volumes acumulados em cada ponto puderam ser obtidos pela Equação (4.1) para o período em batelada alimentada e pela Equação (4.2) para o período em batelada, sendo V_{Gi-BA} o volume acumulado de biogás obtido em determinado ponto do período em batelada alimentada, V_{M-i} o volume obtido pelo medidor de biogás, N_i o número do ponto do perfil do biogás, N_{t-BA} o número total de pontos do perfil durante a batelada alimentada, V_A o volume de afluente alimentado durante o ciclo, e V_{Gi-B} o volume acumulado de biogás obtido em determinado ponto do período em batelada.

$$V_{Gi-BA} = V_{M-i} - \frac{N_i}{N_{t-BA}} V_A \quad (4.1)$$

$$V_{Gi-B} = V_{M-i} - V_A \quad (4.2)$$

Após a correção do volume obtido pelo medidor de biogás em relação ao volume alimentado, foi necessária a conversão desse volume para as CNTP, uma vez que o volume depende das condições de operação existentes no momento em que é realizada a medição. A conversão foi feita de acordo com a lei geral dos gases através da Equação (4.3), que se encontra no manual do equipamento, sendo V_N o volume nas CNTP, V_i o volume de biogás a ser convertido (ou seja V_{Gi-BA} ou V_{Gi-B}), P_a a pressão do ar no local da medição, P_v a pressão parcial de vapor d'água, P_L a pressão da coluna líquida acima da câmara de medição (2 mbar), P_N a

pressão normal (1013,25 mbar), T_N a temperatura normal (273,15 K) e T_a a temperatura no local da medição.

$$V_N = V_i \frac{(P_a - P_V + P_L)}{P_N} \frac{T_N}{T_a} \quad (4.3)$$

A frequência das análises está descrita na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Frequência do monitoramento.

Análise	Amostra	Frequência	Método
DQO	Afluentes e Efluentes	Diariamente	Standard Methods (1995)
Carboidratos	Afluentes e Efluentes	Diariamente	Dubois <i>et al.</i> (1956)
Alcalinidade/AVT	Afluentes e Efluentes	Diariamente	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Série de sólidos	Afluentes e Efluentes	2 vezes por semana	Standard Methods (1995)
Ácidos e álcoois	Efluente	1 vez por condição	Cromatografia gasosa
Volume de gás	Saída de gás	Diariamente	Medidor de gás Ritter
Composição do gás	Saída de gás	Diariamente	Cromatografia gasosa

Ao final de cada condição experimental foi realizada a quantificação da biomassa no interior do reator. Primeiramente foi feita a drenagem do sistema, sendo verificado o volume de meio líquido do reator (V_R). Em seguida, todo o suporte inerte junto com a biomassa foi retirado do cesto de aço inox e quantificados (M_{T-SI+B}), esse material foi homogeneizado para que fosse coletada uma amostra de suporte inerte com biomassa e quantificada (M_{A-SI+B}). A partir dessa amostra foi realizada uma “lavagem” com água destilada do suporte inerte, dividindo essa amostra em duas partes, uma fase sólida apenas com os grânulos de PEBD e uma fase líquida contendo a biomassa do reator. Na fase sólida foi realizada a análise de ST e na fase líquida as análises de ST e SVT. A partir da quantidade de ST dos grânulos de PEBD (M_{A-ST}) e a quantidade de SVT da amostra (M_{A-SVT}), foi possível estimar a quantidade de sólidos do reator, sendo tal informação apresentada por três diferentes formas.

- (i) Na quantidade total de sólidos do reator (M_{SVT}), calculada pela Equação (4.2)

$$M_{SVT} = \frac{M_{A-SVT} \cdot M_{T-SI+B}}{M_{A-SI+B}} \quad (4.2)$$

Pela quantidade total de sólidos do reator (M_{SVT}) mede-se a capacidade do reator na retenção da biomassa, sendo essa variável importante também devido à sua utilização em outros indicadores utilizados na análise do reator, como a carga orgânica específica aplicada (COEA), a carga orgânica específica removida (COER) e a produtividade molar específica (PrME);

- (ii) Na relação entre a quantidade de biomassa e o volume de meio líquido do reator (C_X), calculada pela Equação (4.3)

$$C_X = \frac{M_{SVT}}{V_R} \quad (4.3)$$

Pela concentração de biomassa no reator por volume de meio líquido tratado por ciclo (C_X) mede-se a relação entre a quantidade de meio líquido disponível ao tratamento e a biomassa envolvida nas biotransformações inerentes ao processo biológico em estudo;

- (iii) Na relação entre a quantidade de biomassa e a quantidade de suporte inerte presente no reator (C_X'), calculada pela Equação (4.4)

$$C_X' = \frac{M_{A-SVT}}{M_{A-SI}} \quad (4.4)$$

Pela concentração de biomassa no reator por massa de suporte inerte presente no reator (C_X') mede-se a relação entre a quantidade de suporte inerte disponível para a imobilização/retenção da biomassa e a biomassa envolvida nas biotransformações inerentes ao processo biológico em estudo.

4.6 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

As eficiências de remoção de matéria orgânica nas formas de DQO e de carboidratos em amostras não filtradas (ε_{ST} e ε_{CT}) no sistema foram calculadas pelas Equações (4.5) e (4.6), nas quais C_{SAFL} e C_{CAFL} são as concentrações de matéria orgânica nas formas de DQO e de carboidratos em amostras não filtradas do afluente; e C_{ST} e C_{CT} são as concentrações de matéria orgânica nas formas de DQO e de carboidratos em amostras não filtradas do efluente.

$$\varepsilon_{ST}(\%) = \frac{C_{SAFL} - C_{ST}}{C_{SAFL}} \cdot 100 \quad (4.5)$$

$$\varepsilon_{CT}(\%) = \frac{C_{CAFL} - C_{CT}}{C_{CAFL}} \cdot 100 \quad (4.6)$$

As eficiências de remoção de matéria orgânica nas formas de DQO e de carboidratos em amostras filtradas (ε_{SF} e ε_{CF}) no sistema foram calculadas pelas Equações (4.7) e (4.8), nas quais C_{SF} e C_{CF} são as concentrações de matéria orgânica nas formas de DQO e de carboidratos em amostras filtradas do efluente.

$$\varepsilon_{SF}(\%) = \frac{C_{SAFL} - C_{SF}}{C_{SAFL}} \cdot 100 \quad (4.7)$$

$$\varepsilon_{CF}(\%) = \frac{C_{CAFL} - C_{CF}}{C_{CAFL}} \cdot 100 \quad (4.8)$$

As cargas orgânicas volumétricas aplicadas ($COVA_S$ e $COVA_C$) são definidas como a quantidade de matéria orgânica na forma de DQO ou carboidratos aplicadas ao reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator (em gDQO.L⁻¹.d⁻¹ ou gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹). Para reatores operados em batelada são calculadas pelas Equações (4.9) e (4.10), nas quais V_A é o volume de água residuária alimentada ao reator por ciclo, N é o número de ciclos por dia e V_R é o volume de total de água residuária contida no reator por ciclo.

$$COVA_S = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{SAFL}}{V_R} \quad (4.9)$$

$$\text{COVA}_C = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{\text{CAFL}}}{V_R} \quad (4.10)$$

As cargas orgânicas específicas aplicadas (COEA_S e COEA_C) são definidas como a quantidade de matéria orgânica na forma de DQO ou carboidratos aplicada ao reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator ($\text{gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ou $\text{gCarboidrato.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Para reatores operados em batelada são calculadas pelas Equações (4.11) e (4.12).

$$\text{COEA}_S = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{\text{SAFL}}}{M_{\text{SVT}}} \quad (4.11)$$

$$\text{COEA}_C = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{\text{CAFL}}}{M_{\text{SVT}}} \quad (4.12)$$

As cargas orgânicas volumétricas removidas (COVR_S e COVR_C), para amostras filtradas, são definidas como a quantidade de matéria orgânica na forma de DQO ou carboidratos removida pelo reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator ($\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ou $\text{gCarboidrato.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Para reatores operados em batelada são calculadas pelas Equações (4.13) e (4.14).

$$\text{COVR}_S = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{\text{SAFL}} - C_{\text{SF}})}{V_R} \quad (4.13)$$

$$\text{COVR}_C = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{\text{CAFL}} - C_{\text{CF}})}{V_R} \quad (4.14)$$

As cargas orgânicas específicas removidas (COER_S e COER_C), para amostras filtradas, são definidas como a quantidade de matéria orgânica na forma de DQO ou carboidratos removida pelo reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator ($\text{gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ou $\text{gCarboidrato.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Para reatores operados em batelada são calculadas pelas Equações (4.15) e (4.16).

$$\text{COER}_S = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{\text{SAFL}} - C_{\text{SF}})}{M_{\text{SVT}}} \quad (4.15)$$

$$COER_C = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{CAFL} - C_{CF})}{M_{SVT}} \quad (4.16)$$

A produtividade molar volumétrica (PrM) é definida pela quantidade de hidrogênio (H₂) produzida por unidade de tempo e por volume útil do reator (molH₂.m⁻³.d⁻¹), calculada pela Equação (4.17), na qual n_{H_2} é a quantidade molar de hidrogênio produzido por dia e V_R é o volume de total de água residuária contida no reator por ciclo.

$$PrM = \frac{n_{H_2}}{V_R} \quad (4.17)$$

A produtividade molar específica (PrME) é definida pela quantidade de hidrogênio (H₂) produzida por unidade de tempo e por massa de sólidos voláteis totais no interior do reator (molH₂.kgSVT⁻¹.d⁻¹), calculada pela Equação (4.18).

$$PrME = \frac{n_{H_2}}{M_{SVT}} \quad (4.18)$$

O rendimento entre hidrogênio (molar) produzido e matéria orgânica (massa) aplicada na forma de DQO (RMCA_{S,m}) é definido pela quantidade de hidrogênio (H₂) produzida (em mol) pela quantidade de matéria orgânica aplicada (em massa) na forma de DQO (molH₂.kgDQO⁻¹), calculado pela Equação (4.19).

$$RMCA_{S,m} = \frac{n_{H_2}}{N \cdot V_A \cdot C_{SAFL}} \quad (4.19)$$

O rendimento entre hidrogênio (molar) produzido e matéria orgânica (molar ou massa) aplicada na forma de carboidratos (RMCA) é definido pela quantidade de hidrogênio (H₂) produzida (em mol) pela quantidade de matéria orgânica aplicada na forma de carboidratos (em mol ou kg de carboidrato), ou seja, RMCA_{C,m} em molH₂.kgCarboidrato⁻¹ e RMCA_{C,n} em molH₂.molCarboidrato⁻¹, calculado pela Equação (4.20).

$$RMCA = \frac{n_{H_2}}{N \cdot V_A \cdot C_{CAFL}} \quad (4.20)$$

O rendimento entre hidrogênio (molar) produzido e matéria orgânica (massa) removida na forma de DQO (RMCR_{S,m}) é definido pela quantidade de hidrogênio (H₂) produzida pela

quantidade de matéria orgânica removida na forma de DQO($\text{molH}_2.\text{kgDQO}^{-1}$), calculada pela Equação (4.21).

$$\text{RMCR}_{\text{S,m}} = \frac{n_{\text{H}_2}}{N \cdot V_A \cdot (C_{\text{SAFL}} - C_{\text{SF}})} \quad (4.21)$$

O rendimento entre hidrogênio (molar) produzido e matéria orgânica (molar ou massa) removida na forma de carboidratos (RMCR) é definido pela quantidade de hidrogênio (H_2) produzida (em mol) pela quantidade de matéria orgânica removida na forma de carboidratos (em mol ou kg de carboidrato), ou seja, $\text{RMCR}_{\text{C,m}}$ em $\text{molH}_2.\text{kgCarboidrato}^{-1}$ e $\text{RMCR}_{\text{C,n}}$ em $\text{molH}_2.\text{molCarboidrato}^{-1}$, calculado pela Equação (4.22).

$$\text{RMCR} = \frac{n_{\text{H}_2}}{N \cdot V_A \cdot (C_{\text{CAFL}} - C_{\text{CF}})} \quad (4.22)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos e os indicadores de desempenho calculados em ordem cronológica de execução experimental e para cada condição são destacados, em itens separados, o monitoramento diário (na condição de final de ciclo) e os perfis ao longo do ciclo. Devido aos diversos ensaios realizados, uma grande quantidade de dados e informações foi gerada e estes resultados são apresentados na íntegra, condição por condição nos itens de 5.1 à 5.18. O intuito de apresentar cada uma dessas condições é disponibilizar detalhes de cada uma, possibilitando futuras reproduções destas sem que fique alguma dúvida de como tudo foi feito.

Após a apresentação dos resultados das condições experimentais (itens 5.1 à 5.18) foi realizada uma discussão comparativa no intuito de atingir os objetivos propostos neste trabalho (item 5.20).

5.1 CONDIÇÃO 1 (3000 mgDQO.L⁻¹; MEIO: ARS; t_C: 4h; BATELADA)

Anteriormente a esta condição foi realizada a preparação das curvas de calibração dos métodos analíticos e ajuste de detalhes do procedimento experimental.

Na condição 1 o meio de alimentação foi a base de sacarose (ARS) e teve valor de carga orgânica volumétrica aplicada (COVA) de 5,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. O objetivo desta etapa foi obter resultados com um substrato conhecido, para posterior comparação com outros tipos de águas residuárias. Esta etapa teve duração de 31 dias.

5.1.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 31 dias e a Tabela 5.1 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.1 – Parâmetros médios monitorados na Condição 1.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	2960	±	276 (18)	2506	±	316 (18)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	2945			2341	±	278 (18)
ε _{ST}	(%)	—			16	±	9 (18)
ε _{SF}	(%)	—			21	±	9 (18)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	—			—		
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2960			22		
ε _{CT}	(%)	—			—		
ε _{CF}	(%)	—			99		
pH	(u)	8,1	±	0,1 (17)	4,8	±	0,3 (17)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	21	±	9 (17)	977	±	108 (17)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	382	±	30 (17)	161	±	33 (17)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	307	±	28 (17)	0	±	0 (17)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	75	±	18 (17)	164	±	73 (17)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	367	±	30 (17)	0	±	0 (17)
ST	(mg.L ⁻¹)	3529	±	458 (6)	1183	±	292 (6)
SVT	(mg.L ⁻¹)	2949	±	73 (6)	819	±	267 (6)
SST	(mg.L ⁻¹)	41	±	16 (6)	66	±	37 (6)
SSV	(mg.L ⁻¹)	28	±	21 (6)	69	±	27 (6)
M _{SVT}	(g)	—			3,4		
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—			1,0		
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—			0,004		
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—			624	±	57 (11)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—			236	±	67 (11)
COV _A STA	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	5,1			—		
COV _R SFE	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—			1,1		
COV _A CTA	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,1			—		
COV _R CFE	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—			5,0		
COE _A STA	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	5,3			—		
COE _R SFE	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—			1,1		
COE _A CTA	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	5,3			—		
COE _R CFE	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—			5,2		
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—			0,06		
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—			18,1		
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—			18,8		
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—			405		
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—			420		
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	3,6			—		
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	3,6			—		
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—			17,0		
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—			3,9		
V _A	(mL)	1002	±	59 (19)	—		
V _R	(mL)	3502			—		

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.1 apresenta as eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 2960 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 2506 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 2341 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 16 % para amostras não filtradas e 21 % para amostras filtradas.

Figura 5.1 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas; ◇ – amostras filtradas (Monitoramento Condição 1).

A média do pH afluente foi de 8,1 e do efluente de 4,8. A alcalinidade total afluente teve média de $382 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ sendo consumida durante o ciclo, obtendo-se no efluente uma média de $161 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. A queda do pH e da AT foram consequência do acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $21 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $977 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.1).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.1, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.2, com volume médio de biogás na CNT de $624 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.2 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 1).

A Figura 5.3 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observou-se traços de metano nesta condição (fração molar média de metano de 1 %). O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $236 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar média de hidrogênio de 38%.

Figura 5.3 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 1).

5.1.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluyente foi diluído no volume residual. A Figura 5.4 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO, sendo que a concentração do afluyente foi de 2945 mgDQO.L⁻¹ e a concentração durante todo o ciclo foi mantida em 2352 mgDQO.L⁻¹, com desvio padrão de 111mgDQO.L⁻¹. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 18%. A Figura 5.5 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluyente foi de 2960 mgCarboidrato.L⁻¹, sendo que o consumo ocorre durante a primeira hora, atingindo uma concentração de 20 mgCarboidrato.L⁻¹ com desvio padrão de 3 mgCarboidrato.L⁻¹, mantendo-se até o final do ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 99%.

Figura 5.4 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 1).

Figura 5.5 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 1).

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permaneceu constante ao longo do ciclo por volta de 4,9, devido ao consumo da alcalinidade presente no afluente. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação foi possível verificar a geração de AVT durante o ciclo, o que resultou na diminuição do pH do efluente, quando comparado ao pH do afluente.

Figura 5.6 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 1).

Figura 5.7 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 1).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.8 verifica-se que o método cromatográfico aplicado não detectou a presença de acetona e metanol. Dentre os compostos intermediários detectados, houve o predomínio de ácido acético e etanol.

Figura 5.8 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capríico; ● – ácido valérico; × – ácido propiônico; + – butanol; — – ácido isovalérico (Perfil Condição 1).

A produção volumétrica dos gases produzidos durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.9 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.10.

Figura 5.9 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 1).

Figura 5.10 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) do biogás (Perfil Condição 1).

5.2 CONDIÇÃO 2 (4000 mgDQO.L⁻¹; MEIO: ARS; t_c: 4h; BATELADA)

Na condição 2 o meio de alimentação foi a base de sacarose (ARS), com os valores de COV_{ASTA} e COV_{ACTA} de 7,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 5,9 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta etapa teve duração de 17 dias e verificou o comportamento do reator com o aumento da concentração de matéria orgânica do afluente com um substrato conhecido, 4000 mgDQO.L⁻¹.

5.2.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 17 dias e a Tabela 5.2 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.2 – Parâmetros médios monitorados na Condição 2.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	4073	± 216 (8)	3385	± 134 (8)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	2945	—	3161	± 200 (8)
ε _{ST}	(%)	—	—	17	± 3 (8)
ε _{SF}	(%)	—	—	22	± 5 (8)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	3397	± 115 (8)	96	± 13 (8)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	3934	—	27	± 4 (8)
ε _{CT}	(%)	—	—	97,2	± 0,4 (8)
ε _{CF}	(%)	—	—	99,2	± 0,1 (8)
pH	(u)	8,1	± 0,1 (8)	4,6	± 0,1 (8)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	16	± 1 (8)	979	± 34 (8)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	427	± 8 (8)	149	± 33 (8)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	340	± 11 (8)	0	± 0 (8)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	86	± 7 (8)	153	± 35 (8)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	416	± 9 (8)	0	± 0 (8)
ST	(mg.L ⁻¹)	4257	± 82 (4)	1422	± 177 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	3757	± 85 (4)	961	± 84 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	50	± 10 (4)	122	± 42 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	40	± 8 (4)	106	± 33 (4)
M _{SVT}	(g)	—	—	3,4	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	1,0	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	0,004	—
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	1286	± 22 (11)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	497	± 9 (11)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	7,1	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	1,6	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,9	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	5,9	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	7,4	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	1,7	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	6,2	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	6,1	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	0,13	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	37,7	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	39,5	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	846	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	884	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	5,3	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	5,5	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	23,7	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	5,5	—
V _A	(mL)	1026	± 84 (8)	—	—
V _R	(mL)	3526	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.11 apresenta os valores das eficiências de remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de

4073 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 3385 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 3161 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 17 % para amostras não filtradas e 22 % para amostras filtradas.

Figura 5.11 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε_{SF}) (Monitoramento Condição 2).

A Figura 5.12 apresenta os valores das eficiências de remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de 3397 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 96 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 27 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 97,2 % para amostras não filtradas e 99,2 % para amostras filtradas. Assim, quanto à remoção de carboidrato, o reator apresentou bom desempenho e rápida estabilização.

Figura 5.12 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 2).

A média do pH afluente foi de 8,1 e do efluente de 4,6. A alcalinidade total afluente teve média de $427 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ sendo consumida durante o ciclo, obtendo-se no efluente uma média de $149 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. A queda do pH e da AT foram consequência do acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $16 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $979 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.2).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.2, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.13, com volume médio de biogás na CNT de $1286 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.13 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 2).

A Figura 5.14 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observam-se traços de metano nesta condição (fração molar de metano de 1,3 %). O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $497 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar de hidrogênio de 39 %.

Figura 5.14 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - \text{CO}_2$), metano ($\circ - \text{CH}_4$) e hidrogênio ($\Delta - \text{H}_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 2).

5.2.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído no volume residual. A Figura 5.15 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluente foi de 4073 mgDQO.L⁻¹ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de 3363 mgDQO.L⁻¹, com desvio padrão de 186 mgDQO.L⁻¹. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 16%. A Figura 5.16 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de 3934 mgCarboidrato.L⁻¹, sendo que o consumo ocorre durante as duas primeiras horas, atingindo uma concentração de 30 mgCarboidrato.L⁻¹ com desvio padrão de 4 mgCarboidrato.L⁻¹, mantendo-se até o final do ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 99%.

Figura 5.15 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 2).

Figura 5.16 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 2).

As Figuras 5.17 e 5.18 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,6, devido ao consumo da alcalinidade presente no afluente. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação foi possível verificar a geração de AVT durante o ciclo, o que resulta na diminuição do pH do efluente, quando comparado ao pH do afluente.

Figura 5.17 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 2).

Figura 5.18 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 2).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.19 verifica-se o predomínio de etanol e ácido acético

Figura 5.19 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; × – ácido propiônico; — – butanol; — – ácido isovalérico (Perfil Condição 2).

A produção volumétrica dos gases produzidos durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.20 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.21.

Figura 5.20 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 2).

Figura 5.21 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) do biogás (Perfil Condição 2).

5.3 CONDIÇÃO 3 (3000 mgDQO/L; MEIO: 33%ARV+67%ARS; t_c: 4h; BATELADA)

Na condição 3 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (33%ARV) e sacarose (67%ARS), com os valores de COVA_{STA} e COVA_{CTA} de 5,6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 3,9 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta etapa teve duração de 23 dias e verificou o comportamento do reator com a introdução de vinhaça na composição do meio.

5.3.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 23 dias e a Tabela 5.3 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.3 – Parâmetros médios monitorados na Condição 3.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3038	± 103 (10)	2532	± 106 (10)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	3108	—	2423	± 66 (10)
ε _{ST}	(%)	—	—	17	± 3 (10)
ε _{SF}	(%)	—	—	20	± 2 (10)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2129	± 448 (9)	86	± 4 (9)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2162	—	63	± 12 (9)
ε _{CT}	(%)	—	—	96,0	± 0,2 (9)
ε _{CF}	(%)	—	—	97,1	± 0,6 (9)
pH	(u)	5,8	± 0,1 (11)	4,4	± 0,1 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	352	± 50 (11)	945	± 35 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	170	± 16 (11)	62	± 31 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	9	± 10 (11)	0	± 0 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	162	± 8 (11)	57	± 32 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1	± 2 (11)	0	± 0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	3069	± 29 (5)	1653	± 92 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	2502	± 76 (5)	1123	± 40 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	89,6	± 23 (5)	88	± 30 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	81,6	± 28 (5)	84	± 30 (5)
M _{SVT}	(g)	—	—	6,7	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	1,9	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	0,008	—
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	361	± 57 (14)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	111	± 18 (14)
COVA _{STA}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,6	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	1,1	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,9	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	3,8	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	3,0	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	0,6	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,1	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	2,0	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	0,03	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	8,3	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	4,5	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	185	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	100	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	1,5	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	2,1	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	7,4	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	2,2	—
V _A	(mL)	1095	± 64 (11)	—	—
V _R	(mL)	3595	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.22 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de

3038 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 2532 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 2423 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 17 % para amostras não filtradas e 20 % para amostras filtradas.

Figura 5.22 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε_{SF}) (Monitoramento Condição 3).

A Figura 5.23 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluenta aplicada ao reator foi de 2129 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 86 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 63 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 96,0 % para amostras não filtradas e 97,1 % para amostras filtradas. Assim, quanto à remoção de carboidrato o reator apresentou bom desempenho e rápida estabilização.

Figura 5.23 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\lozenge$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 3).

A média do pH afluente foi de 5,8 e do efluente de 4,4. A alcalinidade total afluente teve média de $170 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ sendo consumida durante o ciclo, obtendo-se no efluente uma média de $62 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. A queda do pH e da AT foram consequência do acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $352 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento de AVT do efluente para, em média, $945 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$. Observa-se que a introdução de vinhaça no afluente aumentou seu valor de AVT (Dados referentes à Tabela 5.3).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.3, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.24, com volume médio de biogás na CNT de $361 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.24 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 3).

A Figura 5.25 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se a presença de metano nesta condição (fração molar de metano de 4,3 %). O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de 111 NmL, o que corresponde a uma fração molar de hidrogênio de 31 %.

Figura 5.25 – Concentrações de dióxido de carbono (□ – CO_2), metano (○ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 3).

5.3.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído no volume residual. A Figura 5.26 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluente foi de 3108 mgDQO.L⁻¹ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de 2418 mgDQO.L⁻¹, com desvio padrão de 93 mgDQO.L⁻¹. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 20%. A Figura 5.27 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de 2162 mgCarboidrato.L⁻¹, sendo que o consumo ocorre durante a primeira hora, atingindo uma concentração de 64 mgCarboidrato.L⁻¹ com desvio padrão de 2 mgCarboidrato.L⁻¹, mantendo-se até o final do ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 97%.

Figura 5.26 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 3).

Figura 5.27 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 3).

As Figuras 5.28 e 5.29 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permaneceu constante ao longo do ciclo por volta de 4,3, devido ao consumo da alcalinidade presente no afluente. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente é em média de 352 mgHAc.L⁻¹ e o valor de AVT durante todo o ciclo foi de aproximadamente 855 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.28 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 3).

Figura 5.29 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 3).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.30 verifica-se que o método cromatográfico aplicado não detectou a presença de acetona e metanol. Dentre os compostos intermediários detectados, houve o predomínio de ácido acético seguido de etanol.

Figura 5.30 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; × – ácido propiônico; + – butanol; — – ácido isovalérico (Perfil Condição 3).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.31 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.32.

Figura 5.31 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 3).

Figura 5.32 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) do biogás (Perfil Condição 3).

5.4 CONDIÇÃO 4 (3000 mgDQO/L; MEIO: ARM; t_c: 4h; BATELADA)

Na condição 4 o meio de alimentação foi a base de melaço (ARM) com os valores de COVA_{STA} e COVA_{CTA} de 5,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 4,2 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta etapa teve duração de 28 dias e verificou o comportamento do reator utilizando melaço como substrato para posterior estudo da codigestão da vinhaça com melaço. O melaço é um subproduto presente no processo de produção do etanol rico em açúcares (principalmente a sacarose, mas contém outros açúcares, sais e compostos inorgânicos), o que o torna interessante

para a codigestão com a vinhaça. O fato de ser um subproduto da produção de etanol torna mais viável seu uso, se comparado com a sacarose, que é um substrato puro.

5.4.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 28 dias e a Tabela 5.4 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.4 – Parâmetros médios monitorados na Condição 4.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3172	±	137 (12)	2459	±	148 (12)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	3006	±	122 (3)	2399	±	107 (12)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	22	±	5 (12)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	24	±	3 (12)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2423	±	226 (10)	91	±	14 (10)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2053	±	49 (3)	86	±	6 (10)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	96,2	±	0,6 (10)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	96,4	±	0,2 (10)
pH	(u)	7,3	±	0,1 (11)	4,5	±	0,2 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	76	±	21 (11)	718	±	147 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	154	±	31 (11)	60	±	55 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	99	±	23 (11)	0	±	0 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	55	±	9 (11)	60	±	55 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	100	±	23 (11)	0	±	0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	2944	±	132 (4)	1053	±	100 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	2597	±	69 (4)	741	±	73 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	44	±	24 (4)	49	±	16 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	43	±	14 (4)	49	±	14 (4)
M _{SVT}	(g)	—	—	—	3,2	—	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	—	0,9	—	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	—	0,003	—	—
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	293	±	65 (13)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	40	±	16 (13)
COV _{ASTA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	5,5	—	—	—	—	—
COV _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,3	—	—
COV _{ACTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,2	—	—	—	—	—
COV _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	4,0	—	—
COE _{ASTA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	5,9	—	—	—	—	—
COE _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,4	—	—
COE _{ACTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	4,5	—	—	—	—	—
COE _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	4,3	—	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	—	0,01	—	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	3,2	—	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	3,4	—	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	71	—	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	76	—	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,6	—	—	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	0,9	—	—	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	—	2,4	—	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	—	0,9	—	—
V _A	(mL)	987	±	26 (12)	—	—	—
V _R	(mL)	3437	—	—	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.33 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 3172 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 2459 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 2399 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 22 % para amostras não filtradas e 24 % para amostras filtradas.

Figura 5.33 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε_{SF}) (Monitoramento Condição 4).

A Figura 5.34 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 2423 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 91mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 86 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 96,2 % para amostras não filtradas e 96,4 % para amostras filtradas. Assim, quanto à remoção de carboidrato, o reator apresentou bom desempenho e rápida estabilização.

Figura 5.34 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 4).

A média do pH afluente foi de 7,3 e do efluente de 4,5. A alcalinidade total afluente teve média de $154 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ sendo consumida durante o ciclo, obtendo-se no efluente uma média de $60 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. A queda do pH e da AT foram consequência do acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $76 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e foi observado um aumento para uma média de AVT do efluente de $718 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.4).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.4, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.35, com volume médio de biogás na CNTP de $293 \text{ NmLCiclo}^{-1}$.

Figura 5.35 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 4).

A Figura 5.36 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se uma maior presença de metano nesta condição, se comparada com as condições anteriores (fração molar de metano de 14 %). O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $40 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar de hidrogênio de 16 %.

Figura 5.36 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - \text{CO}_2$), metano ($\circ - \text{CH}_4$) e hidrogênio ($\Delta - \text{H}_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 4).

5.4.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído no volume residual. A Figura 5.37 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluente foi de 3339 mgDQO.L⁻¹ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de 2392 mgDQO.L⁻¹, com desvio padrão de 70 mgDQO.L⁻¹. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 28%. A Figura 5.38 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de 2731 mgCarboidrato.L⁻¹, sendo que o consumo ocorre durante a primeira hora, atingindo uma concentração de 85 mgCarboidrato.L⁻¹ com desvio padrão de 3 mgCarboidrato.L⁻¹, mantendo-se até o final do ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 97%.

Figura 5.37 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 4).

Figura 5.38 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 4).

As Figuras 5.39 e 5.40 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,3. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação foi possível verificar a geração de AVT durante o ciclo, o que resultou na diminuição do pH do efluente, quando comparado ao pH do afluente.

Figura 5.39 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 4).

Figura 5.40 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 4).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.41 verifica-se que o método cromatográfico aplicado não detectou a presença de acetona e metanol. Dentre os compostos intermediários detectados, houve o predomínio de ácido acético e butírico.

Figura 5.41 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; × – ácido propiônico; + – butanol; — – ácido isovalérico (Perfil Condição 4).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.42 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.43.

Figura 5.42 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 4).

Figura 5.43 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) do biogás (Perfil Condição 4).

5.5 CONDIÇÃO 5 (4000 mgDQO/L; MEIO: ARM; t_c: 4h; BATELADA)

Na condição 5 o meio de alimentação foi a base de melaço (ARM) com os valores de COV_{ASTA} e COV_{ACTA} de 7,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 5,6 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta etapa teve duração de 26 dias e verificou o comportamento do reator utilizando melaço como

substrato para posterior estudo da codigestão da vinhaça com melação, mas com uma carga orgânica volumétrica aplicada maior que a usada na condição 4.

5.5.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 26 dias e a Tabela 5.5 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.5 – Parâmetros médios monitorados na Condição 5.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	4084	± 141	(11)	3112	± 96	(11)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	4005	± 30	(3)	2962	± 69	(11)
ε _{ST}	(%)	—	—		24	± 2	(11)
ε _{SF}	(%)	—	—		27	± 2	(11)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	3198	± 367	(11)	118	± 8	(11)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2787	± 248	(3)	99	± 4	(11)
ε _{CT}	(%)	—	—		96,3	± 0,2	(11)
ε _{CF}	(%)	—	—		96,9	± 0,1	(11)
pH	(u)	7,1	± 0,2	(10)	4,3	± 0,1	(10)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	85	± 7	(10)	882	± 74	(10)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	168	± 17	(10)	3	± 6	(10)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	102	± 21	(10)	1,2	± 3,6	(10)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	66	± 5	(10)	2	± 5	(10)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	108	± 16	(10)	0	± 0	(10)
ST	(mg.L ⁻¹)	3830	± 99	(4)	1473	± 79	(4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	3306	± 83	(4)	1001	± 107	(4)
SST	(mg.L ⁻¹)	43	± 17	(4)	55	± 26	(4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	32	± 17	(4)	45	± 22	(4)
M _{SVT}	(g)	—	—		3,2	—	
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—		0,9	—	
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—		0,003	—	
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—		445	± 79	(13)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—		103	± 18	(13)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	7,1	—		—	—	
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		2,0	—	
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,6	—		—	—	
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		5,4	—	
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	7,7	—		—	—	
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		2,1	—	
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	6,1	—		—	—	
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		5,9	—	
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—		0,03	—	
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—		7,9	—	
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		8,6	—	
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		178	—	
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		194	—	
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	1,1	—		—	—	
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	1,6	—		—	—	
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—		4,1	—	
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—		1,7	—	
V _A	(mL)	1005	± 37	(10)	—	—	
V _R	(mL)	3465	—		—	—	

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.44 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 4084 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 3112 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 296 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 24 % para amostras não filtradas e 27 % para amostras filtradas.

Figura 5.44 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε_{SF}) (Monitoramento Condição 5).

A Figura 5.45 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 3198 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 118 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 99 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 96,3 % para amostras não filtradas e 96,9 % para amostras filtradas. Assim, quanto à remoção de carboidrato, o reator apresentou bom desempenho e rápida estabilização.

Figura 5.45 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\lozenge$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 5).

A média do pH afluente foi de 7,1 e do efluente de 4,3. A alcalinidade total afluente teve média de $168 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ sendo consumida durante o ciclo, obtendo-se no efluente uma média de $3 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. A queda do pH e da AT foram consequência do acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $85 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $882 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.5).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.5, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.46, com volume médio de biogás na CNT de $445 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.46 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 5).

A Figura 5.47 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se presença de metano nesta condição (fração molar de metano de 12 %). O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $103 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar de hidrogênio de 23 %.

Figura 5.47 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - \text{CO}_2$), metano ($\circ - \text{CH}_4$) e hidrogênio ($\Delta - \text{H}_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 5).

5.5.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído no volume residual. A Figura 5.48 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluente foi de $4067 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de $3146 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, com desvio padrão de 93 mgDQO.L^{-1} . A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 23%. A Figura 5.49 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de $3429 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$, sendo que o consumo ocorre durante a primeira hora, atingindo uma concentração de $95 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$ com desvio padrão de $4 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$, mantendo-se até o final do ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 97%.

Figura 5.48 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 5).

Figura 5.49 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 5).

As Figuras 5.50 e 5.51 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,3, devido ao consumo da alcalinidade presente no afluente. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação foi possível verificar a geração de AVT durante o ciclo, o que resultou na diminuição do pH do efluente, quando comparado ao pH do afluente.

Figura 5.50 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 5).

Figura 5.51 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 5).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.52 verifica-se que o método cromatográfico aplicado não detectou a presença de acetona e metanol. Dentre os compostos intermediários detectados, houve o predomínio de ácido acético.

Figura 5.52 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; × – ácido propiônico; + – butanol; — – ácido isovalérico (Perfil Condição 5).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.53 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.54.

Figura 5.53 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 5).

Figura 5.54 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) do biogás (Perfil Condição 5).

5.6 CONDIÇÃO 6 (3000 mgDQO/L; MEIO: 33%ARV+67%ARM; t_c: 4h; BATELADA)

Na condição 6 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (33%ARV) e melaço (67%ARM), com os valores de COVA_{STA} e COVA_{CTA} de 5,4 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e

2,6 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta etapa teve duração de 22 dias e verificou o comportamento do reator com a codigestão da vinhaça com melaço.

5.6.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 22 dias e a Tabela 5.6 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.6 – Parâmetros médios monitorados na Condição 6.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3075	± 92	(9)	2484	± 116	(9)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	2919	± 80	(3)	2385	± 90	(9)
ε _{ST}	(%)	—	—		19	± 4	(9)
ε _{SF}	(%)	—	—		22	± 3	(9)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1501	± 141	(9)	88	± 5	(9)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1374	± 61	(3)	80	± 3	(9)
ε _{CT}	(%)	—	—		94,1	± 0,4	(9)
ε _{CF}	(%)	—	—		94,7	± 0,2	(9)
pH	(u)	5,6	± 0,2	(8)	4,6	± 0,1	(8)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	421	± 21	(8)	888	± 73	(8)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	181	± 21	(8)	103	± 36	(8)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	± 1	(8)	0	± 0	(8)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	181	± 21	(8)	103	± 36	(8)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	± 0	(8)	0	± 0	(8)
ST	(mg.L ⁻¹)	2861	± 95	(4)	1658	± 54	(4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	2186	± 65	(4)	1003	± 40	(4)
SST	(mg.L ⁻¹)	37	± 4	(4)	43	± 24	(4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	30	± 11	(4)	33	± 10	(4)
M _{SVT}	(g)	—	—		18,8	—	
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—		5,4	—	
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—		0,02	—	
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—		198	± 29	(10)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—		22	± 3	(10)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	5,4	—		—	—	
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		1,2	—	
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,6	—		—	—	
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		2,5	—	
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,0	—		—	—	
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		0,2	—	
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,5	—		—	—	
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		0,5	—	
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—		0,01	—	
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—		1,7	—	
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		0,3	—	
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		37	—	
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—		7	—	
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,3	—		—	—	
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	0,7	—		—	—	
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—		1,4	—	
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—		0,7	—	
V _A	(mL)	1008	± 44	(10)	—	—	
V _R	(mL)	3458	—		—	—	

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.55 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de 3075 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 2484 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 2385 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 19 % para amostras não filtradas e 22 % para amostras filtradas.

Figura 5.55 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 6).

A Figura 5.56 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de 1501 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 88 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 80 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 94,1 % para amostras não filtradas e 94,7 % para amostras filtradas. Assim, quanto à remoção de carboidrato, o reator apresentou bom desempenho e rápida estabilização.

Figura 5.56 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\lozenge$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 6).

A média do pH afluente foi de 5,6 e do efluente de 4,6. A alcalinidade total afluente teve média de $181 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ sendo consumida durante o ciclo, obtendo-se no efluente uma média de $103 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. A queda do pH e da AT foram consequência do acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $421 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $888 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.6).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.6, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.57, com volume médio de biogás na CNTP de $198 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.57 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 6).

A Figura 5.58 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se presença de metano nesta condição (fração molar de metano de 11 %). O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de 32 NmL.Ciclo⁻¹, o que corresponde a uma fração molar de hidrogênio de 16 %.

Figura 5.58 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - CO_2$), metano ($\circ - CH_4$) e hidrogênio ($\Delta - H_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 6).

5.6.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluyente foi diluído no volume residual. A Figura 5.59 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluyente foi de $3084 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de $2317 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, com desvio padrão de 87 mgDQO.L^{-1} . A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 20%. A Figura 5.60 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluyente foi de $1585 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$, sendo que o consumo ocorre durante os primeiros 30 minutos de ciclo, atingindo uma concentração de $82 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$ com desvio padrão de $3 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$, mantendo-se até o final do ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 95%.

Figura 5.59 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 6).

Figura 5.60 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 6).

As Figuras 5.61 e 5.62 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,6. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente foi de 411 mgHAc.L⁻¹ e durante todo o ciclo foi obtido um valor médio de AVT de 840 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.61 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 6).

Figura 5.62 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 6).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.63 verifica-se que o método cromatográfico aplicado não detectou a presença de acetona e metanol. Dentre os compostos intermediários detectados, houve o predomínio de ácido acético.

Figura 5.63 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; × – ácido propiônico; —|— butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 6).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.64 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.65.

Figura 5.64 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 6).

Figura 5.65 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) do biogás (Perfil Condição 6).

5.7 CONDIÇÃO 7 (3000 mgDQO/L; MEIO: 33%ARV+67%ARM; t_c: 3h; BATELADA)

Na condição 7 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (33%ARV) e melaço (67%ARM), com os valores de COV_ASTA e COV_ACTA de 7,3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 3,4 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta etapa teve duração de 25 dias e verificou o comportamento do reator com a codigestão da vinhaça com melaço com um tempo de ciclo

menor que o usado na condição 6 (tempo de ciclo condição 6: 4 horas; condição 7: 3 horas), e por consequência uma carga orgânica volumétrica aplicada maior.

5.7.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 25 dias e a Tabela 5.7 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.7 – Parâmetros médios monitorados na Condição 7.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3124	±	194 (8)	2515	±	121 (8)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	2985	±	123 (3)	2477	±	120 (8)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	19	±	4 (8)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	21	±	4 (8)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1433	±	104 (8)	114	±	26 (8)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1338	±	35 (3)	93	±	15 (8)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	92	±	2 (8)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	94	±	1 (8)
pH	(u)	5,3	±	0,3 (8)	4,5	±	0,1 (8)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	413	±	17 (8)	816	±	32 (8)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	151	±	24 (8)	67	±	32 (8)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2	±	6 (8)	0	±	0 (8)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	149	±	19 (8)	67	±	32 (8)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0 (8)	0	±	0 (8)
ST	(mg.L ⁻¹)	2718	±	79 (4)	1561	±	218 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	2196	±	90 (4)	1041	±	222 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	42	±	15 (4)	39	±	7 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	37	±	8 (4)	36	±	5 (4)
M _{SVT}	(g)	—	—	—	9,6	—	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	—	2,8	—	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	—	0,01	—	—
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	233	±	36 (11)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	36	±	6 (11)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	7,3	—	—	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,5	—	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,4	—	—	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	3,1	—	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,6	—	—	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,5	—	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,2	—	—	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,1	—	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	—	0,01	—	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	3,8	—	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,4	—	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	63	—	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	23	—	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,5	—	—	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	1,2	—	—	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	—	2,5	—	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	—	1,3	—	—
V _A	(mL)	1009	±	47 (9)	—	—	—
V _R	(mL)	3449	—	—	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.66 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de $3124 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de $2515 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e para o efluente filtrado de $2477 \text{ mgDQO.L}^{-1}$. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 19 % para amostras não filtradas e 21 % para amostras filtradas.

Figura 5.66 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 7).

A Figura 5.67 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de $1433 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de $114 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$ e para o efluente filtrado de $93 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 92 % para amostras não filtradas e 94 % para amostras filtradas. Assim, quanto à remoção de carboidrato, o reator apresentou bom desempenho e rápida estabilização.

Figura 5.67 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 7).

A média do pH afluente foi de 5,3 e do efluente de 4,5. A alcalinidade total afluente teve média de $151 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ sendo consumida durante o ciclo, obtendo-se no efluente uma média de $67 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. A queda do pH e da AT foram consequência do acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $413 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $816 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.7).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.7, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.68, com volume médio de biogás na CNT de $233 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.68 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 7).

A Figura 5.69 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se presença de metano nesta condição (fração molar de metano de 14 %). O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $35 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar de hidrogênio de 15 %.

Figura 5.69 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - \text{CO}_2$), metano ($\circ - \text{CH}_4$) e hidrogênio ($\Delta - \text{H}_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 7).

5.7.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluyente foi diluído no volume residual. A Figura 5.70 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluyente foi de 3001 mgDQO.L⁻¹ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de 2426 mgDQO.L⁻¹, com desvio padrão de 71 mgDQO.L⁻¹. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 16%. A Figura 5.71 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluyente foi de 1340 mgCarboidrato.L⁻¹, sendo que o consumo ocorre durante os primeiros 30 minutos de ciclo, atingindo uma concentração de 83 mgCarboidrato.L⁻¹ com desvio padrão de 2 mgCarboidrato.L⁻¹, mantendo-se até o final do ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 94%.

Figura 5.70 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 7).

Figura 5.71 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 7).

As Figuras 5.72 e 5.73 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,4, devido ao consumo da alcalinidade presente no afluente. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente foi de 413 mgHAc.L⁻¹ e durante todo o ciclo foi obtido um valor médio de AVT de 868 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.72 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 7).

Figura 5.73 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 7).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.74 verifica-se que o método cromatográfico aplicado não detectou a presença de acetona e metanol. Dentre os compostos intermediários detectados, houve o predomínio de ácido acético.

Figura 5.74 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; × – ácido propiônico; + – butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 7).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.75 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.76.

Figura 5.75 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 7).

Figura 5.76 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) do biogás (Perfil Condição 7)

5.8 CONDIÇÃO 8 (3000 mgDQO/L; MEIO: 67%ARV+33%ARM; t_c: 3h; BATELADA)

Na condição 8 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (67%ARV) e melaço (33%ARM), com os valores de COVA_{STA} e COVA_{CTA} de 7,2 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 1,7 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta condição teve duração de 15 dias e operou como a condição 7, mas com uma porcentagem de vinhaça maior no afluente.

5.8.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 15 dias e a Tabela 5.8 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.8 – Parâmetros médios monitorados na Condição 8.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3142	±	98 (10)	2701	±	105 (10)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	3153	±	149 (3)	2607	±	106 (10)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	14	±	3 (10)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	17	±	3 (10)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	721	±	73 (9)	107	±	18 (9)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	670	±	50 (3)	92	±	8 (9)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	85	±	3 (9)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	87	±	1 (9)
pH	(u)	4,9	±	0,1 (10)	4,7	±	0,1 (10)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	801	±	24 (10)	1260	±	101 (10)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	192	±	23 (10)	188	±	55 (10)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0 (10)	0	±	0 (10)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	192	±	23 (10)	188	±	55 (10)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0 (10)	0	±	0 (10)
ST	(mg.L ⁻¹)	2605	±	86 (4)	2184	±	232 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	1724	±	75 (4)	1324	±	204 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	46	±	21 (4)	103	±	115 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	39	±	16 (4)	90	±	103 (4)
M _{SVT}	(g)	—	—	—	15,8	—	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	—	4,5	—	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	—	0,02	—	—
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	130	±	9 (9)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	11	±	1 (9)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	7,2	—	—	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,2	—	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,7	—	—	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,5	—	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,6	—	—	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,3	—	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4	—	—	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,3	—	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	—	0,004	—	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	1,1	—	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,2	—	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	19	—	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	4	—	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,2	—	—	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	0,7	—	—	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	—	0,9	—	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	—	0,8	—	—
V _A	(mL)	1001	±	14 (11)	—	—	—
V _R	(mL)	3476	—	—	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.77 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de

3142 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 2607 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 2701 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 14 % para amostras não filtradas e 17 % para amostras filtradas.

Figura 5.77 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε_{SF}) (Monitoramento Condição 8).

A Figura 5.78 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 764 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 107 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 92 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 86 % para amostras não filtradas e 88 % para amostras filtradas. Assim, quanto à remoção de carboidrato o reator apresentou bom desempenho.

Figura 5.78 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\lozenge$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 8).

A média do pH afluente foi de 4,9 e do efluente de 4,7. A alcalinidade total afluente teve média de $192 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ sendo praticamente mantida durante o ciclo, obtendo-se no efluente uma média de $188 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Houve acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $801 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $1260 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$. O valor de AVT afluente teve aumento em relação as condições anteriores pela maior porcentagem de vinhaça no afluente (Dados referentes à Tabela 5.8).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.8, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.79, com volume médio de biogás na CNTP de $130 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.79 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 8).

A Figura 5.80 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se que a concentração de metano nesta condição foi maior que a concentração de hidrogênio (fração molar de metano de 23 %). O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $11 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar de hidrogênio de 9 %.

Figura 5.80 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - \text{CO}_2$), metano ($\circ - \text{CH}_4$) e hidrogênio ($\Delta - \text{H}_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 8).

5.8.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído no volume residual. A Figura 5.81 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluente foi de $3320 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de $2674 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, com desvio padrão de 95 mgDQO.L^{-1} . A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 18%. A Figura 5.82 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de $673 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$, sendo que o consumo ocorre durante os primeiros 30 minutos de ciclo, atingindo uma concentração de $80 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$ com desvio padrão de $4 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$, mantendo-se até o final do ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 89%.

Figura 5.81 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 8).

Figura 5.82 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 8).

As Figuras 5.83 e 5.84 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permaneceu constante ao longo do ciclo por volta de 4,6. A alcalinidade total teve valor médio de $148 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ a partir dos primeiros 30 minutos de ciclo, sendo que alcalinidade total do afluente foi de, aproximadamente, $166 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente foi de $777 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e durante todo o ciclo foi obtido um valor médio de AVT de $1176 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$.

Figura 5.83 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 8).

Figura 5.84 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 8).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.85 verifica-se que o método cromatográfico aplicado não detectou a presença de acetona e metanol. Dentre os compostos intermediários detectados, houve o predomínio dos ácidos acético e propiônico.

Figura 5.85 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; × – ácido propiônico; —|— butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 8).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.86 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.87.

Figura 5.86 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 8).

Figura 5.87 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) do biogás (Perfil Condição 8).

5.9 CONDIÇÃO 9 (3000 mgDQO/L; MEIO: 67%ARV+33%ARM; t_c : 3h; sem suplementação de sulfatos ferroso e de níquel; BATELADA)

Na condição 9 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (67%ARV) e melaço (33%ARM), com os valores de $COVA_{STA}$ e $COVA_{CTA}$ de $7,4 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e $1,9 \text{ gCarboidrato.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, respectivamente. Esta condição teve duração de 29 dias e foi operada da mesma maneira que a condição 8, a única diferença foi a não suplementação de sulfatos ferroso e de níquel no afluente (foram retirados os sulfatos ferroso e de níquel da solução de sais adicionada).

5.9.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 29 dias e a Tabela 5.9 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados, no período estável de operação.

Tabela 5.9 – Parâmetros médios monitorados na Condição 9.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3220	±	141 (12)	2826	±	134 (12)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	3152	±	118 (3)	2721	±	82 (12)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	12	±	4 (12)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	16	±	3 (12)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	808	±	102 (12)	57	±	14 (12)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	730	±	19 (3)	44	±	12 (12)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	93	±	2 (12)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	95	±	1 (12)
pH	(u)	7,3	±	0,1 (12)	4,7	±	0,3 (12)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	100	±	47 (12)	488	±	121 (12)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	157	±	18 (12)	88	±	28 (12)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	102	±	15 (12)	0	±	0 (12)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	55	±	5 (12)	88	±	28 (12)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	86	±	25 (12)	0	±	0 (12)
ST	(mg.L ⁻¹)	1560	±	67 (5)	1157	±	304 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	1169	±	107 (5)	825	±	268 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	35	±	36 (5)	56	±	26 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	30	±	32 (5)	48	±	22 (5)
M _{SVT}	(g)	—	—	—	5,6	—	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	—	1,6	—	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	—	0,006	—	—
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	144	±	31 (13)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	9	±	2 (13)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	7,4	—	—	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,1	—	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,9	—	—	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,8	—	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	4,6	—	—	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,7	—	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,2	—	—	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,1	—	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	—	0,003	—	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	0,8	—	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,5	—	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	15	—	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	9	—	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,1	—	—	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	0,5	—	—	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	—	0,7	—	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	—	0,5	—	—
V _A	(mL)	999	±	41 (12)	—	—	—
V _R	(mL)	3479	—	—	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.88 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 3220 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 2826 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 2721 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 12 % para amostras não filtradas e 16 % para amostras filtradas.

Figura 5.88 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 9).

A Figura 5.89 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de $808 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de $57 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$ e para o efluente filtrado de $44 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 93 % para amostras não filtradas e 95 % para amostras filtradas.

Figura 5.89 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 9).

A média do pH afluente foi de 7,3 e do efluente de 4,7. A alcalinidade total afluente teve média de $157 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, sendo consumida atingindo-se um efluente com valor de alcalinidade total média de $88 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Houve acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $100 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $488 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.9).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.9, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.90, com volume médio de biogás na CNTP de $144 \text{ NmL}.\text{Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.90 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 9).

A Figura 5.91 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se presença de metano nesta condição (fração molar média de metano de 13 %). O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $20 \text{ NmL}.\text{Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar média de hidrogênio de 14 %.

Figura 5.91 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 9).

5.9.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído no volume residual. A Figura 5.92 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluente foi de 3123 mgDQO.L⁻¹ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de 2737 mgDQO.L⁻¹, com desvio padrão de 62 mgDQO.L⁻¹. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 11%. A Figura 5.93 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de 761 mgCarboidrato.L⁻¹, sendo que o consumo ocorre durante os primeiros 30 minutos de ciclo, atingindo uma concentração de 41 mgCarboidrato.L⁻¹ com desvio padrão de 2 mgCarboidrato.L⁻¹, mantendo-se até o final do ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 95%.

Figura 5.92 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 9).

Figura 5.93 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 9).

As Figuras 5.94 e 5.95 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permaneceu constante ao longo do ciclo por volta de 4,5, devido ao consumo da alcalinidade presente no afluente. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente foi de 86 mgHAc.L^{-1} e durante todo o ciclo foi obtido um valor médio de AVT de 457 mgHAc.L^{-1} .

Figura 5.94 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 9).

Figura 5.95 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 9).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo, apresentados na Figura 5.96, é possível notar a predominância do ácido acético e etanol. Porém, a concentração de etanol diminui ao longo do ciclo e a do ácido acético aumenta (não foi detectada presença de acetona e metanol).

Figura 5.96 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; × – ácido propiônico; + – butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 9).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.97 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.98.

Figura 5.97 – Volume na CNTP de dióxido de carbono (□ – CO₂), metano (○ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 9).

Figura 5.98 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano (Δ – CH₄) e hidrogênio ($\circ$ – H₂) do biogás (Perfil Condição 9).

5.10 CONDIÇÃO 10 (6000 mgDQO/L; MEIO: 67%ARV+33%ARM; t_c: 3h; sem suplementação de sulfatos ferroso e de níquel; BATELADA)

Na condição 10 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (67%ARV) e melaço (33%ARM), com os valores de COVA_{STA} e COVA_{CTA} de 14,3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 4,7 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta condição foi operada da mesma maneira que a condição 9, a única diferença foi o aumento da concentração de matéria orgânica no afluente.

5.10.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 21 dias e a Tabela 5.10 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.10 – Parâmetros médios monitorados na Condição 10.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	6091	±	511 (12)	5139	±	310 (12)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	5609	±	327 (3)	5020	±	246 (12)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	16	±	5 (12)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	18	±	4 (12)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2022	±	215 (11)	205	±	22 (11)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1869	±	104 (3)	174	±	12 (11)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	90	±	1 (11)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	91	±	1 (11)
pH	(u)	6,1	±	0,3 (9)	5,0	±	0,2 (9)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	948	±	233 (9)	1974	±	163 (9)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	396	±	66 (9)	467	±	85 (9)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	61	±	34 (9)	0	±	0 (9)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	335	±	88 (9)	467	±	85 (9)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0 (9)	0	±	0 (9)
ST	(mg.L ⁻¹)	6262	±	1175 (4)	3828	±	91 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	4200	±	406 (4)	2121	±	78 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	119	±	92 (4)	121	±	23 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	103	±	87 (4)	107	±	31 (4)
M _{SVT}	(g)	—	—	—	21,8	—	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	—	6,5	—	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	—	0,03	—	—
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	240	±	21 (12)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	17	±	1 (12)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	14,3	—	—	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	2,5	—	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,7	—	—	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	4,3	—	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,2	—	—	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,4	—	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,7	—	—	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,7	—	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	—	0,006	—	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	1,7	—	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,3	—	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	31	—	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	5	—	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,1	—	—	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	0,4	—	—	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	—	0,7	—	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	—	0,4	—	—
V _A	(mL)	975	±	30 (11)	—	—	—
V _R	(mL)	3325	—	—	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.99 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 6091 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 5139 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 5020 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 16 % para amostras não filtradas e 18% para amostras filtradas.

Figura 5.99 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 10).

A Figura 5.100 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 2022 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 205 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 174 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 90 % para amostras não filtradas e 91 % para amostras filtradas.

Figura 5.100 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 10).

A média do pH afluente foi de 6,1 e do efluente de 5,0. A alcalinidade total afluente teve média de $396 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ com desvio padrão de $66 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ e o valor de alcalinidade total média do efluente foi de $467 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ com desvio padrão de $85 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, assim pode-se dizer que o valor da alcalinidade total foi mantido (considerando os desvio padrão obtido). Houve acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $948 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $1974 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.10).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.10, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.101, com volume médio de biogás na CNTP de $240 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.101 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 10).

A Figura 5.102 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se presença de metano nesta condição (fração molar média de metano de 1,2 %). O volume

médio de hidrogênio na CNTP foi de $20,4 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar média de hidrogênio de 8,5 %.

Figura 5.102 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 10).

5.10.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído no volume residual. A Figura 5.103 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluente foi de $6316 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de $5069 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, com desvio padrão de 136 mgDQO.L^{-1} . A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 20%. A Figura 5.104 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de $1936 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$, sendo que o maior consumo ocorre durante os primeiros 30 minutos de ciclo, atingindo uma concentração de $194 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$ com desvio padrão de $15 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$, mantendo-se até o final do ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 91%.

Figura 5.103 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 10).

Figura 5.104 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 10).

As Figuras 5.105 e 5.106 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permaneceu constante ao longo do ciclo por volta de 5,2. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente foi de 1408 mgHAc.L⁻¹ e durante todo o ciclo foi obtido um valor médio de AVT de 2215 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.105 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 10).

Figura 5.106 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 10).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.107 verifica-se que o método cromatográfico aplicado não detectou a presença de acetona e metanol. Dentre os compostos intermediários detectados, houve o predomínio dos ácidos acético e propiônico.

Figura 5.107 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; –x– ácido propiônico; –|– butanol; – — – ácido isovalérico (Perfil Condição 10).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.108 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.109.

Figura 5.108 – Volume na CNTP de dióxido de carbono (□ – CO₂), metano (○ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 10)

Figura 5.109 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano (Δ – CH₄) e hidrogênio ($\circ$ – H₂) do biogás (Perfil Condição 10).

5.11 CONDIÇÃO 11 (6000 mgDQO/L; MEIO: 67%ARV+33%ARM; t_c : 3h; sem suplementação de sulfatos ferroso e de níquel; BATELADA ALIMENTADA)

Na condição 11 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (67%ARV) e melaço (33%ARM), com os valores de COVA_{STA} e COVA_{CTA} de 14 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 4,9 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta condição teve duração de 21 dias e foi operada da mesma maneira que a condição 10, a única diferença foi a estratégia de alimentação utilizada: batelada alimentada.

5.11.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 21 dias e a Tabela 5.11 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.11 – Parâmetros médios monitorados na Condição 11.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	6059	±	489 (12)	4877	±	251 (12)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	6122	±	186 (3)	4616	±	358 (12)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	20	±	4 (12)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	24	±	6 (12)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2110	±	206 (12)	233	±	29 (12)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2019	±	38 (3)	175	±	26 (12)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	89	±	1 (12)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	92	±	1 (12)
pH	(u)	6,0	±	0,4 (11)	5,0	±	0,2 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	957	±	210 (11)	1863	±	172 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	391	±	103 (11)	482	±	146 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	51	±	48 (11)	0	±	0 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	341	±	94 (11)	482	±	146 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0 (11)	0	±	0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	6851	±	555 (5)	4114	±	385 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	4867	±	315 (5)	2391	±	228 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	197	±	104 (5)	178	±	37 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	185	±	102 (5)	162	±	27 (5)
M _{SVT}	(g)	—	—	—	13,7	—	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	—	4,0	—	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	—	0,01	—	—
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	341	±	88 (13)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	16	±	4 (13)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	14,0	—	—	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	3,3	—	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,9	—	—	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	4,5	—	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	3,5	—	—	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,8	—	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,2	—	—	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,1	—	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	—	0,005	—	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	1,5	—	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,4	—	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	28	—	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	7	—	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,1	—	—	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	0,3	—	—	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	—	0,5	—	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	—	0,4	—	—
V _A	(mL)	986	±	43 (10)	—	—	—
V _R	(mL)	3419	—	—	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.110 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 6059 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 4877 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 4616 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 20 % para amostras não filtradas e 24% para amostras filtradas.

Figura 5.110 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 11).

A Figura 5.111 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de 2101 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 233 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 175 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 89 % para amostras não filtradas e 92 % para amostras filtradas.

Figura 5.111 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 11).

A média do pH afluente foi de 6,0 e do efluente de 5,0. A alcalinidade total afluente teve média de $391 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, e o valor de alcalinidade total efluente teve um pequeno aumento para um valor de $482 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Houve acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $957 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $1863 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.11).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.11, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.112, com volume médio de biogás na CNTP de $341 \text{ NmL}.\text{Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.112 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 11).

A Figura 5.113 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se que nesta condição não houve presença de metano. O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $16 \text{ NmL}.\text{Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar média de hidrogênio de 5 %.

Figura 5.113 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 11).

5.11.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que o tempo de alimentação foi de 90 minutos. A Figura 5.114 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluente foi de 6017 mgDQO.L⁻¹ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de 5132 mgDQO.L⁻¹, com desvio padrão de 115 mgDQO.L⁻¹. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 18%. A Figura 5.115 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de 2090 mgCarboidrato.L⁻¹, sendo que durante o ciclo a concentração de carboidratos foi em torno de 176 mgCarboidrato.L⁻¹, acontece uma pequena variação por conta da alimentação durante os primeiros 90 min (operação em batelada alimenta). A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 92%.

Figura 5.114 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 11).

Figura 5.115 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 11)

As Figuras 5.116 e 5.117 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permaneceu constante ao longo do ciclo por volta de 4,9. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente foi de 861 mgHAc.L⁻¹ e durante todo o ciclo foi obtido um valor médio de AVT de 1979 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.116 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 11).

Figura 5.117 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 11).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.118 verifica-se que o método cromatográfico aplicado não detectou a presença de acetona e metanol. Dentre os compostos intermediários detectados, houve o predomínio dos ácidos acético e propiônico.

Figura 5.118 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; –x– ácido propiônico; –|– butanol; – — – ácido isovalérico (Perfil Condição 11).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.119 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.120.

Figura 5.119 – Volume na CNTP de dióxido de carbono (□ – CO₂), metano (○ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 11)

Figura 5.120 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano (Δ – CH₄) e hidrogênio ($\circ$ – H₂) do biogás (Perfil Condição 11).

5.12 CONDIÇÃO 12 (9000 mgDQO/L; MEIO: 67%ARV+33%ARM; t_c : 3h; sem suplementação de sulfatos ferroso e de níquel; BATELADA ALIMENTADA)

Na condição 12 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (67%ARV) e melaço (33%ARM), com os valores de COV_{ASTA} e COV_{ACTA} de 21,6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 7,6 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta condição teve duração de 18 dias e foi operada da mesma maneira que a condição 11, a única diferença foi o aumento da concentração de matéria orgânica no afluente.

5.12.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 18 dias e a Tabela 5.12 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.12 – Parâmetros médios monitorados na Condição 12.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	9204	±	826 (10)	8238	±	226 (10)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	9408	±	503 (3)	7907	±	446 (10)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	10	±	2 (10)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	14	±	5 (10)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	3256	±	315 (10)	522	±	104 (10)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	3166	±	345 (3)	442	±	108 (10)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	84	±	3 (10)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	86	±	3 (10)
pH	(u)	5,1	±	0,3 (10)	4,7	±	0,1 (10)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	1212	±	271 (10)	2405	±	216 (10)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	297	±	28 (10)	427	±	58 (10)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1	±	4 (10)	0	±	0 (10)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	296	±	28 (10)	427	±	58 (10)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0 (10)	0	±	0 (10)
ST	(mg.L ⁻¹)	8059	±	1640 (4)	5444	±	491 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	5898	±	1088 (4)	3163	±	435 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	198	±	168 (4)	362	±	104 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	162	±	139 (4)	323	±	90 (4)
M _{SVT}	(g)	—	—	—	19,0	—	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	—	5,7	—	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	—	0,02	—	—
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	526	±	86 (11)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	77	±	13 (11)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	21,6	—	—	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	3,0	—	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,6	—	—	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	6,6	—	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	3,8	—	—	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,5	—	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,3	—	—	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,2	—	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	—	0,03	—	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	7,6	—	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,3	—	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	140	—	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	24	—	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,4	—	—	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	1,0	—	—	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	—	2,5	—	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	—	1,2	—	—
V _A	(mL)	976	±	66 (11)	—	—	—
V _R	(mL)	3326	—	—	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.121 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 9204 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de

8238 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 7907 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 10 % para amostras não filtradas e 14% para amostras filtradas.

Figura 5.121 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε_{SF}) (Monitoramento Condição 12).

A Figura 5.122 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 3256 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 522 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 442 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 84 % para amostras não filtradas e 86 % para amostras filtradas.

Figura 5.122 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 12).

A média do pH afluente foi de 5,1 e do efluente de 4,7. A alcalinidade total afluente teve média de $297 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, e o valor de alcalinidade total efluente aumentou para um valor de $427 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Houve acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $1212 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $2405 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.12).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.12, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.123, com volume médio de biogás na CNTTP de $526 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.123 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 12).

A Figura 5.124 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se que nesta condição não houve presença de metano. O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $77 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar média de hidrogênio de 15%.

Figura 5.124 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - \text{CO}_2$), metano ($\circ - \text{CH}_4$) e hidrogênio ($\Delta - \text{H}_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 12).

5.12.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É

importante destacar que o tempo de alimentação foi de 90 minutos. A Figura 5.125 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluente foi de 9178 mgDQO.L⁻¹ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de 8785 mgDQO.L⁻¹, com desvio padrão de 252 mgDQO.L⁻¹. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 5%. A Figura 5.126 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de 3016 mgCarboidrato.L⁻¹, sendo que durante o ciclo a concentração de carboidratos foi em torno de 455 mgCarboidrato.L⁻¹, acontece uma pequena variação por conta da alimentação durante os primeiros 90 min (operação em batelada alimenta). A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 85%.

Figura 5.125 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 12).

Figura 5.126 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 12)

As Figuras 5.127 e 5.128 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,7. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente foi de 963mgHAc.L⁻¹ e durante todo o ciclo foi obtido um valor médio de AVT de 2753mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.127 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 12).

Figura 5.128 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 12).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.129 verifica-se que o método cromatográfico aplicado não detectou a presença de acetona e metanol. Dentre os compostos intermediários detectados, houve o predomínio do ácido acético.

Figura 5.129 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; △ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; × – ácido propiônico; + – butanol; — – ácido isovalérico (Perfil Condição 12).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.130 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.131.

Figura 5.130 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 12)

Figura 5.131 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano (Δ – CH₄) e hidrogênio ($\circ$ – H₂) do biogás (Perfil Condição 12).

5.13 CONDIÇÃO 13 (3000 mgDQO/L; MEIO: 67% ARV+33% ARM; t_c: 3h; sem suplementação de micronutrientes, BATELADA)

Na condição 13 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (67% ARV) e melaço (33% ARM), com os valores de COVA_{STA} e COVA_{CTA} de 7,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 2,6 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta condição teve duração de 17 dias e foi operada

da mesma maneira que a condição 9, a única diferença a retirada completa da solução de sais da composição do afluente, ou seja, não foi realizada suplementação de micronutrientes..

5.13.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 17 dias e a Tabela 5.13 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.13 – Parâmetros médios monitorados na Condição 13.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3238	±	276 (12)	2826	±	194 (12)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	3140	±	154 (3)	2715	±	162 (12)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	13	±	6 (12)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	16	±	5 (12)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1129	±	131 (12)	158	±	43 (12)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1118	±	69 (3)	142	±	39 (12)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	86	±	4 (12)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	87	±	3 (12)
pH	(u)	5,6	±	0,2 (11)	4,8	±	0,1 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	522	±	96 (11)	1125	±	112 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	176	±	11 (11)	218	±	22 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	3	±	6 (11)	0	±	0 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	173	±	12 (11)	218	±	22 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0 (11)	0	±	0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	3572	±	508 (5)	2669	±	805 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	2590	±	318 (5)	1694	±	625 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	136	±	79 (5)	113	±	63 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	110	±	60 (5)	93	±	54 (5)
M _{SVT}	(g)	—	—	—	12,0	—	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	—	3,5	—	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	—	0,01	—	—
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	141	±	42 (11)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	21	±	6 (11)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	7,5	—	—	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,2	—	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,6	—	—	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	2,3	—	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,2	—	—	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,4	—	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,8	—	—	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,7	—	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	—	0,007	—	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	1,9	—	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,6	—	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	35	—	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	10	—	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,3	—	—	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	0,7	—	—	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	—	1,6	—	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	—	0,8	—	—
V _A	(mL)	1014	±	55 (12)	—	—	—
V _R	(mL)	3484	—	—	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.132Figura 5.121 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de 3238 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 2826 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 2715 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 13 % para amostras não filtradas e 16% para amostras filtradas.

Figura 5.132 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε_{SF}) (Monitoramento Condição 13).

A Figura 5.133 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de 1129 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 158 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 142 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 86 % para amostras não filtradas e 87% para amostras filtradas.

Figura 5.133 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 13).

A média do pH afluente foi de 5,6 e do efluente de 4,8. A alcalinidade total afluente teve média de $176 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, e o valor de alcalinidade total efluente aumentou para um valor de $218 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Houve acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $522 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $1125 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.13).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.13, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.134, com volume médio de biogás na CNTTP de $141 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.134 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 13).

A Figura 5.135 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se que nesta condição não houve presença de metano. O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $21 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar média de hidrogênio de 15%.

Figura 5.135 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - \text{CO}_2$), metano ($\circ - \text{CH}_4$) e hidrogênio ($\Delta - \text{H}_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 13).

5.13.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído no volume residual. A Figura 5.136 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluente foi de $3174 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de $2507 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, com desvio padrão de 79 mgDQO.L^{-1} . A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 21%. A Figura 5.137 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de $1228 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$, sendo que o maior consumo ocorreu durante os primeiros 30 minutos de ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 92%.

Figura 5.136 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 13).

Figura 5.137 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 13)

As Figuras 5.138 e 5.139 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permaneceu constante ao longo do ciclo por volta de 4,7. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente foi de 434 mgHAc.L^{-1} e durante todo o ciclo foi obtido um valor médio de AVT de 1102 mgHAc.L^{-1} .

Figura 5.138 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 13).

Figura 5.139 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 13).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.140, notou-se predominância do ácido acético e sua geração durante o ciclo (não foi detectada presença de acetona e metanol).

Figura 5.140 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; △ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; × – ácido propiônico; + – butanol; — – ácido isovalérico (Perfil Condição 13).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.141 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.142.

Figura 5.141 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 13)

Figura 5.142 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano (Δ – CH₄) e hidrogênio ($\circ$ – H₂) do biogás (Perfil Condição 13).

5.14 CONDIÇÃO 14 (3000 mgDQO/L; MEIO: 67% ARV+33% ARM; t_C: 3h; sem pré-tratamento do inóculo, BATELADA)

Na condição 14 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (67%ARV) e melaço (33%ARM), com os valores de COVA_{STA} e COVA_{CTA} de 7,8 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 2,9 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta condição teve duração de 17 dias e foi operada

da mesma maneira que a condição 13, a única diferença foi que nesta condição não foi realizado o pré-tratamento térmico do inóculo.

5.14.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 17 dias e a apresenta os Tabela 5.14 valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.14 – Parâmetros médios monitorados na Condição 14.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3313	±	441 (11)	2639	±	303 (11)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	2735	±	123 (3)	2556	±	297 (11)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	20	±	9 (11)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	23	±	9 (11)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1237	±	153 (10)	165	±	49 (10)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1165	±	76 (3)	152	±	43 (10)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	87	±	4 (10)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	88	±	4 (10)
pH	(u)	5,8	±	0,5 (10)	4,9	±	0,2 (10)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	462	±	69 (10)	1043	±	91 (10)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	177	±	23 (10)	247	±	64 (10)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	23	±	26 (10)	0	±	0 (10)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	154	±	14 (10)	247	±	64 (10)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0 (10)	0	±	0 (10)
ST	(mg.L ⁻¹)	3128	±	427 (5)	2181	±	239 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	2263	±	335 (5)	1358	±	193 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	83	±	32 (5)	76	±	47 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	70	±	30 (5)	72	±	43 (5)
M _{SVT}	(g)	—	—	—	9,8	—	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	—	2,8	—	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	—	0,01	—	—
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	134	±	55 (10)
V _{H2}	(NmLCiclo ⁻¹)	—	—	—	13	±	5 (10)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	7,8	—	—	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,8	—	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,9	—	—	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	2,5	—	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,8	—	—	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,6	—	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,0	—	—	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,9	—	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	—	0,004	—	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	1,22	—	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,43	—	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	22	—	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	8	—	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,2	—	—	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	0,4	—	—	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	—	0,7	—	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	—	0,5	—	—
V _A	(mL)	1022	±	32 (12)	—	—	—
V _R	(mL)	3492	—	—	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.143 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de 3313 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 2639 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 2556 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 20 % para amostras não filtradas e 23% para amostras filtradas.

Figura 5.143 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε_{SF}) (Monitoramento Condição 14).

A Figura 5.144 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de 1237 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 165 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 152 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 87 % para amostras não filtradas e 88% para amostras filtradas.

Figura 5.144 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 14).

A média do pH afluente foi de 5,8 e do efluente de 4,9. A alcalinidade total afluente teve média de $177 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, e o valor de alcalinidade total efluente aumentou para um valor de $247 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Houve acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $462 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $1043 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.14).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.14, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.145, com volume médio de biogás na CNTTP de $134 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.145 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 14).

A Figura 5.146 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se que nesta condição não houve presença de metano. O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $13 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar média de hidrogênio de 10%.

Figura 5.146 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - \text{CO}_2$), metano ($\circ - \text{CH}_4$) e hidrogênio ($\Delta - \text{H}_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 14).

5.14.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído no volume residual. A Figura 5.147 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica. A concentração do afluente foi de 3837 mgDQO.L⁻¹ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de 3001 mgDQO.L⁻¹, com desvio padrão de 83 mgDQO.L⁻¹. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 22%. A Figura 5.148 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de 1458 mgCarboidrato.L⁻¹, sendo que o maior consumo ocorre durante os primeiros 30 minutos de ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 90%.

Figura 5.147 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 14).

Figura 5.148 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 14)

As Figuras 5.149 e 5.150 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permaneceu constante ao longo do ciclo por volta de 5,1. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente foi de 489 mgHAc.L^{-1} e durante todo o ciclo foi obtido um valor médio de AVT de $1126 \text{ mgHAc.L}^{-1}$.

Figura 5.149 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 14).

Figura 5.150 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 14).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.151, em que notou-se predominância do ácido acético (não foi detectada presença de acetona e metanol).

Figura 5.151 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; △ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; –x– ácido propiônico; –|– butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 14).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.152 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.153.

Figura 5.152 – Volume na CNTP de dióxido de carbono (□ – CO₂), metano (○ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 14)

Figura 5.153 – Concentração de dióxido de carbono (□ – CO₂), metano (Δ – CH₄) e hidrogênio (○ – H₂) do biogás (Perfil Condição 14).

5.15 CONDIÇÃO 15 (3000 mgDQO/L; MEIO: 75%ARV+25%ARM; t_c: 3h; sem suplementação de micronutrientes, BATELADA)

Na condição 15 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (75%ARV) e melaço (25%ARM), com os valores de COVA_{STA} e COVA_{CTA} de 7,8 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 3,1 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta condição teve duração de 20 dias e foi operada

da mesma maneira que a condição 13, a única diferença foi a maior porcentagem de vinhaça na composição do afluente .

5.15.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 20 dias e a apresenta os Tabela 5.15 valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.15 – Parâmetros médios monitorados na Condição 15.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3374	±	321 (11)	2852	±	162 (11)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	3232	±	584 (3)	2690	±	200 (11)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	15	±	5 (11)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	20	±	6 (11)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1326	±	100 (10)	219	±	32 (10)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1294	±	69 (3)	210	±	31 (10)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	83	±	2 (10)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	84	±	2 (10)
pH	(u)	5,6	±	0,2 (11)	4,9	±	0,1 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	559	±	109 (11)	1162	±	108 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	191	±	21 (11)	280	±	40 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0 (11)	0,00	±	0,00 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	191	±	21 (11)	280	±	40 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0 (11)	0	±	0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	3807	±	286 (4)	2528	±	164 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	2703	±	202 (4)	1539	±	140 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	106	±	25 (4)	56	±	15 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	77	±	22 (4)	48	±	8 (4)
M _{SVT}	(g)	—	—	—	7,9	—	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	—	2,2	—	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	—	0,008	—	—
V _G	(NmLCiclo ⁻¹)	—	—	—	131	±	22 (9)
V _{H2}	(NmLCiclo ⁻¹)	—	—	—	10	±	2 (9)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	7,8	—	—	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,6	—	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,1	—	—	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	2,6	—	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	3,5	—	—	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,7	—	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,4	—	—	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,2	—	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	—	0,003	—	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	0,97	—	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,44	—	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	18	—	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	8	—	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,12	—	—	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	0,32	—	—	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	—	0,61	—	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	—	0,38	—	—
V _A	(mL)	1029	±	33 (11)	—	—	—
V _R	(mL)	3539	—	—	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.154 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de 3374 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 2852 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 2690 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 15 % para amostras não filtradas e 20% para amostras filtradas.

Figura 5.154 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε_{SF}) (Monitoramento Condição 15).

A Figura 5.155 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de 1326 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 219 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 209 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 84 % para amostras não filtradas e filtradas.

Figura 5.155 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 15).

A média do pH afluente foi de 5,6 e do efluente de 4,9. A alcalinidade total afluente teve média de $191 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, e o valor de alcalinidade total efluente aumentou para um valor de $280 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Houve acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $559 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $1162 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.15).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.15, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.156, com volume médio de biogás na CNTTP de $131 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.156 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 15).

A Figura 5.157 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se que nesta condição não houve presença de metano. O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de 9 NmL.Ciclo^{-1} , o que corresponde a uma fração molar média de hidrogênio de 8%.

É importante destacar que a concentração de hidrogênio no biogás foi diminuindo gradualmente até que chegasse a zero no décimo dia de operação do reator. Para que o sistema voltasse a produzir hidrogênio foi necessário realizar a lavagem do reator e a esterilização do suporte inerte, para então fazer uma nova inoculação e reiniciar a operação do reator, ou seja, a condição foi reiniciada no décimo segundo dia de operação. Nota-se que mesmo após esse procedimento a concentração de hidrogênio voltou a diminuir gradualmente.

Figura 5.157 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 15).

5.15.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído no volume residual. A Figura 5.158 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica. A concentração do afluente foi de 3327 mgDQO.L⁻¹ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de 2743 mgDQO.L⁻¹, com desvio padrão de 123 mgDQO.L⁻¹. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 18%. A Figura 5.159 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de 1326 mgCarboidrato.L⁻¹, sendo que o maior consumo ocorre durante os primeiros 30 minutos de ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 86%.

Figura 5.158 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 15).

Figura 5.159 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 15)

As Figuras 5.160 e 5.161 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permaneceu constante ao longo do ciclo por volta de 4,9. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente foi de 492 mgHAc.L^{-1} e durante todo o ciclo foi obtido um valor médio de AVT de $1084 \text{ mgHAc.L}^{-1}$.

Figura 5.160 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 15).

Figura 5.161 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 15).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.162, em que notou-se predominância do ácido acético (não foi detectada presença de acetona e metanol).

Figura 5.162 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; –x– ácido propiônico; –|– butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 15).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.163 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.164.

Figura 5.163 – Volume na CNTP de dióxido de carbono (□ – CO₂), metano (○ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 15)

Figura 5.164 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano (Δ – CH₄) e hidrogênio ($\circ$ – H₂) do biogás (Perfil Condição 15).

5.16 CONDIÇÃO 16 (6000 mgDQO/L; MEIO: 67%ARV+33%ARM; t_c: 3h; sem suplementação de micronutrientes, BATELADA)

Na condição 16 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (67%ARV) e melaço (33%ARM), com os valores de COV_{ASTA} e COV_{ACTA} de 14,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 6,1 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta condição teve duração de 18 dias e foi operada da mesma maneira que a condição 10, a única diferença foi que nesta condição não foi adicionada solução de sais, ou seja, não foi realizada suplementação de micronutrientes.

5.16.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 18 dias e a apresenta os Tabela 5.16 valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.16 – Parâmetros médios monitorados na Condição 16.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	6043	±	178 (11)	5239	±	147 (11)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	5982	±	280 (3)	5109	±	163 (11)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	13	±	2 (11)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	15	±	3 (11)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2605	±	205 (11)	629	±	50 (11)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2588	±	71 (3)	585	±	47 (11)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	76	±	2 (11)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	78	±	2 (11)
pH	(u)	6,1	±	0,1 (10)	4,8	±	0,2 (10)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	707	±	99 (10)	1688	±	177 (10)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	306	±	28 (10)	282	±	58 (10)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	49	±	17 (10)	0	±	0 (10)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	257	±	30 (10)	282	±	58 (10)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0 (10)	0	±	0 (10)
ST	(mg.L ⁻¹)	5884	±	353 (4)	4335	±	524 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	4268	±	292 (4)	2743	±	261 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	102	±	34 (4)	157	±	87 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	81	±	19 (4)	128	±	71 (4)
M _{SVT}	(g)	—	—	—	16,3	—	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	—	4,6	—	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	—	0,02	—	—
V _G	(NmLCiclo ⁻¹)	—	—	—	369	±	90 (10)
V _{H2}	(NmLCiclo ⁻¹)	—	—	—	144	±	35 (10)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	14,1	—	—	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	2,2	—	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	6,1	—	—	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	4,7	—	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	3,0	—	—	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,5	—	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,3	—	—	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,0	—	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	—	0,05	—	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	13,5	—	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	2,9	—	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	247	—	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	53	—	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	1,0	—	—	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	2,2	—	—	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	—	6,2	—	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	—	2,9	—	—
V _A	(mL)	1020	±	28 (10)	—	—	—
V _R	(mL)	3505	—	—	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.165 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 6043 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 5239 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 5109 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 13 % para amostras não filtradas e 15% para amostras filtradas.

Figura 5.165 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 16).

A Figura 5.166 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 2605 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 629 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 585 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 76 % para amostras não filtradas e 78% para amostras filtradas.

Figura 5.166 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 16).

A média do pH afluente foi de 6,1 e do efluente de 4,8. A alcalinidade total afluente teve média de $306 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, e o valor de alcalinidade total efluente diminuiu para um valor de $282 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Houve acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $707 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $1688 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.16).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.16, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.167, com volume médio de biogás na CNTP de $369 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.167 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 16).

A Figura 5.168 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se que nesta condição não houve presença de metano. O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $144 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar média de hidrogênio de 39%.

Figura 5.168 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - \text{CO}_2$), metano ($\circ - \text{CH}_4$) e hidrogênio ($\Delta - \text{H}_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 16).

5.16.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que ao início do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído no volume residual. A Figura 5.169 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluente foi de $5764 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de $5366 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, com desvio padrão de 294 mgDQO.L^{-1} . A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 8%. A Figura 5.170 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de $2552 \text{ mgCarboidrato.L}^{-1}$, sendo que o consumo ocorre gradativamente durante o ciclo. A eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 81%.

Figura 5.169 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 16).

Figura 5.170 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 16)

As Figuras 5.171 e 5.172 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permaneceu constante ao longo do ciclo por volta de 4,6. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente foi de 715 mgHAc.L⁻¹ e durante todo o ciclo foi obtido um valor médio de AVT de 1879 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.171 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 16).

Figura 5.172 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 16).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.173, em que notou-se predominância do ácido acético, seguido pelo etanol e ácido propiônico e a geração desses compostos durante o ciclo (não foi detectada presença de acetona e metanol).

Figura 5.173 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; –x– ácido propiônico; –|– butanol; — ácido isovalérico (Perfil Condição 16).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.174 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.175.

Figura 5.174 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 16)

Figura 5.175 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano (Δ – CH₄) e hidrogênio ($\circ$ – H₂) do biogás (Perfil Condição 16).

5.17 CONDIÇÃO 17 (6000 mgDQO/L; MEIO: 67%ARV+33%ARM; t_c : 3h; sem suplementação de micronutrientes, BATELADA ALIMENTADA)

Na condição 17 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (67%ARV) e melaço (33%ARM), com os valores de COVA_{STA} e COVA_{CTA} de 14,0 DQO.L⁻¹.d⁻¹ e 6,2 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta condição teve duração de 19 dias e foi operada

da mesma maneira que a condição 16, a única diferença foi a estratégia de alimentação utilizada: batelada alimentada.

5.17.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 19 dias e a apresenta os Tabela 5.17 valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.17 – Parâmetros médios monitorados na Condição 17.

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	6128	±	66 (9)	5395	±	446 (9)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	5990	±	133 (3)	5309	±	434 (9)
ε _{ST}	(%)	—	—	—	12	±	7 (9)
ε _{SF}	(%)	—	—	—	13	±	7 (9)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2703	±	100 (9)	701	±	53 (9)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	3166	±	345 (3)	652	±	54 (9)
ε _{CT}	(%)	—	—	—	74	±	2 (9)
ε _{CF}	(%)	—	—	—	76	±	2 (9)
pH	(u)	6,0	±	0,0 (10)	4,5	±	0,2 (10)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	730	±	24 (10)	1742	±	342 (10)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	305	±	8 (10)	112	±	60 (10)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	37	±	7 (10)	0	±	0 (10)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	268	±	9 (10)	112	±	60 (10)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0 (10)	0	±	0 (10)
ST	(mg.L ⁻¹)	6069	±	94 (4)	4592	±	365 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	4415	±	98 (4)	2953	±	215 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	209	±	144 (4)	175	±	100 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	167	±	113 (4)	140	±	77 (4)
M _{SVT}	(g)	—	—	—	8,0	—	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	—	2,3	—	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	—	0,01	—	—
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	370	±	56 (11)
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	—	—	82	±	12 (11)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	14,0	—	—	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	1,9	—	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	6,2	—	—	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	4,7	—	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	6,2	—	—	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	0,8	—	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,7	—	—	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	2,1	—	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	—	0,03	—	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	—	7,7	—	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	3,4	—	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	141	—	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	—	62	—	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,5	—	—	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	1,1	—	—	—	—	—
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	—	—	—	4,1	—	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	—	1,3	—	—
V _A	(mL)	1004	±	25 (10)	—	—	—
V _R	(mL)	3504	—	—	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.176 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 6128 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 5395 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 5309 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 12 % para amostras não filtradas e 13% para amostras filtradas.

Figura 5.176 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Monitoramento Condição 17).

A Figura 5.177 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluente aplicada ao reator foi de 2703 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 701 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 652 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 74 % para amostras não filtradas e 76% para amostras filtradas.

Figura 5.177 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\lozenge$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 17).

A média do pH afluente foi de 6,0 e do efluente de 4,5. A alcalinidade total afluente teve média de $305 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, e o valor de alcalinidade total efluente diminuiu para um valor de $112 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Houve acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $730 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $1742 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.17).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.17, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.178, com volume médio de biogás na CNTP de $370 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.178 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 17).

A Figura 5.179 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se que nesta condição não houve presença de metano. O volume médio de hidrogênio na CNTP foi de $82 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, o que corresponde a uma fração molar média de hidrogênio de 22%.

Figura 5.179 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - \text{CO}_2$), metano ($\circ - \text{CH}_4$) e hidrogênio ($\Delta - \text{H}_2$) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 17).

5.17.2 Perfis ao longo do ciclo

Após a estabilização dos parâmetros monitorados foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise do comportamento durante o consumo do substrato. É importante destacar que o tempo de alimentação foi de 90 minutos. A Figura 5.180 apresenta a evolução da remoção da matéria orgânica na forma de DQO. A concentração do afluente foi de 6138 mgDQO.L⁻¹ e durante todo o ciclo a concentração de matéria orgânica na forma de DQO foi de 5650 mgDQO.L⁻¹, com desvio padrão de 89 mgDQO.L⁻¹. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO atingida ao final do ciclo foi de 9%. A Figura 5.181 apresenta o consumo de carboidrato durante o ciclo. A concentração do afluente foi de 2624 mgCarboidrato.L⁻¹ e a eficiência de remoção de carboidratos ao final deste ciclo foi de 75%.

Figura 5.180 – Concentração (C_{SF}) de matéria orgânica na forma de DQO (Perfil Condição 17).

Figura 5.181 – Concentração (C_{CF}) de carboidrato (Perfil Condição 17)

As Figuras 5.182 e 5.183 apresentam os perfis de alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) ao longo do ciclo, respectivamente. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,5. No perfil de ácidos voláteis totais por titulação tem-se a geração de AVT, pois o valor de AVT do afluente foi de 740 mgHAc.L^{-1} e durante todo o ciclo foi obtido um valor médio de AVT de $1892 \text{ mgHAc.L}^{-1}$.

Figura 5.182 – Valores de alcalinidade total (AT) (Perfil Condição 17).

Figura 5.183 – Valores de ácidos voláteis totais (AVT) (Perfil Condição 17).

No perfil dos compostos intermediários do metabolismo apresentados na Figura 5.184, em que notou-se predominância do ácido acético, seguido pelo ácido propiônico e etanol (não foi detectada presença de acetona e metanol).

Figura 5.184 – Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo: □ – ácido acético; Δ – etanol; ○ – ácido butírico; ■ – ácido isobutírico; ▲ – ácido capróico; ● – ácido valérico; × – ácido propiônico; + – butanol; — – ácido isovalérico (Perfil Condição 17).

A produção volumétrica dos gases durante o ciclo pode ser observada na Figura 5.185 e a média das concentrações desses gases pode ser observada na Figura 5.186.

Figura 5.185 – Volume na CNTP de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) (Perfil Condição 17)

Figura 5.186 – Concentração de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano (Δ – CH₄) e hidrogênio ($\circ$ – H₂) do biogás (Perfil Condição 17).

5.18 CONDIÇÃO 18 (6000 mgDQO/L; MEIO: 75%ARV+25%ARM; t_c: 3h; sem suplementação de micronutrientes, BATELADA)

Na condição 18 o meio de alimentação foi a base de vinhaça (75%ARV) e melaço (25%ARM), com os valores de COV_{ASTA} e COV_{ACTA} de 13,6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 5,7 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente. Esta condição teve duração de 20 dias e foi operada

da mesma maneira que a condição 16, a única diferença foi que nesta condição a porcentagem de vinhaça no afluente foi de 75%, enquanto na condição 16 essa porcentagem foi de 67%.

Com essa condição foi verificado que não foi possível a produção de hidrogênio com o reator sendo alimentado com afluente composto por 75% de vinhaça e concentração afluente de 6000 mgDQO.L⁻¹. Do primeiro ao nono dia de operação o reator foi operado com afluente composto de 75% vinhaça e 25% melaço e a produção de hidrogênio foi observada. Para verificar se realmente a maior porcentagem de vinhaça no afluente foi responsável pela não produção de hidrogênio, do décimo ao décimo sétimo dia de operação o reator foi alimentado com afluente composto por 67% vinhaça e 33% melaço, ou seja, nesse período o reator foi operado como na condição 16 (condição que apresentou melhores índices de desempenho para o hidrogênio), o que resultou na produção de hidrogênio. A partir do décimo oitavo dia de operação, o reator voltou a ser alimentado com afluente composto por 75% vinhaça e 25% melaço, o que fez com que a produção de hidrogênio não fosse obtida novamente.

Assim, esta condição pode ser dividida em três fases:

- Fase 1: Afluente composto por 75% vinhaça e 25% melaço, primeiros 9 dias de operação;
- Fase 2: Afluente composto por 67% vinhaça e 33% melaço, do décimo ao décimo sétimo dia de operação;
- Fase 3: Afluente composto por 75% vinhaça e 25% melaço, a partir do décimo oitavo dia de operação;

Pelo fato de que nesta condição a produção de hidrogênio não ter sido observada, não foram realizados perfis ao longo do ciclo.

5.18.1 Monitoramento

Esta condição foi operada por 20 dias e a apresenta os Tabela 5.18 valores médios dos parâmetros experimentais monitorados.

Tabela 5.18 – Parâmetros médios monitorados na Condição 18.

		Fases 1 e 3				Fase 2			
Parâmetro		Afluente		Efluente		Afluente		Efluente	
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	5682 ± 573	(6)	5161 ± 125	(6)	6093 ± 709	(4)	5057 ± 150	(4)
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	5349 ± 256	(3)	5090 ± 116	(6)	5349 ± 256	(3)	5039 ± 100	(4)
ε _{ST}	(%)	—	—	9 ± 2	(6)	—	—	17 ± 2	(4)
ε _{SF}	(%)	—	—	10 ± 2	(6)	—	—	17 ± 2	(4)
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2375 ± 159	(6)	652 ± 174	(6)	2490 ± 134	(4)	523 ± 67	(4)
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2229 ± 9	(3)	633 ± 180	(6)	2229 ± 9	(3)	503 ± 72	(4)
ε _{CT}	(%)	—	—	73 ± 7	(6)	—	—	79 ± 3	(4)
ε _{CF}	(%)	—	—	73 ± 8	(6)	—	—	80 ± 3	(4)
pH	(u)	6,2 ± 0,2	(6)	4,5 ± 0,2	(6)	6,1 ± 0,2	(3)	4,5 ± 0,1	(3)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	728 ± 135	(6)	1903 ± 310	(6)	664 ± 11	(3)	2054 ± 182	(3)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	302 ± 60	(6)	169 ± 161	(6)	288 ± 18	(3)	130 ± 34	(3)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	62 ± 27	(6)	0 ± 0	(6)	51 ± 20	(3)	0 ± 0	(3)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	240 ± 42	(6)	169 ± 161	(6)	237 ± 7	(3)	130 ± 34	(3)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0 ± 0	(6)	0 ± 0	(6)	0 ± 0	(3)	0 ± 0	(3)
ST	(mg.L ⁻¹)	5647 ± 257	(4)	4253 ± 1474	(4)	5647 ± 257	(4)	4253 ± 1474	(4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	3962 ± 433	(4)	2754 ± 1151	(4)	3962 ± 433	(4)	2754 ± 1151	(4)
SST	(mg.L ⁻¹)	335 ± 126	(4)	120 ± 49	(4)	335 ± 126	(4)	120 ± 49	(4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	285 ± 104	(4)	82 ± 21	(4)	285 ± 104	(4)	82 ± 21	(4)
M _{SVT}	(g)	—	—	7,9	—	—	—	7,9	—
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	—	2,2	—	—	—	2,2	—
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	—	0,008	—	—	—	0,008	—
V _G	(NmLCiclo ⁻¹)	—	—	183 ± 15	(7)	—	—	196 ± 59	(3)
V _{H2}	(NmLCiclo ⁻¹)	—	—	0 ± 0	(7)	—	—	28 ± 8	(3)
COVA _{STA}	(gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	13,3	—	—	—	14,6	—	—	—
COVR _{SFE}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	1,4	—	—	—	2,5	—
COVA _{CTA}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,6	—	—	—	6,0	—	—	—
COVR _{CFE}	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	4,1	—	—	—	4,8	—
COEA _{STA}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	6,0	—	—	—	6,7	—	—	—
COER _{SFE}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	0,6	—	—	—	1,2	—
COEA _{CTA}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,5	—	—	—	2,7	—	—	—
COER _{CFE}	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	1,8	—	—	—	2,2	—
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	—	0	—	—	—	0,009	—
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	0	—	—	—	2,6	—
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	0	—	—	—	1,2	—
PrV	(NmLH ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	0	—	—	—	47	—
PrVE	(NmLH ₂ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	0	—	—	—	21	—
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0	—	—	—	0,2	—	—	—
RMCA _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	0	—	—	—	0,5	—	—	—
RMCR _{S,m}	(mmolH ₂ .gDQO ⁻¹)	—	—	0	—	—	—	1,0	—
RMCR _{C,m}	(molH ₂ .kgCarboidrato ⁻¹)	—	—	0	—	—	—	0,6	—
V _A	(mL)	1040 ± 67	(7)	—	—	1073 ± 81	(3)	—	—
V _R	(mL)	3550	—	—	—	3583	—	—	—

*Os valores entre parênteses representam o número de amostras consideradas para o cálculo da média.

A Figura 5.187 apresenta os valores das eficiências na remoção de DQO durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de 5846 mgDQO.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado de 5119 mgDQO.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 5069 mgDQO.L⁻¹. Portanto foram obtidas baixas eficiências de remoção de DQO, 12 % para amostras não filtradas e 13% para amostras filtradas.

Figura 5.187 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: ♦ – amostras não filtradas (ε_{ST}); ◇ – amostras filtradas (ε_{SF}) (Monitoramento Condição 18).

A Figura 5.188 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário. A concentração média afluyente aplicada ao reator foi de 2375 mgCarboidrato.L⁻¹, a concentração média obtida para o efluente não filtrado foi de 652 mgCarboidrato.L⁻¹ e para o efluente filtrado de 633 mgCarboidrato.L⁻¹. Portanto foram obtidas eficiências médias de remoção de carboidrato de 73 % para amostras não filtradas e filtradas.

Figura 5.188 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Monitoramento Condição 18).

A média do pH afluente foi de 6,1 e do efluente de 4,5. A alcalinidade total afluente teve média de $297 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, e o valor de alcalinidade total efluente é $156 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Houve acúmulo de ácidos no sistema, sendo que a média de AVT do afluente foi de $707 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ e observou-se um aumento para uma média de AVT do efluente de $1959 \text{ mgHAc}.\text{L}^{-1}$ (Dados referentes à Tabela 5.18).

O monitoramento da série de sólidos é mostrado na Tabela 5.18, os valores indicam um baixo teor de SSV no efluente e afluente, indicando a boa capacidade do reator em reter biomassa.

A produção de biogás por ciclo pode ser observada pela Figura 5.189, com volume médio de biogás na CNTP de $187 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$.

Figura 5.189 – Volume de biogás produzido por ciclo (V_G) (Monitoramento Condição 18).

A Figura 5.190 apresenta a composição do biogás produzido no final do ciclo, observa-se que nesta condição não houve presença de metano em nenhuma das fases. Nas fases 1 e 3, em que o afluente era composto por 75% de vinhaça, não houve produção de hidrogênio e na Fase 2, em que o afluente era compostos por 67% de vinhaça, houve produção de hidrogênio, mesmo que pequena (comparado aos valores obtidos na condição 16). A baixa produção de hidrogênio na fase 2 pode ser explicada pelo pouco tempo de operação nessa fase.

Figura 5.190 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO₂), metano ($\circ$ – CH₄) e hidrogênio (Δ – H₂) do biogás no final do ciclo (Monitoramento Condição 18).

Assim, com os resultados obtidos nesta condição pode-se afirmar que não foi possível a produção de hidrogênio quando o reator foi alimentado com uma porcentagem de vinhaça de 75% e com uma concentração afluyente de 6000 mgDQO.L⁻¹, ou seja, com essa concentração afluyente, a porcentagem máxima de vinhaça no afluyente foi de 67% para que fosse possível a produção de hidrogênio.

5.19 EXAME MICROBIOLÓGICO

O exame microbiológico foi realizado utilizando a biomassa retirada do interior do reator na condição 16, que foi a condição que apresentou melhores índices de desempenho para o hidrogênio. A Figura 5.191 apresenta essa análise de microscopia da biomassa do reator.

Figura 5.191 – Exames microbiológicos realizados na biomassa do reator na condição 16.

Na análise do exame microbiológico foi observado o predomínio de bacilos, sendo que também foi observada presença de filamentosos e poucos endósporos, diferente do observado nos trabalhos de Inoue *et al.* (2014), Lovato *et al.* (2015) e Moncayo *et al.* (2015).

5.20 ANÁLISE COMPARATIVA DAS CONDIÇÕES ESTUDADAS

O objetivo desta seção é comparar os resultados obtidos nas condições estudadas para verificar o comportamento do processo a partir das variáveis operacionais: matéria orgânica (na forma de DQO e na forma de Carboidratos), pH, alcalinidade e ácidos, compostos intermediários e indicadores de desempenho referentes à produção de biohidrogênio.

Este item está dividido por combinação de condições, sendo que cada combinação visa a avaliação do comportamento do processo em relação a um ou mais parâmetros.

A Tabela 5.19 mostra qual (quais) variável (variáveis) foi (foram) analisada (s) em cada combinação de condições e a Tabela 5.20 descreve os critérios para avaliação utilizados nas combinações.

Tabela 5.19 – Combinações das condições experimentais para análise de influência das variáveis estudadas.

Combinação	Condições	Variáveis Estudadas
A	1/2; 1/3	Concentração e composição (vinhaça/sacarose) afluyente
B	4/5; 4/6	Concentração e composição (vinhaça/melaço) afluyente
C	6/7	Tempo de ciclo
D	7/8; 13/15; 16/18	Composição do afluyente (relação vinhaça/melaço)
E	8/9/13; 10/16; 11/17	Suplementação de micronutrientes (solução de sais completa/parcial/ausente)
F	9/10; 11/12; 13/16	Concentração afluyente
G	10/11; 16/17	Tipo de alimentação (batelada/batelada alimentada)
H	13/14	Tratamento térmico do inóculo

Tabela 5.20 – Critérios para avaliação de comportamento.

Critérios de avaliação de comportamento	Parâmetros
Estabilidade em função do tempo de operação	pH
	Alcalinidade total
	Ácidos voláteis totais
	Concentração de compostos intermediários
Remoção da matéria orgânica	Eficiências de remoção da matéria orgânica (DQO/Carboidratos)
Índices de desempenho de produção	Produtividade molar
	Rendimento molar
	Composição do biogás
	Volume de biogás

5.20.1 Combinação A – Varáveis estudadas: concentração e composição (vinhaça/sacarose) afluyente

A Combinação A é composta pelas condições 1, 2 e 3, em que o reator foi operado em batelada sequencial, tempo de ciclo de 4 horas, foi adicionada solução de sais completa no afluyente e foi realizado tratamento térmico no inóculo. Nas condições 1 e 2 o meio foi apenas a base de sacarose (100% ARS) e a única diferença entre as condições era a concentração afluyente, que na condição 1 foi de 3000 mgDQO.L⁻¹ e na condição 2 foi de 4000 mgDQO.L⁻¹. Nas condições 1 e 3 a concentração afluyente foi de 3000 mgDQO.L⁻¹ e a única diferença entre as condições foi a composição do afluyente, que na condição 1 foi apenas a base de sacarose (100% ARS) e na condição 3 era composto de 33% vinhaça e 67% sacarose (33% ARV + 67% ARS).

Como as condições 1 e 2 utilizaram um substrato conhecido e de fácil degradação (sacarose), o comportamento do sistema nestas condições serviu de comparação com trabalhos já finalizados e com as condições que utilizaram substratos mais complexos (melaço e vinhaça). A condição 3 teve como objetivo verificar o comportamento do sistema com a inserção da vinhaça no afluyente, sendo que esta condição estuda a codigestão de vinhaça com sacarose.

Vale ressaltar que na primeira condição não foi efetuado o monitoramento de remoção de matéria orgânica na forma de carboidratos, foi apenas realizado o perfil.

A Tabela 5.21 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados nas condições 1, 2.e 3.

Tabela 5.21 – Parâmetros médios monitorados na Combinação A.

Parâmetro		Condição 1		Condição 2		Condição 3	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	2960	2506	4073	3385	3038	2532
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	2945	2341	2945	3161	3108	2423
ε _{ST}	(%)	—	16	—	17	—	17
ε _{SF}	(%)	—	21	—	22	—	20
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	—	—	3397	95,6	2129	86
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2960	22	3934	27	2162	63
ε _{CT}	(%)	—	—	—	97,2	—	96
ε _{CF}	(%)	—	99	—	99,2	—	97,1
pH	(u)	8,1	4,8	8,1	4,6	5,8	4,4
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	21	977	16	979	352	945
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	382	161	427	149	170	62
ST	(mg.L ⁻¹)	3529	1183	4257	1422	3070	1653
SVT	(mg.L ⁻¹)	2949	819	3757	961	2502	1123
SST	(mg.L ⁻¹)	41	66	50	122	90	88
SSV	(mg.L ⁻¹)	28	69	40	106	82	84
M _{SVT}	(g)	—	3,4	—	3,4	—	6,7
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	1	—	1	—	1,9
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	0,004	—	0,004	—	0,008
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	624	—	1286	—	361
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	236	—	497	—	111
Compostos Intermediários							
EtOH	(mmol.L ⁻¹)	—	17,3	—	18,8	—	5,1
HAc	(mmol.L ⁻¹)	—	11,5	—	11,9	—	9,0
HPr	(mmol.L ⁻¹)	—	0,9	—	1,0	—	1,4
HBut+HIsoBut	(mmol.L ⁻¹)	—	1,6	—	1,8	—	3,1

A Figura 5.192 e a Figura 5.193 apresentam o monitoramento das eficiências de remoção para amostras não filtradas e filtradas da matéria orgânica na forma de DQO e na forma de carboidratos, respectivamente, para as condições da combinação A.

Figura 5.192 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação A).

Figura 5.193 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação A, sem a condição 1).

A produção de biogás por ciclo, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.194 e a composição do biogás gerado na Figura 5.195.

Figura 5.194 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação A).

Figura 5.195 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Combinação A).

Na Tabela 5.22 tem-se os valores de carga orgânica volumétrica/específica aplicada e removida e na Tabela 5.23 tem-se os indicadores de desempenho calculados para combinação A.

Tabela 5.22 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação A.

Parâmetro		Condições		
		1	2	3
M_{SVT}	(g)	3,4	3,4	6,7
$COVA_{STA}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,1	7,1	5,6
$COVR_{SFE}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,1	1,6	1,1
$COVA_{CTA}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,1	5,9	3,9
$COVR_{CFE}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,0	5,9	3,8
$COEA_{STA}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	5,3	7,4	3,0
$COER_{SFE}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,1	1,7	0,6
$COEA_{CTA}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	5,3	6,2	2,1
$COER_{CFE}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	5,2	6,1	2,0

Tabela 5.23 – Índices de desempenho calculados na Combinação A.

Parâmetros		Condições		
		1	2	3
n_{H_2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	0,06	0,13	0,03
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	18,1	37,7	8,3
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	18,8	39,4	4,5
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	3,6	5,3	1,5
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	17,0	23,7	7,4
H ₂	Fração molar H ₂ no biogás (%)	38	39	30
CH ₄	Fração molar CH ₄ no biogás (%)	1	1	4
CO ₂	Fração molar CO ₂ no biogás (%)	61	60	65

O aumento da concentração afluyente (condição 1: 3000 mgDQO.L⁻¹ e condição 2: 4000 mgDQO.L⁻¹) não alterou consideravelmente o comportamento do sistema com relação aos valores de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais. As concentrações de compostos intermediários no efluente das condições 1 e 2 foram semelhantes, em que notou-se a predominância do etanol seguido do ácido acético. No entanto, ao se analisar a condição 3, notou-se que a inserção da vinhaça causou uma queda no pH (condição 1: pH 8,1; condição 3: pH 5,8) e aumento de ácidos voláteis totais (condição 1: 21 mgHAc.L⁻¹; condição 3: 352 mgHAc.L⁻¹) no afluyente, isso se deve ao fato da vinhaça ser um resíduo de baixo pH e com alguns ácidos na sua composição. Além disso, pode-se observar a diminuição da concentração de etanol e ácido acético e um aumento da concentração de ácido butírico e isobutírico no

efluente da condição 3, o que pode indicar uma alteração na rota metabólica (Tabela 5.21). Essa alteração de rota pode ter prejudicado a produção de hidrogênio, pois observando a Figura 5.194 e a Figura 5.195 tem-se a diminuição do volume de biogás produzido e da concentração de hidrogênio no biogás na condição 3, além dos menores índices de despenho observados na Tabela 5.23.

Nas três condições da combinação A notou-se a diminuição do valor do pH, geração de ácidos voláteis totais e consumo da alcalinidade total no sistema, como é esperado de um processo que tem como objetivo a produção de hidrogênio e indicando que a alcalinidade total presente no afluente foi suficiente para manter a estabilidade do sistema.

Embora haja diferença nas concentrações de matéria orgânica na forma de DQO no afluente e no efluente, as eficiências de remoção das condições da combinação A foram semelhantes, sendo que a eficiência média para as condições 1, 2 e 3 foi de 22 %, com um desvio padrão de 6 %, para amostras filtradas e 17 %, com um desvio padrão de 6 %, para amostras não filtradas (Figura 5.192). Essa baixa remoção era esperada, devido a remoção de matéria orgânica na forma de DQO corresponder a apenas uma parcela de dióxido de carbono do biogás e a absorção da biomassa para a formação de novas células, sendo a maior parte convertida para compostos intermediários.

Quanto à remoção de carboidratos (Figura 5.193), notou-se que independentemente da concentração e composição afluente o sistema se mostrou estável e foram obtidos altos valores de eficiência de remoção, as eficiências médias de remoção de carboidrato foram de 97 % para amostras não filtradas, com desvio padrão de 1 %, e 98 % para amostras filtradas, com desvio padrão de 1 %, para as condições 2 e 3.

Notou-se aumento dos valores de carga orgânica volumétrica/específica aplicada e removida (Tabela 5.22) com o aumento da concentração da matéria orgânica no afluente (condição 1 e 2). Observou-se também a diminuição dos valores de cargas orgânicas específicas

com a inserção da vinhaça no afluente (condição 3), essa diminuição se deve à maior quantidade de sólidos no reator (M_{SVT}). Buscando um maior controle dos sólidos do reator, foram realizadas lavagens semanais nas condições 6 a 18 (condições com vinhaça na composição afluente), como descrito no capítulo de materiais e métodos.

Vale destacar que os menores valores para cargas orgânicas volumétricas aplicada/removida com relação a matéria orgânica na forma de carboidratos na condição 3 se devem à troca de parte da sacarose (33%) pela vinhaça no afluente (comparação entre as condições 1 e 3).

O aumento na concentração de matéria orgânica no afluente causou aumento na produção de biogás por ciclo (o volume de biogás produzido praticamente dobrou da condição 1 para a condição 2, como pode ser verificado na Figura 5.194) e na concentração de hidrogênio no biogás (Figura 5.195). A inserção da vinhaça no afluente na condição 3 causou queda na produção de biogás e na concentração de hidrogênio. A menor produção de biogás pode indicar a menor degradabilidade da vinhaça em relação à sacarose. Assim, na Tabela 5.23 notou-se o aumento dos valores de índices de desempenho para o hidrogênio com o aumento da concentração (condições 1 e 2) e a diminuição com a inserção da vinhaça no afluente (condição 3). Vale destacar que o menor rendimento molar obtido na condição 3 pode indicar a menor eficiência da rota metabólica dessa condição.

As três condições estudadas nessa combinação apresentaram traços de metano no biogás (Figura 5.195 e Tabela 5.23), indicando que a rota metanogênica foi verificada mesmo nas condições que utilizaram apenas sacarose como substrato, sendo que para as condições 1 e 2 a concentração de metano foi em torno de $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ (fração molar de metano de aproximadamente 1%) e para a condição 3 a concentração de metano aumentou para $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ (fração molar de 4%).

Manssouri *et al.* (2013) e Inoue *et al.* (2014) trabalharam com afluente a base de sacarose em AnSBBR, o primeiro em batelada e o segundo em batelada alimentada. Manssouri *et al.* (2013) em sua condição I, trabalhou com uma concentração de 3600 mgDQO.L⁻¹ e tempo de ciclo de 4 horas, e obteve uma fração molar de hidrogênio no biogás de 20%, uma produtividade molar (PrM) de 19,4 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e um rendimento molar (RMCR) de 9,54 molH₂.kgDQO⁻¹. Inoue *et al.* (2014) em sua condição I, trabalhando em batelada alimentada (tempo de enchimento de 2 horas), com uma concentração de 3500 mgDQO.L⁻¹ e tempo de ciclo de 4 horas, obteve uma fração molar de hidrogênio no biogás de 32%, uma produtividade molar (PrM) de 24,5 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e um rendimento molar (RMCR) de 14,1 molH₂.kgDQO⁻¹. Assim, os resultados obtidos nas condições 1 e 2 do presente trabalho (Tabela 5.29) são compatíveis com os resultados obtidos por Manssouri *et al.* (2013) e Inoue *et al.* (2014), uma vez que as produtividades e rendimentos molares obtidos na condição 1 são 18,1 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e 17,0 molH₂.kgDQO⁻¹, respectivamente, e para condição 2 são 37,7 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e 23,7 molH₂.kgDQO⁻¹, respectivamente. As frações molares obtidas na combinação A para o hidrogênio foram maiores que as obtidas por Manssouri *et al.* (2013) e Inoue *et al.* (2014), chegando a aproximadamente 38 %.

Assim, com os resultados obtidos nas condições 1 e 2 pode-se concluir que o sistema operou de forma estável e de maneira compatível com os trabalhos anteriormente analisados, sendo possível comparar o desempenho dessas condições com as condições realizadas com substratos mais complexos.

Apesar do desempenho com relação ao hidrogênio na condição 3 ter sido pior comparado aos das condições 1 e 2, a condição 3 foi a que obteve os melhores resultados de produção de hidrogênio com concentração afluente de 3000 mgDQO.L⁻¹ contendo vinhaça em sua composição. Como a utilização do melaço como cosubstrato é mais viável que a sacarose,

que é um substrato puro, as condições subsequentes estudaram a substituição da sacarose pelo melão, que é um subproduto da produção de etanol.

5.20.2 Combinação B – Varáveis estudadas: concentração e composição (vinhaça/melão) afluyente

A Combinação B é composta pelas condições 4, 5 e 6, em que o reator foi operado em batelada sequencial, tempo de ciclo de 4 horas, foi adicionada solução de sais completa no afluyente e foi realizado tratamento térmico do inóculo. Nas condições 4 e 5 o meio foi apenas a base de melão (ARM) e a única diferença entre as condições era a concentração afluyente, que na condição 4 foi de 3000 mgDQO.L⁻¹ e na condição 5 foi de 4000 mgDQO.L⁻¹. Nas condições 4 e 6 a concentração afluyente foi de 3000 mgDQO.L⁻¹ e a única diferença entre as condições foi composição do afluyente, que na condição 4 foi apenas a base de melão (100% ARM) e na condição 6 foi composto de 33% vinhaça e 67% melão (33% ARV + 67% ARM). O principal objetivo da combinação B foi o estudo do comportamento do sistema usando vinhaça e melão como substratos, para assim poder verificar a possibilidade de trabalhar com a codigestão da vinhaça com melão, podendo substituir a sacarose utilizada na combinação A. Essa substituição é interessante pelo melão ser um subproduto da indústria de açúcar e álcool e estar mais facilmente disponível para essa indústria que a sacarose.

A Tabela 5.24 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados nas condições 4, 5 e 6.

Tabela 5.24 – Parâmetros médios monitorados na Combinação B.

Parâmetro		Condição 4		Condição 5		Condição 6	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3172	2459	4084	3112	3075	2484
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	3006	2399	4005	2962	2919	2385
ε _{ST}	(%)	—	22	—	24	—	19
ε _{SF}	(%)	—	24	—	27	—	22
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2423	91	3198	118	1501	88
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2053	86	2787	99	1374	80
ε _{CT}	(%)	—	96,2	—	96,3	—	94,1
ε _{CF}	(%)	—	96	—	96,9	—	94,7
pH	(u)	7,3	4,5	7,1	4,3	5,6	4,6
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	76	718	85	882	421	888
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	154	60	168	3	181	103
ST	(mg.L ⁻¹)	2944	1053	3831	1473	2861	1658
SVT	(mg.L ⁻¹)	2597	741	3306	1001	2186	1003
SST	(mg.L ⁻¹)	44	49	43	55	36,5	43
SSV	(mg.L ⁻¹)	43	49	32	45	29,5	33
M _{SVT}	(g)	—	3,2	—	3,2	—	18,8
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	0,9	—	0,9	—	5,4
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	0,003	—	0,003	—	0,02
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	293	—	445	—	198
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	40	—	103	—	22
Compostos Intermediários							
EtOH	(mmol.L ⁻¹)	—	0,09	—	2,1	—	0,3
HAc	(mmol.L ⁻¹)	—	4,3	—	11,2	—	9,6
HPr	(mmol.L ⁻¹)	—	0,4	—	0,2	—	1,0
HBut+HIsoBut	(mmol.L ⁻¹)	—	1,3	—	2,0	—	1,2

A Figura 5.196 e a Figura 5.197 apresentam o monitoramento das eficiências de remoção para amostras não filtradas e filtradas da matéria orgânica na forma de DQO e na forma de carboidratos, , respectivamente, para a combinação B.

Figura 5.196 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação B).

Figura 5.197 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação B).

A produção de biogás por ciclo, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.198 e a composição do biogás gerado na Figura 5.199.

Figura 5.198 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação B).

Figura 5.199 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Combinação B).

Na Tabela 5.25 tem-se os valores de carga orgânica volumétrica/específica aplicada e removida e na Tabela 5.26 tem-se os indicadores de desempenho calculados para combinação B.

Tabela 5.25 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação B.

Parâmetro		Condições		
		4	5	6
M_{SVT}	(g)	3,2	3,2	18,8
$COVA_{STA}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,5	7,1	5,4
$COVR_{SFE}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,3	2,0	1,2
$COVA_{CTA}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,2	5,6	2,6
$COVR_{CFE}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,0	5,4	2,5
$COEA_{STA}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	5,9	7,7	1,0
$COER_{SFE}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,4	2,1	0,2
$COEA_{CTA}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	4,5	6,1	0,5
$COER_{CFE}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	4,3	5,9	0,5

Tabela 5.26 – Índices de desempenho calculados na Combinação B.

Parâmetros		Condições		
		4	5	6
n_{H_2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	0,01	0,03	0,006
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	3,1	7,9	1,7
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	3,4	8,7	0,3
$RMCA_{S,m}$	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,6	1,1	0,3
$RMCR_{S,m}$	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	2,4	4,1	1,4
H ₂	Fração molar H ₂ no biogás (%)	16	23	11
CH ₄	Fração molar CH ₄ no biogás (%)	13	12	14
CO ₂	Fração molar CO ₂ no biogás (%)	71	65	75

Assim como observado na Combinação A, o aumento da concentração afluente (condição 4: 3000 mgDQO.L⁻¹ e condição 5: 4000 mgDQO.L⁻¹) não alterou o comportamento do sistema com relação aos valores de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais. No entanto, ao se analisar a condição 6, notou-se que a inserção da vinhaça causou uma queda no pH (condição 4: pH 7,3; condição 6: pH 5,6) e aumento de ácidos voláteis totais (condição 4: 76 mgHAc.L⁻¹; condição 6: 421 mgHAc.L⁻¹) no afluente, isso se deve ao fato da vinhaça ser um resíduo de baixo pH e com alguns ácidos na sua composição. No entanto, nas três condições da combinação B notou-se a diminuição do valor do pH, geração de ácidos voláteis totais e consumo da alcalinidade total durante o ciclo, como é esperado de um processo que tem como

objetivo a produção de hidrogênio, e indicando que a alcalinidade total presente no afluente foi suficiente para manter a estabilidade do sistema.

Quanto aos compostos intermediários, observou-se predominância de ácido acético na combinação B. Notou-se um aumento da concentração de ácido acético com aumento da concentração afluente e com a inserção da vinhaça no afluente, esse comportamento é diferente do observado na Combinação A (Tabela 5.24).

Embora haja diferença nas concentrações de matéria orgânica na forma de DQO no afluente e no efluente, as eficiências de remoção entre as condições da combinação B foram semelhantes, sendo que a eficiência média para as condições 4, 5 e 6 foi de 25 %, com um desvio padrão de 3 %, para amostras filtradas e 22 %, com um desvio padrão de 4 %, para amostras não filtradas (Figura 5.196), essa baixa remoção era esperada em um processo acidogênico.

Quanto à remoção de carboidratos (Figura 5.197), notou-se que independentemente da concentração e composição afluente o sistema se mostrou estável e foram obtidos altos valores de eficiência de remoção. As eficiências médias de remoção de carboidrato foram de 96 % para amostras não filtradas, com desvio padrão de 1 %, e 96 % para amostras filtradas, com desvio padrão de 1 %, para Combinação B.

Notou-se uma menor carga orgânica volumétrica aplicada e removida com relação a matéria orgânica na forma de carboidratos na condição 6 (Tabela 5.25), isso se deve ao fato da menor quantidade de carboidratos no afluente dessa condição, causada pela substituição de parte do melaço do afluente pela vinhaça (33%). Ainda da Tabela 5.25, tem-se que a condição 6 foi a que apresentou a maior quantidade de sólidos no reator (M_{SVT}). Como descrito anteriormente, buscando um maior controle de sólidos do reator, foram realizadas lavagens semanais do reator na condição 6, mesmo com essa lavagem semanal foi notada maior quantidade de sólidos no reator.

O aumento na concentração de matéria orgânica no afluente causou aumento na produção de biogás por ciclo (Figura 5.198) e na concentração de hidrogênio no biogás (Figura 5.199). A inserção da vinhaça no afluente (condição 6) causou queda na produção de biogás e na concentração de hidrogênio. A menor produção de biogás pode indicar a menor biodegradabilidade da vinhaça em relação ao melaço, sendo que o volume de biogás produzido foi menor que o obtido nas condições da Combinação A, ou seja, pode-se dizer também que o melaço é menos biodegradável que a sacarose.

Na Tabela 5.26 notou-se uma melhora nos valores dos índices de desempenho com o aumento da concentração (condições 4 e 5) e a piora com a inserção da vinhaça no afluente (condição 6). Esse mesmo comportamento do sistema foi observado na combinação A, mas ao se comparar os resultados de produtividade e rendimento molares obtidos nas condições 4 e 5 (afluente 100% ARM), com as condições 1 e 2 (afluente 100% ARS), observou-se uma redução dos valores da ordem de 80%. A sacarose é um substrato puro e de fácil degradação, porém o melaço é um substrato complexo e, mesmo tendo grande concentração de açúcares, possui outros compostos que podem ter prejudicado a produção de hidrogênio, resultando em uma consequente diminuição dos valores de produtividade e rendimento molares. Assim, o melaço pode ser usado como cosubstrato mas não é tão eficiente como a sacarose. Como o melaço é mais viável para utilização na indústria, por ser um subproduto da produção de açúcar, este estudo continuou usando-o na codigestão com a vinhaça nas condições subsequentes.

As três condições estudadas nessa combinação apresentaram metano na composição do biogás (Figura 5.199 e Tabela 5.26), sendo que para as condições 4, 5 e 6 a concentração de metano foi de 1,5, 2,0 e 1,3 mmol.L⁻¹, respectivamente. As concentrações de metano no biogás dessa combinação foram maiores que as obtidas na Combinação A.

Essa combinação B mostra a dificuldade de se produzir hidrogênio e evitar a rota metanogênica quando trabalha-se com substratos mais complexos, isso também foi notado nos

trabalhos de Lovato *et al.* (2015) e Moncayo *et al.* (2014), que trabalharam no tratamento de efluente da produção de biodiesel, que é um efluente complexo e de difícil degradação.

5.20.3 Combinação C – Variável estudada: tempo de ciclo

A Combinação C é composta pelas condições 6 e 7, em que o reator foi operado em batelada sequencial, o inóculo teve tratamento térmico, afluente teve concentração de matéria orgânica de 3000 mgDQO.L⁻¹, meio a base de vinhaça (33%) e melaço (67%) e com solução de sais completa. A diferença entre as condições 6 e 7 é o tempo de ciclo, que na condição 6 foi de 4 horas e na condição 7 foi de 3 horas. Assim, o principal objetivo desta combinação C foi o estudo do comportamento do sistema após a redução do tempo de ciclo.

A Tabela 5.27 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados nas condições 6 e 7.

Tabela 5.27 – Parâmetros médios monitorados na Combinação C.

Parâmetro		Condição 6		Condição 7	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3075	2484	3124	2515
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	2919	2385	2985	2477
ε _{ST}	(%)	—	19	—	19
ε _{SF}	(%)	—	22	—	21
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1501	88	1433	114
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1374	80	1338	93
ε _{CT}	(%)	—	94,1	—	92,0
ε _{CF}	(%)	—	94,7	—	93,5
pH	(u)	5,6	4,6	5,3	4,5
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	421	888	413	816
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	181	103	151	67
ST	(mg.L ⁻¹)	2861,5	1658	2719	1561
SVT	(mg.L ⁻¹)	2186	1003	2196	1041
SST	(mg.L ⁻¹)	36,5	43	42	39
SSV	(mg.L ⁻¹)	29,5	33	37	36
M _{SVT}	(g)	—	18,8	—	9,6
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	5,4	—	2,8
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	0,02	—	0,01
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	198	—	233
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	22	—	36
Compostos Intermediários					
EtOH	(mmol.L ⁻¹)	—	0,3	—	0,3
HAc	(mmol.L ⁻¹)	—	9,6	—	7,5
HPr	(mmol.L ⁻¹)	—	1,0	—	1,3
HBut+HIsoBut	(mmol.L ⁻¹)	—	1,2	—	1,4

A Figura 5.200 e a Figura 5.201 apresentam o monitoramento das eficiências de remoção para amostras não filtradas e filtradas da matéria orgânica na forma de DQO e na forma de carboidratos para as condições da combinação C.

Figura 5.200 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação C).

Figura 5.201 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação C).

A produção de biogás por ciclo, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.202 e a composição do biogás gerado na Figura 5.203.

Figura 5.202 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação C).

Figura 5.203 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - CO_2$), metano ($\circ - CH_4$) e hidrogênio ($\Delta - H_2$) do biogás no final do ciclo (Combinação C).

Na Tabela 5.28 tem-se os valores de carga orgânica volumétrica/específica aplicada e removida e na Tabela 5.29 tem-se os indicadores de desempenho calculados para combinação C.

Tabela 5.28 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação C.

Parâmetro		Condições	
		6	7
M_{SVT}	(g)	18,8	9,6
$COVA_{STA}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,4	7,3
$COVR_{SFE}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,2	1,5
$COVA_{CTA}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,6	3,4
$COVR_{CFE}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,5	3,1
$COEA_{STA}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,0	2,6
$COER_{SFE}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,2	0,5
$COEA_{CTA}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,5	1,2
$COER_{CFE}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,5	1,1

Tabela 5.29 – Índices de desempenho calculados na Combinação C.

Parâmetros		Condições	
		6	7
n_{H_2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	0,006	0,01
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	1,7	3,6
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3	1,3
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,3	0,5
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	1,4	2,5
H ₂	Fração molar H ₂ no biogás (%)	11	16
CH ₄	Fração molar CH ₄ no biogás (%)	14	14
CO ₂	Fração molar CO ₂ no biogás (%)	75	70

A diminuição do tempo de ciclo (condição 6: 4 horas e condição 7: 3 horas) não alterou o comportamento do sistema com relação aos valores de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais. Nas condições da Combinação C notou-se a diminuição do valor do pH, geração de ácidos voláteis totais e consumo da alcalinidade total, como é esperado de um processo que tem como objetivo a produção de hidrogênio e indicando que a alcalinidade total presente no afluente foi suficiente para manter a estabilidade do sistema. Quanto às concentrações de compostos intermediários no efluente das condições 6 e 7 notou-se a predominância do ácido acético. Assim, pode-se concluir que a estabilidade do sistema foi obtida independente do tempo de ciclo estudado.

As eficiências de remoção entre as condições da combinação C foram semelhantes, sendo que a eficiência média para as condições 6 e 7 foi de 22 %, com um desvio padrão de 3 %, para amostras filtradas e 19 %, com um desvio padrão de 4 %, para amostras não filtradas (Figura 5.200), essa baixa remoção era esperada em um processo acidogênico.

Quanto à remoção de carboidratos (Figura 5.201), notou-se que independentemente da variação do tempo de ciclo, o sistema se mostrou estável e foram obtidos altos valores de eficiência de remoção, as eficiências médias de remoção de carboidrato foram de 93 % para amostras não filtradas, com desvio padrão de 1 %, e 94 % para amostras filtradas, com desvio padrão de 1 %, para Combinação C.

Analisando os valores de carga orgânica volumétrica/específica aplicada e removida, bem como a quantidade de sólidos do reator na forma M_{SVT} (Tabela 5.28), tem-se uma tendência de aumento das cargas e uma menor quantidade de sólidos do reator com a diminuição do tempo de ciclo. Como a concentração afluenta das duas condições foi a mesma e a remoção de matéria orgânica também foi constante, pode-se dizer que a tendência de aumento dos valores de cargas orgânicas específicas é devido à menor quantidade de sólidos do reator. É importante destacar que nas condições da Combinação C foi realizada semanalmente a lavagem do reator.

A produção de biogás por ciclo (Figura 5.202), em aspecto quantitativo, não apresentou diferença considerável com a diminuição do tempo de ciclo de 4 para 3 horas, mas foi observada uma tendência de aumento da concentração de hidrogênio no biogás (Figura 5.203). A condição 6 entrou em estabilidade, em relação a composição do biogás, a partir do sexto dia de operação, sendo que a média de concentração de hidrogênio foi de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. A condição 7 teve em média uma concentração de hidrogênio de $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. Nessas duas condições houve presença de metano na composição de biogás (concentração média de metano na condições 6 e 7 foi de $1,3 \text{ mmol.L}^{-1}$).

A Tabela 5.29 mostra os indicadores de desempenho das condições 6 e 7. Observou-se que as produtividades e rendimentos molares para o biohidrogênio tiveram valores melhores para a condição 7, em que o tempo de ciclo foi de 3 horas, assim como houve uma maior fração de hidrogênio no biogás desta condição. A produtividade molar (PrM) aumentou de $1,7 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ para $3,6 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e o rendimento molar (RMCR) aumentou de $1,4 \text{ molH}_2 \cdot \text{kgDQO}^{-1}$ para $2,4 \text{ molH}_2 \cdot \text{kgDQO}^{-1}$ com a diminuição do tempo de ciclo. O aumento do valor da produtividade molar específica na condição 7 foi por conta da maior produção de hidrogênio e da menor quantidade de sólidos do reator, mostrando que esta condição foi mais eficiente na produção de hidrogênio. É importante destacar que mesmo com a produção de metano, a estabilidade do processo não foi comprometida, mas essa produção pode ter influenciado no rendimento do hidrogênio produzido.

O aumento da produção molar de hidrogênio com a diminuição do tempo de ciclo também foi observado em outros estudos. Chen *et al.* (2009) que trabalharam em um ASBR tratando afluente sintético a base de sacarose com três diferentes tempos de ciclo, 4, 6 e 8 horas, sendo que quanto menor o tempo de ciclo melhores produtividades foram obtidas ($106,2 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). O mesmo foi observado no trabalho de Buitrón e Carvajal (2010) no tratamento de vinhaça da produção de tequila em AnSBBR, sendo os tempos de ciclos estudados foram 6 e 12 horas ($48,8 \text{ mol H}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Cheong *et al.* (2007), trabalhando com afluente a base de glicose em ASBR e tempos de ciclo de 8, 6, 4 e 2 horas, obtiveram produtividade molar maior com a diminuição do tempo de ciclo ($247,1 \text{ mol H}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Arooj *et al.* (2008) utilizando amido de milho em ASBR e tempos de ciclo 9, 8, 6, 3 e 2 horas obtiveram o melhor resultado de produtividade com tempo de ciclo de 3 horas ($183,9 \text{ mol H}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Reis *et al.* (2015) trabalharam em AFBR, sendo que a concentração afluente foi de $5 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$. Eles estudaram a influência da diminuição do tempo de detenção hidráulica (TDH) na produção de hidrogênio, através da digestão anaeróbia da vinhaça, sendo que os tempos de

detenção hidráulica estudados foram 6, 4, 2 e 1 hora. A ausência de metano no biogás e os melhores resultados para produção de hidrogênio foram obtidos na condição em que o TDH foi de 1 hora, atingindo uma fração molar de hidrogênio no biogás de 34% e um rendimento de $18,4 \text{ molH}_2.\text{kgDQO}^{-1}$. O presente trabalho obteve valores de produtividade e rendimento molar para o hidrogênio muito inferiores (condição 7 – PrM: $3,6 \text{ mol.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$; RMCR: $2,5 \text{ molH}_2.\text{kgDQO}^{-1}$) aos observados nos trabalhos citados anteriormente, porém também observou-se uma melhora nos resultados de produtividade e rendimento molar com a diminuição do tempo de ciclo.

5.20.4 Combinação D – Variável estudada: Composição do afluente (relação vinhaça/melaço)

A Combinação D é composta pelas condições 7/8, 13/15, 16/18, em que o reator foi operado em batelada sequencial, tempo de ciclo de 3 horas e o inóculo teve tratamento térmico. Nas condições 7 e 8 foi adicionada solução de sais completa e a concentração afluente foi de $3000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, na condição 7 a composição do afluente era 33 % vinhaça e 67% melaço e na condição 8 era 67% vinhaça e 33% melaço. Nas condições 13 e 15 não foi adicionada solução de sais e a concentração afluente foi de $3000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, na condição 13 a composição do afluente era 67 % vinhaça e 33% melaço e na condição 15 era 75% vinhaça e 25% melaço. Nas condições 16 e 18 não foi adicionada solução de sais e a concentração afluente foi de $6000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, na condição 16 a composição do afluente era 33 % vinhaça e 67% melaço e na condição 18 era 75% vinhaça e 25% melaço. O objetivo desta combinação foi verificar o comportamento do sistema com o aumento da porcentagem de vinhaça no afluente.

A Tabela 5.30 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados nas condições 7/8, 13/15, 16/18.

Tabela 5.30 – Parâmetros médios monitorados na Combinação D.

		Condição 7		Condição 8		Condição 13		Condição 15		Condição 16		Condição 18	
Parâmetro		Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3124	2515	3142	2701	3238	2826	3374	2852	6043	5239	5846	5119
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	2985	2477	3153	2607	3140	2715	3232	2690	5982	5109	5349	5069
ε _{ST}	(%)	—	19	—	14	—	13	—	15	—	13	—	12
ε _{SF}	(%)	—	21	—	17	—	16	—	20	—	15	—	13
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1433	114	721	107	1129	158	1326	219	2605	629	2375	652
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1338	93	670	92	1118	142	1294	210	2588	585	2229	633
ε _{CT}	(%)	—	92,0	—	85,1	—	86,0	—	83,5	—	75,9	—	72,5
ε _{CF}	(%)	—	93,5	—	87,3	—	87,4	—	84,2	—	77,5	—	73,3
pH	(u)	5,3	4,5	4,9	4,7	5,6	4,8	5,6	4,9	6,1	4,8	6,1	4,5
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	413	816	801	1260	522	1125	559	1162	707	1688	707	1959
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	151	67	192	188	176	218	191	280	306	282	297	156
ST	(mg.L ⁻¹)	2719	1561	2606	2184	3572	2669	3807	2528	5884	4335	5647	4253
SVT	(mg.L ⁻¹)	2196	1041	1724	1324	2590	1694	2703	1539	4268	2743	3962	2754
SST	(mg.L ⁻¹)	42	39	46	103	136	113	106	56	102	157	335	120
SSV	(mg.L ⁻¹)	37	36	39	90	110	93	77	48	80,5	128	285,5	82
M _{SVT}	(g)	—	9,6	—	15,8	—	12,0	—	7,9	—	16,3	—	7,9
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	2,8	—	4,5	—	3,5	—	2,2	—	4,6	—	2,2
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	0,01	—	0,02	—	0,01	—	0,008	—	0,02	—	0,01
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	233	—	130	—	141	—	131	—	369	—	187
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	36	—	11	—	21	—	10	—	144	—	8
Compostos Intermediários													
EtOH	(mmol.L ⁻¹)	—	0,3	—	0,4	—	0,6	—	1,5	—	9,1	—	—
HAc	(mmol.L ⁻¹)	—	7,5	—	9,2	—	7,2	—	7,5	—	12,5	—	—
HPr	(mmol.L ⁻¹)	—	1,3	—	2,9	—	1,9	—	4,1	—	7,4	—	—
HBut+HIsoBut	(mmol.L ⁻¹)	—	1,4	—	1,4	—	1,1	—	1,7	—	1,3	—	—

Afl. – Afluente; Efl. – Efluente

A Figura 5.204 e Figura 5.205 a apresentam o monitoramento das eficiências de remoção para amostras não filtradas e filtradas da matéria orgânica na forma de DQO e na forma de carboidratos para as condições da combinação D.

Figura 5.204 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação D).

Figura 5.205 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação D).

A produção de biogás por ciclo, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.206 e a composição do biogás gerado na Figura 5.207, sendo que na condição 18 foram apenas considerados os dados das fases 1 e 3 (fases em que a composição do afluente era 75% ARV+25% ARM).

Figura 5.206 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação D).

Figura 5.207 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - \text{CO}_2$), metano ($\circ - \text{CH}_4$) e hidrogênio ($\Delta - \text{H}_2$) do biogás no final do ciclo (Combinação D, com fase 1 e 3 da condição 18).

Na Tabela 5.31 tem-se os valores de carga orgânica volumétrica/específica aplicada e removida e na Tabela 5.32 tem-se os indicadores de desempenho calculados para combinação D, sendo que na condição 18 foram apenas considerados os dados das fases 1 e 3 (fases em que a composição do afluente era 75% ARV+25% ARM).

Tabela 5.31 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação D.

Parâmetro		Condições					
		7	8	13	15	16	18
M_{SVT}	(g)	9,6	15,8	12,0	7,9	16,3	7,9
$COVA_{STA}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,3	7,2	7,5	7,8	14,1	13,8
$COVR_{SFE}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,5	1,2	1,2	1,6	2,2	1,8
$COVA_{CTA}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,4	1,7	2,6	3,1	6,1	5,6
$COVR_{CFE}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,1	1,5	2,3	2,6	4,7	4,1
$COEA_{STA}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,6	1,6	2,2	3,5	3,0	6,2
$COER_{SFE}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,5	0,3	0,4	0,7	0,5	0,8
$COEA_{CTA}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,2	0,4	0,8	1,4	1,3	2,5
$COER_{CFE}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,1	0,3	0,7	1,2	1,0	1,9

Tabela 5.32 – Índices de desempenho calculados na Combinação D.

Parâmetros		Condições					
		7	8	13	15	16	18
n_{H_2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	0,013	0,004	0,01	0,003	0,05	0
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	3,8	1,1	1,9	1,0	13,5	0
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,3	0,2	0,6	0,4	2,9	0
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,5	0,1	0,3	0,1	1,0	0
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	2,5	0,9	1,6	0,6	6,2	0
H ₂	Fração molar H ₂ no biogás (%)	16	9	15	8	39	0
CH ₄	Fração molar CH ₄ no biogás (%)	14	23	0	0	0	0
CO ₂	Fração molar CO ₂ no biogás (%)	71	68	85	92	61	100

A variação da porcentagem de vinhaça no afluente (composição afluente – relação vinhaça/melaço) não alterou o comportamento do sistema com relação aos valores de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais. Na Combinação D notou-se a diminuição do valor do pH e geração de ácidos voláteis totais, como é esperado de um processo que tem como objetivo a produção de hidrogênio e indicando que a alcalinidade total presente no afluente foi suficiente para manter a estabilidade do sistema (Tabela 5.30).

Quanto às concentrações de compostos intermediários no efluente, notou-se a predominância do ácido acético na Combinação D.

Foi possível observar que as eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO (Figura 5.204) mantiveram-se baixas mesmo com a variação da porcentagem de vinhaça

no afluente, sendo que a eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO para amostras filtradas ficou próxima a 16% e para amostras não filtradas ficou próxima de 14%, como era esperado em um processo acidogênico.

A Figura 5.205 apresenta os valores das eficiências na remoção de carboidrato durante o monitoramento diário, em que é possível observar valores elevados de remoção e a estabilidade do sistema. Nota-se que apenas a condição 7 teve eficiência de remoção de carboidratos acima de 90% (92 % para amostras não filtradas, com desvio padrão de 2%), as condições 8, 13 e 15 tiveram eficiência de remoção de aproximadamente 82%, para amostras não filtradas, e nas condições 16 e 18 a eficiência de remoção ficou por volta de 76%, para amostras não filtradas. Porém não foi observada nenhuma tendência clara quanto à variação do consumo de carboidratos e a variação da porcentagem de vinhaça no afluente. Também não foi identificada nenhuma tendência com relação às cargas orgânica volumétrica/específica aplicada e removida, e para a quantidade de sólidos do reator na forma M_{SVT} (Tabela 5.31).

O aumento da porcentagem de vinhaça no afluente de 33% para 67% (observado nas condições 7 e 8) e de 67% para 75% (observado nas condições 16 e 18) se mostraram desfavoráveis com relação a produção de biogás por ciclo. Entretanto, esse comportamento não foi notado nas condições 13 e 15, nas quais a variação de porcentagem de vinhaça no afluente foi a mesma realizada nas condições 16 e 18 (Figura 5.206). As condições 13 e 15 trabalharam com uma concentração afluente de 3000 mgDQO.L⁻¹ e as condições 16 e 18 com 6000 mgDQO.L⁻¹. Assim, o que deve ter influenciado a queda de produção de biogás por ciclo, na comparação entre as condições 16 e 18, foram dois fatores concomitantes, o aumento da porcentagem da vinhaça de 67% para 75% e a concentração afluente.

Com relação à composição do biogás todas as condições que tiveram maior porcentagem de vinhaça no afluente, tiveram menor concentração de hidrogênio no biogás (Figura 5.207).

É importante destacar que na condição 15 (concentração afluyente: 3000 mgDQO.L⁻¹; composição: 75%ARV + 25%ARM), no décimo dia de operação a produção de hidrogênio não foi verificada, sendo que essa produção voltou a ocorrer apenas após a realização da lavagem do reator e esterilização do suporte inerte, ou seja, a condição 15 teve que ser reiniciada no décimo terceiro dia de operação. Porém, após a lavagem e esterilização, notou-se novamente uma queda gradativa na produção de hidrogênio. Na condição 18 (concentração afluyente: 6000 mgDQO.L⁻¹; composição: 75%ARV + 25%ARM) não houve produção de hidrogênio durante todo período monitorado em que o afluyente era composto por 75% de vinhaça (fases 1 e 3). Os indicadores de desempenho das condições da combinação D (Tabela 5.32) ratificam os piores resultados obtidos com as condições com maior porcentagem de vinhaça no afluyente e a não produção de hidrogênio na condição 18.

Esses resultados mostram a dificuldade de produção de hidrogênio no tratamento da vinhaça, o que mostra a necessidade da codigestão (necessidade de se trabalhar com um cosubstrato mais biodegradável, no caso deste trabalho com o melaço). Também pode-se dizer que, no caso do presente trabalho, existe uma porcentagem máxima de vinhaça para se conseguir a produção de hidrogênio com a codigestão da vinhaça com melaço, e essa porcentagem foi de 67% (composição afluyente: 67%ARV+33%ARM).

Alguns autores mostraram a melhora na produção de hidrogênio ao se trabalhar com a codigestão, Wang *et al.* (2012) mostraram que a codigestão anaeróbia oferece melhor condição de pH e da relação carbono/nitrogênio para a produção de hidrogênio utilizando água do processamento da mandioca e lodo de esgoto (em condições termofílicas), obtendo um aumento na produção de hidrogênio com a mistura de substratos (proporção de 7:1 de água de processamento da mandioca:lodo). A produção de hidrogênio na condição ótima foi de 37,1 mL/g-de sólidos voláteis adicionados, que foi 17% maior do que a condição que tratou apenas a água do processamento da mandioca. O experimento aconteceu em frascos de 300 mL, com

200 mL de volume útil. Xia *et al.* (2012) mostraram a influência de três diferentes cosubstratos (glicose, xilose e amido) na conversão da celulose, os experimentos foram realizados em batelada sequenciais em *serum bottles* de 50 mL, com volume de trabalho de 30 mL. A celulose microcristalina foi usada como substrato (concentração 4.0 g.L^{-1}) e a glicose, a xilose e o amido solúvel foram dosados individualmente como cosubstrato ($0,4 \text{ g.L}^{-1}$). O pH inicial foi ajustado para cerca de pH 6,6, a temperatura foi mantida em 55°C e a agitação em 120 rpm. Como conclusão tem-se que a xilose resultou na maior conversão e produção de hidrogênio (alcançando um rendimento para o hidrogênio de 180 mL.L^{-1}).

Reis *et al.* (2015) trabalharam com dois reatores AFBR, sendo que em um a concentração afluente foi de 5 gDQO.L^{-1} e no outro a concentração foi de 10 gDQO.L^{-1} , os dois reatores tiveram um tempo de detenção hidráulica de 6 horas e neles foi estudada a codigestão da vinhaça com glicose para produção de hidrogênio. Foram estudadas as seguintes porcentagens de vinhaça no afluente: 0%, 25%, 75% e 100%. Eles concluíram que o aumento da porcentagem vinhaça no afluente prejudicou a produção de hidrogênio e verificaram produção de metano na condição com 100% de vinhaça no afluente. No caso de Reis *et al.* (2015), fixando TDH de 6 horas, tem-se uma porcentagem máxima de vinhaça no afluente que permite a produção de hidrogênio sem que haja presença de metano no biogás, e esta porcentagem foi 75%, mostrando a importância do estudo da codigestão da vinhaça com um substrato de mais fácil degradação.

5.20.5 Combinação E – Variável: Suplementação de micronutrientes (solução de sais completa/parcial/ausente)

A Combinação E é composta pelas condições 8/9/13, 10/16, 11/17, em que o reator foi operado com tempo de ciclo de 3 horas, o inóculo teve tratamento térmico e o afluente foi a base de vinhaça (ARV 67%) e melaço (ARM 33%). Nas condições 8, 9 e 13 o reator foi operado

em batelada sequencial e a concentração do afluente foi de 3000 mgDQO.L⁻¹, na condição 8 foi adicionada solução de sais completa, na 9 foi adicionada solução de sais sem sulfato ferroso e de níquel e na 13 não foi adicionada solução de sais. Nas condições 10 e 16 o reator foi operado em batelada sequencial e a concentração do afluente foi de 6000 mgDQO.L⁻¹, na condição 10 foi adicionada solução de sais sem sulfato ferroso e de níquel e na 16 não foi adicionada solução de sais. Nas condições 11 e 17 o reator foi operado em batelada alimentada (tempo alimentação de 90 minutos – 50% do tempo de ciclo) e a concentração do afluente foi de 6000 mgDQO.L⁻¹, na condição 11 foi adicionada solução de sais sem sulfato ferroso e de níquel e na 17 não foi adicionada solução de sais.

A Tabela 5.33 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados nas condições 8/9/13, 10/16, 11/17.

Tabela 5.33 – Parâmetros médios monitorados na Combinação E.

		Condição 8		Condição 9		Condição 13		Condição 10		Condição 16		Condição 11		Condição 17	
Parâmetro		Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3142	2701	3220	2826	3238	2826	6091	5139	6043	5239	6059	4877	6128	5395
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	3153	2607	3152	2721	3140	2715	5609	5020	5982	5109	6122	4616	5990	5309
ε _{ST}	(%)	—	14	—	12	—	13	—	16	—	13	—	20	—	12
ε _{SF}	(%)	—	17	—	16	—	16	—	18	—	15	—	24	—	13
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	721	107	808	57	1129	158	2022	205	2605	629	2110	233	2703	701
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	670	92	730	44	1118	142	1869	174	2588	585	2019	175	3166	652
ε _{CT}	(%)	—	85,1	—	92,9	—	86,0	—	89,9	—	75,9	—	89,0	—	74,1
ε _{CF}	(%)	—	87,3	—	94,6	—	87,4	—	91,4	—	77,5	—	91,7	—	75,9
pH	(u)	4,9	4,7	7,3	4,7	5,6	4,8	6,1	5,0	6,1	4,8	6,0	5,0	6,0	4,5
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	801	1260	100	488	522	1125	948	1974	707	1688	957	1863	730	1742
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	192	188	157	88	176	218	396	467	306	282	391	482	305	112
ST	(mg.L ⁻¹)	2606	2184	1560	1157	3572	2669	6262	3828	5884	4335	6851	4114	6069	4592
SVT	(mg.L ⁻¹)	1724	1324	1169	825	2590	1694	4200	2121	4268	2743	4867	2391	4415	2953
SST	(mg.L ⁻¹)	46	103	35	56	136	113	119	121	102	157	197	178	209	175
SSV	(mg.L ⁻¹)	39	90	30,4	48	110	93	103	107	80,5	128	185	162	167	140
M _{SVT}	(g)	—	15,8	—	5,6	—	12,0	—	21,8	—	16,3	—	13,7	—	8,0
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	4,5	—	1,6	—	3,5	—	6,5	—	4,6	—	4,0	—	2,3
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	0,02	—	0,006	—	0,01	—	0,03	—	0,02	—	0,01	—	0,01
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	130	—	144	—	141	—	240	—	369	—	341	—	370
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	11	—	9	—	21	—	17	—	144	—	16	—	82
Compostos Intermediários															
EtOH	(mmol.L ⁻¹)	—	0,4	—	2,8	—	0,6	—	0,3	—	9,1	—	0,3	—	5,1
HAc	(mmol.L ⁻¹)	—	9,2	—	3,2	—	7,2	—	14,8	—	12,5	—	9,6	—	13,4
HPr	(mmol.L ⁻¹)	—	2,9	—	1,0	—	1,9	—	6,7	—	7,4	—	6,2	—	10,8
HBut+ HIsoBut	(mmol.L ⁻¹)	—	1,4	—	0,7	—	1,1	—	2,0	—	1,3	—	3,4	—	0,6

Afl. – Afluente; Efl. – Efluente

A Figura 5.208 e Figura 5.209 a apresentam o monitoramento das eficiências de remoção para amostras não filtradas e filtradas da matéria orgânica na forma de DQO e na forma de carboidratos para as condições da combinação E.

Figura 5.208 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação E).

Figura 5.209 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação E).

A produção de biogás por ciclo, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.210 e a composição do biogás gerado na Figura 5.211.

Figura 5.210 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação E).

Figura 5.211 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Combinação E).

Na Tabela 5.34 tem-se os valores de carga orgânica volumétrica/específica aplicada e removida e na Tabela 5.35 tem-se os indicadores de desempenho calculados para combinação E.

Tabela 5.34 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação E.

Parâmetro		Condições						
		8	9	13	10	16	11	17
M_{SVT}	(g)	15,8	5,6	12,0	21,8	16,3	13,7	8,0
$COVA_{STA}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,2	7,4	7,5	14,3	14,1	14,0	14,0
$COVR_{SFE}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,2	1,1	1,2	2,5	2,2	3,3	1,9
$COVA_{CTA}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,7	1,9	2,6	4,7	6,1	4,9	6,2
$COVR_{CFE}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,5	1,8	2,3	4,3	4,7	4,5	4,7
$COEA_{STA}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,6	4,6	2,2	2,2	3,0	3,5	6,2
$COER_{SFE}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3	0,7	0,4	0,4	0,5	0,8	0,8
$COEA_{CTA}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4	1,2	0,8	0,7	1,3	1,2	2,7
$COER_{CFE}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3	1,1	0,7	0,7	1,0	1,1	2,1

Tabela 5.35 – Índices de desempenho calculados na Combinação E.

Parâmetros		Condições						
		8	9	13	10	16	11	17
n_{H_2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	0,004	0,003	0,007	0,006	0,05	0,005	0,03
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	1,1	0,8	1,9	1,7	13,5	1,5	7,7
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,2	0,5	0,6	0,3	2,9	0,4	3,4
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,1	0,1	0,3	0,1	1,0	0,1	0,6
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,9	0,7	1,6	0,7	6,2	0,5	4,1
H ₂	Fração molar H ₂ no biogás (%)	9	6	15	7	39	5	22
CH ₄	Fração molar CH ₄ no biogás (%)	23	22	0	2	0	0	0
CO ₂	Fração molar CO ₂ no biogás (%)	68	72	85	91	61	95	77

As variações na suplementação de micronutrientes (solução de sais afluente completa/parcial/ausente) não alteraram o comportamento do sistema com relação aos valores de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais. Na Combinação E notou-se a diminuição do valor do pH e geração de ácidos voláteis totais, como é esperado de um processo que tem como objetivo a produção de hidrogênio e indicando que a alcalinidade total presente no afluente foi suficiente para manter a estabilidade do sistema (Tabela 5.33).

Quanto às concentrações de compostos intermediários no efluente, notou-se a predominância do ácido acético na combinação E.

É possível observar que as eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO (Figura 5.208) mantiveram-se baixas mesmo com a variação da solução de sais afluente, sendo que a eficiência média para todas as condições foi de 14% com um desvio padrão de 5% para amostras não filtradas e 17% com um desvio padrão de 5% para amostras filtradas, que era esperado em um processo acidogênico.

As eficiências de remoção de carboidratos, apesar da Figura 5.209 indicar uma queda na remoção de carboidratos com a retirada total da solução de sais (condições 13, 16 e 17 tiveram em média uma eficiência de remoção para amostras não filtradas 79%, com desvio padrão de 6%, enquanto as demais condições tiveram uma eficiência de remoção para amostras não filtradas de 89%, com desvio padrão de 3%), o sistema se mostrou estável e observou-se altas eficiências de remoção de carboidratos. A menor eficiência de remoção nas condições sem solução de sais (condições 13, 16 e 17), por volta de 79%, pode indicar que, provavelmente, a retirada da solução de sais do sistema fez com que o balanço de nutrientes ficasse deficiente e com isso o sistema removeu menos carboidratos.

A diferença de valores de cargas orgânicas aplicadas (Tabela 5.34) é consequência da variação da concentração afluente. Não foi notada nenhuma tendência clara em relação aos valores calculados para as cargas orgânicas e a adição total, parcial ou a retirada total da solução de sais.

A suplementação de micronutrientes não influenciou consideravelmente o volume de biogás produzido (Figura 5.210), é importante lembrar que as comparações devem ser feitas entre as condições 8, 9 e 13, 10 e 16, 11 e 17. No entanto, a retirada total da solução de sais do afluente, ou seja, a não realização da suplementação de micronutrientes, resultou em um aumento da concentração de hidrogênio no biogás (Figura 5.211) e em um aumento dos valores dos índices de desempenho (produtividades e rendimentos molares para o hidrogênio) e da fração molar de hidrogênio (Tabela 5.35) e, nas condições em batelada (alimentação em 5% do

tempo de ciclo, condições 8, 9, 13, 10 e 16), na ausência de metano no biogás (a rota metanogênica não foi verificada nas condições 13 e 16, diferentemente do que aconteceu nas condições 8, 9 e 10).

Dessa forma, pode-se dizer que a retirada da solução de sais (não realização da suplementação de micronutrientes no afluente) fez com que o balanceamento de nutrientes fosse alterado de modo que o metano não fosse produzido, e favoreceu a produção de hidrogênio (apesar de ter prejudicado o consumo de carboidratos, a retirada da solução de sais favoreceu a produção de hidrogênio).

Lovato *et al.* (2015) e Moncayo *et al.* (2014) trabalharam com o tratamento de efluente da indústria de biodiesel (glicerina) em AnSBBR com recirculação da fase líquida e apesar de terem obtido uma produtividade molar ($100,9 \text{ molH}_2\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ e $67,5 \text{ molH}_2\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente) muito maior que a obtida na combinação 16 deste trabalho (condição em que obteve os melhores resultados para hidrogênio – PrM: $13,5 \text{ molH}_2\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$), não conseguiram fazer com que a rota metanogênica não fosse verificada, indicando a dificuldade da produção de hidrogênio sem que haja presença de metano no biogás no tratamento de efluentes complexos, como a vinhaça e a glicerina.

5.20.6 Combinação F – Variável estudada: Concentração afluente

A Combinação F é composta pelas condições 9/10, 11/12, 13/16, em que o reator foi operado com tempo de ciclo de 3 horas, o inóculo teve tratamento térmico, o afluente era composto de vinhaça (ARV 67%) e melaço (ARM 33%). Nas condições 9 e 10 o tempo de alimentação foi 10 minutos (5% do tempo de ciclo - batelada) e foi utilizada solução de sais sem sulfatos ferroso e de níquel, na condição 9 o afluente teve concentração de $3000 \text{ mgDQO}\cdot\text{L}^{-1}$ e na condição 10 de $6000 \text{ mgDQO}\cdot\text{L}^{-1}$. Nas condições 11 e 12 o tempo de alimentação foi 90 minutos (50% do tempo de ciclo - batelada alimentada) e foi utilizada solução de sais sem

sulfatos ferroso e de níquel, na condição 11 o afluente teve concentração de 6000 mgDQO.L⁻¹ e na condição 12 de 9000 mgDQO.L⁻¹. E por fim, nas condições 13 e 16 o tempo de alimentação foi 10 minutos (5% do tempo de ciclo - batelada) e não foi utilizada solução de sais, a diferença entre as condições também foi a concentração afluente, na condição 13 o afluente teve concentração de 3000 mgDQO.L⁻¹ e na condição 16 de 6000 mgDQO.L⁻¹.

A Tabela 5.36 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados nas condições 9/10, 11/12, 13/16.

Tabela 5.36 – Parâmetros médios monitorados na Combinação F.

		Condição 9		Condição 10		Condição 11		Condição 12		Condição 13		Condição 16	
Parâmetro		Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.	Afl.	Efl.
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3220	2826	6091	5139	6059	4877	9204	8238	3238	2826	6043	5239
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	3152	2721	5609	5020	6122	4616	9408	7907	3140	2715	5982	5109
ε _{ST}	(%)	—	12	—	16	—	20	—	10	—	13	—	13
ε _{SF}	(%)	—	16	—	18	—	24	—	14	—	16	—	15
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	808	57	2022	205	2110	233	3256	522	1129	158	2605	629
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	730	44	1869	174	2019	175	3166	442	1118	142	2588	585
ε _{CT}	(%)	—	92,9	—	89,9	—	89,0	—	84,0	—	86,0	—	75,9
ε _{CF}	(%)	—	94,6	—	91,4	—	91,7	—	86,4	—	87,4	—	77,5
pH	(u)	7,3	4,7	6,1	5,0	6,0	5,0	5,1	4,7	5,6	4,8	6,1	4,8
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	100	488	948	1974	957	1863	1212	2405	522	1125	707	1688
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	157	88	396	467	391	482	297	427	176	218	306	282
ST	(mg.L ⁻¹)	1560	1157	6262	3828	6851	4114	8060	5444	3572	2669	5884	4335
SVT	(mg.L ⁻¹)	1169	825	4200	2121	4867	2391	5898	3163	2590	1694	4268	2743
SST	(mg.L ⁻¹)	35	56	119	121	197	178	198	362	136	113	102	157
SSV	(mg.L ⁻¹)	30,4	48	102,5	107	184,8	162	162,5	323	110	93	80,5	128
M _{SVT}	(g)	—	5,6	—	21,8	—	13,7	—	19,0	—	12,0	—	16,3
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	1,6	—	6,5	—	4,0	—	5,7	—	3,5	—	4,6
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	0,006	—	0,03	—	0,01	—	0,02	—	0,01	—	0,02
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	144	—	240	—	341	—	526	—	141	—	369
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	9	—	20	—	16	—	77	—	21	—	144
Compostos Intermediários													
EtOH	(mmol.L ⁻¹)	—	2,8	—	0,3	—	0,3	—	2,4	—	0,6	—	9,1
HAc	(mmol.L ⁻¹)	—	3,2	—	14,8	—	9,6	—	11,8	—	7,2	—	12,5
HPr	(mmol.L ⁻¹)	—	1,0	—	6,7	—	6,2	—	4,6	—	1,9	—	7,4
HBut+HIsoBut	(mmol.L ⁻¹)	—	0,7	—	2,0	—	3,4	—	4,2	—	1,1	—	1,3

Afl. – Afluente; Efl. – Efluente

A Figura 5.212 e a Figura 5.213 apresentam o monitoramento das eficiências de remoção para amostras não filtradas e filtradas da matéria orgânica na forma de DQO e na forma de carboidratos, respectivamente, para as condições da combinação F.

Figura 5.212 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação F).

Figura 5.213 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação F).

A produção de biogás por ciclo, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.214 e a composição do biogás gerado na Figura 5.215.

Figura 5.214 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação F).

Figura 5.215 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - \text{CO}_2$), metano ($\circ - \text{CH}_4$) e hidrogênio ($\Delta - \text{H}_2$) do biogás no final do ciclo (Combinação F).

Na Tabela 5.37 tem-se os valores de carga orgânica volumétrica/específica aplicada e removida e na Tabela 5.38 tem-se os indicadores de desempenho para o hidrogênio calculados na combinação F.

Tabela 5.37 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação F.

Parâmetro		Condições					
		9	10	11	12	13	16
M_{SVT}	(g)	5,6	21,8	13,7	19,0	12,0	16,3
$COVA_{STA}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,4	14,3	14,0	21,6	7,5	14,1
$COVR_{SFE}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,1	2,5	3,3	3,0	1,2	2,2
$COVA_{CTA}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,9	4,7	4,9	7,6	2,6	6,1
$COVR_{CFE}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,8	4,3	4,5	6,6	2,3	4,7
$COEA_{STA}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	4,6	2,2	3,5	3,8	2,2	3,0
$COER_{SFE}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,7	0,4	0,8	0,5	0,4	0,5
$COEA_{CTA}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,2	0,7	1,2	1,3	0,8	1,3
$COER_{CFE}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,1	0,7	1,1	1,2	0,7	1,0

Tabela 5.38 – Índices de desempenho calculados na Combinação F.

Parâmetros		Condições					
		9	10	11	12	13	16
n_{H_2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	0,003	0,006	0,005	0,03	0,007	0,05
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	0,8	1,7	1,5	7,6	1,9	13,5
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,5	0,3	0,4	1,3	0,6	2,9
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	1,0
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,7	0,7	0,5	2,5	0,7	6,2
H ₂	Fração molar H ₂ no biogás (%)	6	7	5	15	15	39
CH ₄	Fração molar CH ₄ no biogás (%)	22	2	0	0	0	0
CO ₂	Fração molar CO ₂ no biogás (%)	72	91	95	85	85	61

A variação da concentração afluyente não alterou o comportamento do sistema com relação aos valores de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais. Nas Combinação F notou-se a diminuição do valor do pH e geração de ácidos voláteis totais, como é esperado de um processo que tem como objetivo a produção de hidrogênio e indicando que a alcalinidade total presente no afluyente foi suficiente para manter a estabilidade do sistema (Tabela 5.36).

É possível observar que as eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO (Figura 5.212) mantiveram-se baixas mesmo com a variação da concentração afluyente, sendo que a eficiência média para todas as condições foi de 14% com um desvio padrão de 5% para

amostras não filtradas e 17% com um desvio padrão de 5% para amostras filtradas, que era esperado em um processo acidogênico.

Os valores de eficiências na remoção de carboidrato (Figura 5.213) indicaram que, independentemente da concentração afluyente, o reator apresentou bom desempenho no consumo de carboidrato. Pode-se afirmar que a variação na eficiência de remoção de carboidratos não ocorreu em função da variação de concentração do afluyente (eficiência de remoção média, para amostras não filtradas, das condições 9 e 10 foi de 91%, com desvio padrão de 2%; eficiência de remoção média, para amostras não filtradas, das condições 11 e 12 foi de 87%, com desvio padrão de 3%; eficiência de remoção média, para amostras não filtradas, das condições 13 e 16 foi de 80%, com desvio padrão de 6%).

A diferença entre os valores de carga orgânica volumétrica aplicada ocorreu em função da variação da concentração do afluyente, pois o tempo de ciclo foi o mesmo na combinação F. A quantidade de sólidos do reator na forma M_{SVT} foi maior nas condições com maior concentração afluyente, o que influenciou nos valores de carga orgânica específica e de produtividade molar específica (Tabela 5.37).

Quanto às concentrações de compostos intermediários no efluente, notou-se a predominância do ácido acético na combinação F, sendo que o aumento da concentração afluyente causou um aumento da concentração de ácido acético (condições 10, 12 e 16, tiveram maior concentração de ácido acético).

O aumento da concentração afluyente também causou um aumento na produção de biogás (Figura 5.214) e na concentração de hidrogênio no biogás (Figura 5.215), podendo indicar que a obtenção de maiores concentrações de ácido acético implicaram uma maior produção de hidrogênio. Teoricamente, a rota do ácido acético é a mais eficiente para produção de hidrogênio, no processo fermentativo do açúcar.

Nas condições 9 e 10, em que houve produção de metano, percebeu-se que a concentração de metano no biogás diminuiu com o aumento da concentração afluyente, nessas condições foi adicionada solução de sais com sulfatos ferroso e de níquel e a alimentação do reator foi realizada em 10 minutos (batelada). Essas duas condições tiveram uma concentração maior de hidrogênio e nenhum traço de metano nos primeiros dias de operação. Após esse período, o sistema começou a produzir metano gradativamente, até entrar em estabilidade. No período de estabilidade a concentração de hidrogênio e metano, respectivamente, foi em média de $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $1,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ na condição 9 e $0,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ na condição 10, indicando que a maior concentração afluyente da condição 10 favoreceu a produção de um biogás com uma melhor qualidade (maior concentração de hidrogênio e menor concentração de metano), porém a rota metanogênica continuou sendo verificada. Nas outras condições (11, 12, 13 e 16) não houve produção de metano, e o aumento da concentração afluyente também favoreceu a produção de hidrogênio.

A produtividade (PrM) e o rendimento molar (RMCR) indicam uma tendência de aumento com o aumento da concentração da matéria orgânica, ou seja, o aumento da concentração afluyente resultou em um aumento da velocidade de produção de hidrogênio e favoreceu a formação desse gás em relação ao consumo matéria orgânica (Tabela 5.38).

Com os resultados obtidos nas condições da combinação F parece que um crescente aumento da concentração afluyente geraria uma crescente produção de hidrogênio. Porém, o aumento excessivo da concentração de alimentação pode acarretar em problemas na geração de biogás pelo fato de que nos processos fermentativos o substrato é utilizado como fonte de energia e convertido em hidrogênio, ácidos orgânicos e álcoois, dependendo da rota metabólica utilizada pelos microrganismos, e a energia livre de Gibbs dessas reações fermentativas são todas positivas (não são espontâneas). Assim, o acúmulo dessas substâncias pode causar a inibição do processo (Lima *et al.*, 2015).

5.20.7 Combinação G – Variável estudada: Estratégia de alimentação (Batelada/Batelada Alimentada)

A Combinação G é composta pelas condições 10/11, 16/17, em que o reator foi operado com tempo de ciclo de 3 horas, o inóculo teve tratamento térmico, o afluente foi a base de vinhaça (ARV 67%) e melaço (ARM 33%) e concentração de matéria orgânica foi de 6000 mgDQO.L⁻¹. No afluente das condições 10 e 11 foi adicionada solução de sais sem sulfato ferroso e de níquel, na condição 10 o tempo de alimentação foi de 10 minutos (5% do tempo de ciclo - batelada) e na condição 11 o tempo de alimentação foi de 90 minutos (50% do tempo de ciclo – batelada alimentada). Nas condições 16 e 17 não foi adicionada solução de sais, sendo que na condição 16 o tempo de alimentação foi de 10 minutos (5% do tempo de ciclo - batelada) e na condição 17 o tempo de alimentação foi de 90 minutos (50% do tempo de ciclo – batelada alimentada).

A Tabela 5.39 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados nas condições 10/11, 16/17.

Tabela 5.39 - Parâmetros médios monitorados na Combinação G.

		Condição 10		Condição 11		Condição 16		Condição 17	
Parâmetro		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	6091	5139	6059	4877	6043	5239	6128	5395
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	5609	5020	6122	4616	5982	5109	5990	5309
ε _{ST}	(%)	—	16	—	20	—	13	—	12
ε _{SF}	(%)	—	18	—	24	—	15	—	13
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	2022	205	2110	233	2605	629	2703	701
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1869	174	2019	175	2588	585	3166	652
ε _{CT}	(%)	—	89,9	—	89,0	—	75,9	—	74,1
ε _{CF}	(%)	—	91,4	—	91,7	—	77,5	—	75,9
pH	(u)	6,1	5,0	6,0	5,0	6,1	4,8	6,0	4,5
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	948	1974	957	1863	707	1688	730	1742
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	396	467	391	482	306	282	305	112
ST	(mg.L ⁻¹)	6262	3828	6851	4114	5884	4335	6069	4592
SVT	(mg.L ⁻¹)	4200	2121	4867	2391	4268	2743	4415	2953
SST	(mg.L ⁻¹)	119	121	197	178	102	157	209	175
SSV	(mg.L ⁻¹)	102,5	107	184,8	162	80,5	128	167	140
M _{SVT}	(g)	—	21,8	—	13,7	—	16,3	—	8,0
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	6,5	—	4,0	—	4,6	—	2,3
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	0,03	—	0,01	—	0,02	—	0,01
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	240	—	341	—	369	—	370
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	17	—	16	—	144	—	82
Compostos Intermediários									
EtOH	(mmol.L ⁻¹)	—	0,3	—	0,3	—	9,1	—	5,1
HAc	(mmol.L ⁻¹)	—	14,8	—	9,6	—	12,5	—	13,4
HPr	(mmol.L ⁻¹)	—	6,7	—	6,2	—	7,4	—	10,8
HBut+HIsoBut	(mmol.L ⁻¹)	—	2,0	—	3,4	—	1,3	—	0,6

A Figura 5.216 e a Figura 5.217 apresentam o monitoramento das eficiências de remoção para amostras não filtradas e filtradas da matéria orgânica na forma de DQO e na forma de carboidratos, respectivamente, para as condições da combinação G.

Figura 5.216 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação G).

Figura 5.217 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação G).

A produção de biogás por ciclo, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.218 e a composição do biogás gerado na Figura 5.219.

Figura 5.218 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação G).

Figura 5.219 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square$ – CO_2), metano ($\circ$ – CH_4) e hidrogênio (Δ – H_2) do biogás no final do ciclo (Combinação G).

Na Tabela 5.40 tem-se os valores de carga orgânica volumétrica/específica aplicada e removida e na Tabela 5.41 tem-se os indicadores de desempenho para o hidrogênio calculados na combinação G.

Tabela 5.40 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação G.

Parâmetro		10	11	16	17
M_{SVT}	(g)	21,8	13,7	16,3	8,0
$COVA_{STA}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	14,3	14,0	14,1	14,0
$COVR_{SFE}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,5	3,3	2,2	1,9
$COVA_{CTA}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,7	4,9	6,1	6,2
$COVR_{CFE}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,3	4,5	4,7	4,7
$COEA_{STA}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,2	3,5	3,0	6,2
$COER_{SFE}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4	0,8	0,5	0,8
$COEA_{CTA}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,7	1,2	1,3	2,7
$COER_{CFE}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,7	1,1	1,0	2,1

Tabela 5.41 – Índices de desempenho calculados na Combinação G.

Parâmetros		Condições			
		10	11	16	17
n_{H_2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	0,006	0,005	0,05	0,03
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	1,7	1,5	13,5	7,7
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3	0,4	2,9	3,4
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,1	0,1	1,0	0,6
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,7	0,5	6,2	4,1
H ₂	Fração molar H ₂ no biogás (%)	7	5	39	22
CH ₄	Fração molar CH ₄ no biogás (%)	2	0	0	0
CO ₂	Fração molar CO ₂ no biogás (%)	91	95	61	77

A variação de estratégia de alimentação (batelada/batelada alimentada) não alterou o comportamento do sistema com relação aos valores de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais. Nas Combinação G notou-se a diminuição do valor do pH e geração de ácidos voláteis totais, como é esperado de um processo que tem como objetivo a produção de hidrogênio e indicando que a alcalinidade total presente no afluente foi suficiente para manter a estabilidade do sistema (Tabela 5.39).

Quanto aos compostos intermediários no efluente da combinação G, notou-se a predominância do ácido acético, além da presença do ácido propiônico nas quatro condições, nas condições 16 e 17 houve também presença de etanol.

É possível observar que as eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO (Figura 5.216) mantiveram-se baixas mesmo com a variação da concentração afluyente, sendo que a eficiência média para todas as condições foi de 15% com um desvio padrão de 6% para amostras não filtradas e 18% com um desvio padrão de 6% para amostras filtradas, que era esperado em um processo acidogênico.

Não foi notada diferença significativa na remoção de matéria orgânica na forma de carboidrato (Figura 5.217), sendo que as eficiências médias de remoção de carboidrato das condições 10 e 11 foram de 89% para amostras não filtradas, com desvio padrão de 1%, e para as condições 16 e 17 a média foi de 75 % ,para amostras não filtradas, com desvio padrão de 2%. Os resultados obtidos indicaram que, independentemente da forma de alimentação (batelada ou batelada alimentada), o reator apresentou bom desempenho no consumo de carboidrato.

A produção volumétrica de biogás (Figura 5.218) aumentou ligeiramente com a mudança para batelada alimentada, levando em conta o período estável de cada operação (valores médios da condição 10 e 16: $277 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, com desvio padrão de $62 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$, e da condição 11 e 17: $361 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$ com desvio padrão de $66 \text{ NmL.Ciclo}^{-1}$). Quanto a composição do biogás gerado (Figura 5.219) observou-se uma menor concentração de hidrogênio no biogás ao se trabalhar em batelada alimentada (valor médio de concentração de hidrogênio no biogás – condição 10: $0,7 \text{ mmol.L}^{-1}$, condição 11: $0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$; condição 16 : $3,5 \text{ mmol.L}^{-1}$; condição 17 : $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$).

Nas condições 10 e 11, que foi adicionada solução de sais sem sulfato ferroso e de níquel no afluyente, houve produção de metano na condição 10 que trabalhou com alimentação em batelada (5% do tempo de ciclo), mas na condição 11 não houve presença de metano, indicando

que a mudança de estratégia de alimentação para batelada alimentada (condição 11) foi responsável pela rota metanogênica não ter sido verificada.

Observando os valores das cargas orgânicas da Combinação G (Tabela 5.40) tem-se uma tendência de aumento de valores de cargas orgânicas específicas quando a forma de alimentação foi batelada alimentada (condição 11 e 17), devido aos menores valores de sólidos do reator na forma M_{SVT} das condições 11 e 17, se comparados com os valores das condições 10 e 16.

A menor quantidade de sólidos do reator também influenciou os valores de produtividade molar específica, que foram maiores nas condições em batelada alimentada, principalmente comprando os resultados das condições 16 e 17. Porém, os outros índices desempenho (produtividade molar, rendimentos molares e fração molar de hidrogênio no biogás) indicaram melhores valores nas condições que operaram em batelada (Tabela 5.41). Assim, pode-se dizer que as condições em batelada resultaram em uma produção maior de hidrogênio, que é um dos objetivos do presente trabalho.

5.20.8 Combinação H – Variável estudada: Tratamento térmico do inóculo

A Combinação H é composta pelas condições 13 e 14, em que o reator foi operado com tempo de ciclo de 3 horas, o afluente foi a base de vinhaça (ARV 67%) e melaço (ARM 33%), a concentração do afluente foi de $3000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, não foi adicionada solução de sais e o reator foi operado em batelada sequencial, a única diferença entre essas condições foi que na condição 13 foi realizado o pré-tratamento térmico do inóculo e na condição 14 não foi realizado nenhum tratamento.

A Tabela 5.42 apresenta os valores médios dos parâmetros experimentais monitorados nas condições 13 e 14.

Tabela 5.42 – Parâmetros médios monitorados na Combinação H.

		Condição 13		Condição 14	
Parâmetro		Afuente	Efluente	Afuente	Efluente
C _{ST}	(mgDQO.L ⁻¹)	3238	2826	3313	2639
C _{SF}	(mgDQO.L ⁻¹)	3140	2715	2735	2556
ε _{ST}	(%)	—	13	—	20
ε _{SF}	(%)	—	16	—	23
C _{CT}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1129	158	1237	165
C _{CF}	(mgCarboidrato.L ⁻¹)	1118	142	1165	152
ε _{CT}	(%)	—	86,0	—	86,7
ε _{CF}	(%)	—	87,4	—	87,7
pH	(u)	5,6	4,8	5,8	4,9
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	522	1125	462	1043
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	176	218	177	247
ST	(mg.L ⁻¹)	3572	2669	3128	2181
SVT	(mg.L ⁻¹)	2590	1694	2263	1358
SST	(mg.L ⁻¹)	136	113	83	76
SSV	(mg.L ⁻¹)	110	93	70,4	72
M _{SVT}	(g)	—	12,0	—	9,8
C _X	(gSVT.L ⁻¹)	—	3,5	—	2,8
C _{X'}	(gSVT.gsuporte ⁻¹)	—	0,01	—	0,01
V _G	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	141	—	134
V _{H2}	(NmL.Ciclo ⁻¹)	—	21	—	13
Compostos Intermediários					
EtOH	(mmol.L ⁻¹)	—	0,6	—	2,6
HAc	(mmol.L ⁻¹)	—	7,2	—	9,2
HPr	(mmol.L ⁻¹)	—	1,9	—	3,2
HBut+HIsoBut	(mmol.L ⁻¹)	—	1,1	—	1,8

A Figura 5.220 e a Figura 5.221 apresentam o monitoramento das eficiências de remoção para amostras não filtradas e filtradas da matéria orgânica na forma de DQO e na forma de carboidratos, respectivamente, para as condições da combinação H.

Figura 5.220 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO: $\diamond$ – amostras não filtradas (ϵ_{ST}); $\square$ – amostras filtradas (ϵ_{SF}) (Combinação H).

Figura 5.221 – Eficiência de remoção de carboidrato: $\blacklozenge$ – amostras não filtradas (ϵ_{CT}); $\diamond$ – amostras filtradas (ϵ_{CF}) (Combinação H).

A produção de biogás por ciclo, em aspecto quantitativo, pode ser observada na Figura 5.222 e a composição do biogás gerado na Figura 5.223.

Figura 5.222 – Volume de biogás (V_G) produzido por ciclo (Combinação H).

Figura 5.223 – Concentrações de dióxido de carbono ($\square - CO_2$), metano ($\circ - CH_4$) e hidrogênio ($\Delta - H_2$) do biogás no final do ciclo (Combinação H).

Na Tabela 5.43 tem-se os valores de carga orgânica volumétrica/específica aplicada e removida e na Tabela 5.44 tem-se os indicadores de desempenho para o hidrogênio calculados na combinação H.

Tabela 5.43 – Cargas orgânicas calculadas na Combinação H.

Parâmetro		Condições	
		13	14
M_{SVT}	(g)	12,0	9,8
$COVA_{STA}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,5	7,8
$COVR_{SFE}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,2	1,8
$COVA_{CTA}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,6	2,9
$COVR_{CFE}$	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,3	2,5
$COEA_{STA}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,2	2,8
$COER_{SFE}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4	0,6
$COEA_{CTA}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,8	1,0
$COER_{CFE}$	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,7	0,9

Tabela 5.44 – Índices de desempenho calculados na Combinação H.

Parâmetros		Condições	
		13	14
n_{H_2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	0,007	0,004
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	1,9	1,2
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,6	0,4
RMCA _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	0,3	0,2
RMCR _{S,m}	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	1,6	0,7
H ₂	Fração molar H ₂ no biogás (%)	15	10
CH ₄	Fração molar CH ₄ no biogás (%)	0	0
CO ₂	Fração molar CO ₂ no biogás (%)	85	90

O pré-tratamento térmico do inóculo não alterou o comportamento do sistema com relação aos valores de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais. Na Combinação G notou-se a diminuição do valor do pH e geração de ácidos voláteis totais, como é esperado de um processo que tem como objetivo a produção de hidrogênio e indicando que a alcalinidade total presente no afluente foi suficiente para manter a estabilidade do sistema (Tabela 5.42).

Quanto aos compostos intermediários no efluente da combinação H, notou-se a predominância do ácido acético, seguido do ácido propiônico.

É possível observar que as eficiências de remoção de matéria orgânica na forma de DQO (Figura 5.220) mantiveram-se baixas, mesmo com a variação da concentração afluenta, sendo que a eficiência média para todas as condições foi de 16% com um desvio padrão de 8% para amostras não filtradas e 19% com um desvio padrão de 8% para amostras filtradas, que era esperado em um processo acidogênico.

As eficiências de remoção de carboidratos não apresentaram diferenças significativa entre as condições 13 e 14 (Figura 5.221), sendo que a eficiência média para as duas condições foi de 85% com um desvio padrão de 5% para amostras não filtradas e 86% com um desvio padrão de 5% para amostras filtradas. Portanto, o sistema se mostrou estável e observou-se altas eficiências de remoção de carboidratos.

Os volumes de biogás produzidos nas condições da Combinação H (Figura 5.222) foram semelhantes. Quanto à concentração de hidrogênio no biogás gerado, foi notada uma tendência de melhora ao se realizar o tratamento térmico do inóculo (Figura 5.223). É importante destacar que mesmo na condição sem tratamento térmico não foi produzido metano.

Observou-se que as produtividades (PrM e PrME) e rendimentos molares (RMCA e RMCR) calculados para o biohidrogênio e a fração molar de hidrogênio no biogás (Tabela 5.44) também mostraram uma tendência de melhora, apesar dos valores serem próximos, com a realização do tratamento térmico do inóculo.

Nos trabalhos de Moncayo *et al.* (2015) e Lovato *et al.* (2015), que estudaram a produção de hidrogênio em ASBR no tratamento de água residuária a base de glicerina, também verificou-se que as produtividades e os rendimentos molares calculados para o hidrogênio mostraram uma tendência de melhora quando o tratamento térmico foi realizado, apesar deles não terem considerado significativas as diferenças entre os resultados obtidos.

Cisneros-Pérez *et al.* (2015) estudaram a influência de dois diferentes tratamentos de inóculo (“heat shock” and “cell-wash-out”) na produção de hidrogênio em reator EGSB,

concluindo que os dois tratamentos tem maior efeito durante os estágios iniciais da fermentação. Luo *et al.* (2010) estudaram vários tipos de tratamento do inóculo na produção de hidrogênio a partir da fermentação termofílica, de água do processamento da mandioca, em reatores batelada e contínuo. No reator batelada foi observado que a melhor condição foi sem nenhum tipo de tratamento do inóculo, porém no reator contínuo não foi notada diferença entre os experimentos, o que indicou que os tratamentos do inóculo só tiveram efeito inicial sobre a produção de hidrogênio, o mesmo percebido por Cisneros-Pérez *et al.* (2015). Assim, existem divergências quanto à realização do pré-tratamento do inóculo, mas como no presente trabalho foi notada uma tendência de melhora nos índices de desempenho para o hidrogênio na condição em que foi realizado o pré-tratamento, este continuou sendo realizado nas condições subsequentes.

5.20.9 Comparação com trabalhos da literatura

A condição que apresentou melhores índices de desempenho para o hidrogênio foi a condição 16 e esta foi a condição utilizada para comparação com outros trabalhos que utilizaram vinhaça na produção de hidrogênio.

Vale citar que os índices de desempenho obtidos na condição 16 tem baixos valores se comparados com o tratamento de substratos puros, como a sacarose (condições 1 e 2, do presente trabalho), porém esses resultados são melhores do que os obtidos na condição 3, em que se trabalhou com a codigestão de vinhaça com sacarose, sendo que a porcentagem de vinhaça no afluente da condição 3 era de 33% e na condição 16 essa porcentagem era de 67% (PrM condição 3 = $8,3 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e PrM condição 16 = $13,5 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$).

A Tabela 5.45 apresenta os melhores resultados obtidos em alguns trabalhos que utilizaram vinhaça como substrato para produção de hidrogênio. Apenas o presente trabalho e o de Reis *et al.* (2015) estudaram a codigestão da vinhaça com um cosubstrato mais biodegrável,

sendo que Reis *et al.* (2015) trabalhou com glicose, que é um substrato puro e de utilização menos viável que o melaço. Outro ponto importante que deve ser destacado é a estabilidade atingida no presente trabalho enquanto que grande parte dos outros estudos apresentaram uma alta instabilidade, com picos e quedas acentuados.

Tabela 5.45 – Comparação entre diferentes trabalhos que utilizaram vinhaça como substrato para produção de hidrogênio

Substrato	Reator	*TDH ** t_c (h) ^a	Volume do reator (L)	Concentração Afluente ($\frac{mgDQO}{L}$)	Fração Molar (%)		PrM ($\frac{molH_2}{m^3.d}$)	RMCR ($\frac{molH_2}{kgDQO}$)	Referência
					H ₂	CH ₄			
67% Vinhaça + 33% Melaço	AnSBBR	3**	5,0	6000	39	0	13,5	6,2	Presente trabalho
Vinhaça	APBR	24*	3,5	36400	11	0	3,8 ^b	2,5	Ferraz Júnior <i>et al.</i> (2015)
25% Vinhaça + 75% Glicose ¹	AFBR	6*	1,5	5000	25 ^b	0	-	14,7	Reis <i>et al.</i> (2015)
Vinhaça ²	AFBR	1*	1,5	5000	34	0	-	18,4	Reis <i>et al.</i> (2015)
Vinhaça da produção de tequila	SBR	18*	4	5000	-	-	29,7 ^b	7,8 ^b	Buitrón <i>et al.</i> (2014)
Vinhaça da produção de tequila	AnSBBR	6**	6	3000	29	0	48,8	4,5 ^b	Buitrón e Carvajal (2010)

^a O AnSBBR não utiliza o conceito de TDH e sim de tempo de ciclo (t_c), processo descontínuo.

^b Valor calculado com dados fornecidos pelos respectivos trabalhos.

¹Primeira etapa do trabalho de Reis *et al.* (2015).

²Segunda etapa do trabalho de Reis *et al.* (2015).

Ferraz Júnior *et al.* (2015) trabalharam com a vinhaça *in natura* (concentração média do afluente de 36,4 g.L⁻¹) e não conseguiram atingir a estabilidade do sistema, após 15 dias de operação foi inibida a produção de hidrogênio. Durante estes 15 dias, a melhor produtividade para o hidrogênio foi de 22,7 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e a fração molar de hidrogênio foi de 46,3%. Durante toda operação não foi observada produção de metano.

Reis *et al.* (2015) trabalharam com dois reatores AFBR, sendo que em um a concentração afluente foi de 5 gDQO.L⁻¹ e no outro a concentração foi de 10 gDQO.L⁻¹. O

reator que apresentou melhores resultados para produção de hidrogênio, para todas as condições trabalhadas, foi o que utilizou concentração afluente de 5 gDQO.L^{-1} (os resultados apresentados são referentes a esse reator). Esse trabalho pode ser dividido em duas etapas, a primeira foi o estudo da codigestão de vinhaça com glicose, em que foi estudada influência da porcentagem de vinhaça no afluente (0%, 25%, 75% e 100% de vinhaça) na produção de hidrogênio, nessa etapa o tempo de detenção hidráulica foi de 6 horas. Na segunda etapa o afluente foi composto de 100% de vinhaça e foi estudada a influência do tempo de detenção hidráulica (6, 4, 2 e 1 horas) na produção de hidrogênio. Da primeira etapa verificou-se que o aumento da porcentagem vinhaça no afluente prejudicou a produção de hidrogênio (a fração molar de hidrogênio no biogás diminuiu com o aumento da porcentagem de vinhaça no afluente), como também foi visto no presente trabalho, e verificou-se produção de metano na condição com 100% de vinhaça no afluente. Os melhores resultados foram obtidos na condição com 25% de vinhaça. Na segunda etapa verificou-se que o melhor resultado para produção de hidrogênio foi obtido com um tempo de detenção hidráulica de 1 hora.

Nos trabalhos de Buitrón e Carvajal (2010) e Buitrón *et al.* (2014) foram apresentados apenas os valores máximos obtidos durante a operação do reator, e não a média de todo o período de operação. O que pode indicar a dificuldade de se obter estabilidade na produção de hidrogênio utilizando vinhaça como substrato.

Buitrón e Carvajal (2010) também trabalharam com AnSBBR, e avaliaram temperatura (25°C e 35°C), tempo de ciclo (12 e 6 horas) e concentração afluente (nas condições que trabalharam com temperatura de 25°C a concentração variou de 0,5 a 3 gDQO.L^{-1} , e para as condições com temperatura de 35°C a concentração variou de 1 a 5 gDQO.L^{-1}). Para toda condição a biomassa foi adaptada e ativada por 7 dias, pela alimentação do reator com meio apenas a base de glicose, e após esse período o reator foi alimentado com vinhaça. Nas condições em que a temperatura de operação foi 25°C e tempo de ciclo de 6 horas não houve

produção de hidrogênio. A produção de hidrogênio também não foi obtida na operação a 25°C e tempo de ciclo de 12 horas, quando a concentração foi aumentada de 2 gDQO.L⁻¹ para 3 gDQO.L⁻¹. Um comportamento similar foi obtido ao se trabalhar na temperatura de 35°C e tempo de ciclo de 12 horas. Os autores concluem que a produção de hidrogênio pode não ter sido verificada pela toxicidade da água residuária e que as melanoidinas presentes na vinhaça podem ter causado essa toxicidade. A maior produtividade de hidrogênio foi obtida na condição em que o reator foi operado a 35°C, com tempo de ciclo de 6 horas e com concentração afluenta de 3 gDQO. L⁻¹.

Buitrón *et al.* (2014) estudaram a produção de hidrogênio em SBR, utilizando vinhaça da produção de tequila como substrato. As concentrações estudadas foram de 500, 1000 e 5000 mgDQO.L⁻¹, com um tempo de detenção hidráulica de 18 horas. Os autores verificaram que o aumento da concentração favoreceu a produção de hidrogênio, assim como foi verificado no presente trabalho. Ainda segundo Buitrón *et al.* (2014), a concentração do substrato desempenha um importante papel na produção de hidrogênio, o aumento da concentração de substrato deve aumentar o desempenho de produção de hidrogênio com base na quantidade de substrato alimentado ao reator e igualmente disponível para os microrganismos. A concentração do substrato não é universal, e varia dependendo do substrato utilizado. A possível razão é a diferença no conteúdo de carboidratos e a natureza dos substratos utilizados nas reações de fermentação.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos e a discussão apresentada sobre o desempenho do AnSBBR com agitação mecânica tratando água residuária a base de vinhaça visando à produção de biohidrogênio, permitem que sejam realizadas as seguintes conclusões:

- Os melhores resultados obtidos foram na condição em que o reator foi operado com tempo de ciclo de 3 horas, tempo de alimentação foi 10 minutos (caracterizando batelada), o inóculo teve tratamento térmico, o afluente era composto de vinhaça (ARV 67%) e melaço (ARM 33%), com uma concentração de 6000 mgDQO.L⁻¹ e sem suplementação de micronutrientes. Nesta condição a produtividade molar foi de 13,5 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e a fração molar do hidrogênio no biogás foi de 39%. A rota metanogênica não foi verificada nesta condição. Sendo assim, a codigestão de melaço e vinhaça em AnSBBR com agitação mecânica para a produção de hidrogênio se mostrou viável.
- O sistema se mostrou estável e apresentou baixa remoção de matéria orgânica na forma de DQO (aproximadamente 19%, para amostras filtradas) e alta remoção de matéria orgânica na forma de carboidratos (aproximadamente 85%, para amostras filtradas), independentemente dos parâmetros avaliados.
- A análise dos metabólitos intermediários indicou que houve o predomínio da via do ácido acético, que era a rota preferencial desejada para produção de hidrogênio a partir dos substratos utilizados.
- Os resultados obtidos nas condições com afluente apenas a base de sacarose (100% ARS) são compatíveis com os resultados obtidos na literatura e o aumento a concentração afluente resultou em melhores índices de desempenho para o hidrogênio. Foi possível a produção de hidrogênio pela codigestão da vinhaça com sacarose (33% ARV + 67% ARS) de maneira estável, apesar de ter apresentado

valores menores de índices de despenho para o hidrogênio se comparados com os índices obtidos com meio apenas a base de sacarose (devido a menor biodegradabilidade da vinhaça com relação à sacarose).

- Foi possível a produção de hidrogênio com afluente apenas a base de melaço (100%ARM), apesar da menor biodegradabilidade do melaço em relação a sacarose. O aumento da concentração afluente favoreceu o desempenho do reator quanto à produção de hidrogênio. A codigestão da vinhaça com melaço (afluente composto por 33ARV+67%ARM) se mostrou viável, pois a estabilidade do sistema e a produção de hidrogênio foram verificados.
- A diminuição do tempo de ciclo de 3 para 4 horas favoreceu a produção de hidrogênio e resultou em melhores valores para os índices de desempenho.
- O aumento da porcentagem de vinhaça no afluente se mostrou desfavorável para a produção de hidrogênio, o que mostra a necessidade da codigestão. Também pode-se dizer que existe uma porcentagem máxima de vinhaça que viabiliza a produção de biohidrogênio através da codigestão da vinhaça com melaço, essa porcentagem foi de 67% (composição afluente com porcentagem máxima de vinhaça: 67%ARV+33%ARM).
- A suplementação de micronutrientes no afluente não influenciou consideravelmente o volume de biogás produzido. No entanto, a retirada total da solução de sais do afluente (não realização da suplementação de micronutrientes) resultou em um aumento da concentração de hidrogênio no biogás, dos valores dos índices de desempenho (produtividades e rendimentos molares para o hidrogênio), da fração molar de hidrogênio e, nas condições em batelada, na ausência de metano no biogás.

- O aumento da concentração afluenta (3000/6000/9000 mgDQO.L⁻¹) favoreceu a produção de biogás e de hidrogênio, resultando em melhores índices de desempenho para o hidrogênio.
- A mudança de tipo de alimentação de batelada para batelada alimentada aumentou a produção de biogás, mas com uma menor concentração de hidrogênio (menor produção de hidrogênio), e a produtividade molar e os rendimentos molares para o hidrogênio tiveram menores valores, ou seja, a operação em batelada se mostrou mais favorável à produção de hidrogênio. Nas condições que o reator operou em batelada alimentada a rota metanogênica não foi verificada.
- O pré-tratamento térmico do inóculo indicou uma tendência de melhora nos resultados de produtividade e o rendimento molares para o hidrogênio.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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**, v.32, p.3141-3146, 2007.
- 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**, v. 33, p. 6509-6514, 2008.
- BADIEI, M.; JAHIM, J.M.; ANUAR, N.; ABDULLAH, S.R.S. Effect of hydraulic retention time on biohydrogen production from palm oil mill effluent in anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 5912-5919, 2011.
- BOXMA, B.; DE GRAAF, R. M.; VAN DER STAAY, G. W. M.; VAN ALEN, T. A.; RICARD, G.; GABALDON, T.; VAN HOEK, A. H. A. M.; MOON-VAN DER STAAY, S. Y.; KOOPMAN, W. J. H.; VAN HELLEMOND, J. J.; TIELENS, A. G. M.; FRIEDRICH, T.; VEENHUIS, M.; HUYNEN, M. A.; HACKSTEIN, J. H. P. An anaerobic mitochondrion that produces hydrogen. **Nature**, v.434 (7029), p.74-79, 2005.
- BUITRÓN, G., KUMAR, G., MARTINEZ-ARCE, A, MORENO, G. Hydrogen and methane production via a two-stage processes (H_2 -SBR + CH_4 -UASB) using tequila vinasses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, p.19249-19255, 2014.
- BUITRÓN, G.; CARVAJAL, C. Biohydrogen production from Tequila vinasses in an anaerobic sequencing batch reactor: Effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention time. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9071-9077, 2010.
- CHEN, W.; SUNG, G.S.; CHEN, S. Biological hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor: pH and cyclic duration effects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 227-234, 2009.

- CHEONG, D-Y.; HANSEN, C. L.; STEVENS, D. K. Production of bio-hydrogen by mesophilic anaerobic fermentation in an acid-phase sequencing batch reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v.96, p.421-432, 2007.
- CHONG, P.S., JAHIM, J.M., HARUN, S., LIM, S.S., ABD MUTALIB, S., HASSAN, O., NOR, M.T.M. Enhancement of batch biohydrogen production from prehydrolysate of acid treated oil palm empty fruit bunch. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 9592-9599, 2013.
- CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**, v. 33 p. 2752–2761, 2013.
- CISNEROS-PÉREZA, C., CARRILLO-REYESA, J., CELIS, L. B., ALATRISTE-MONDRAGÓN, F., ETCHEBEHERE, C., RAZO-FLORES, E. Inoculum pretreatment promotes differences in hydrogen production performance in EGSB reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.40, p. 6329–6339, 2015.
- DAGUE, R.R.; HABBEN, C.E.; PIDAPARTI, S.R. Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, v.26, p.2429-2432, 1992.
- DAS, D.; VEZIROGLU, T. N. Hydrogen production by biological processes : a survey of literature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.26, p.13-28, 2001.
- 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 – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, 1987.
- FANG, H. H. P., ZHANG, T.; LIU, H. Microbial diversity of a mesophilic hydrogen-producing sludge. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.58, p.112-118, 2002.

- FANG, H. H. P.; LIU, H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. **Bioresource Technology**, v.82, p.87-93, 2002.
- FANG, H. H. P.; LIU, H.; ZHANG, T. Characterization of a hydrogen-producing granular sludge. **Biotechnology Bioengineering**, v.78, p. 44-52, 2002
- FERNANDES, L.; KENNEDY, K.J.; NING, Z. Dynamic modeling of substrate degradation in sequencing batch anaerobic reactors (SBAR). **Water Research**, v.27, p.1619-1628, 1993.
- FERRAZ JÚNIOR, A. D. N., ETCHEBEHERE C., ZAIAT, M. Mesophilic hydrogen production in acidogenic packed-bed reactors (APBR) using raw sugarcane vinasse as substrate: Influence of support materials. **Anaerobe**, v.34, p. 94-105, 2015.
- FORESTI, E. Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: CAMPOS, J. R. Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Projeto PROSAB. ed.1. Rio de Janeiro: ABES, 1999.
- GIOANNIS, G., FRIARGIU, M., MASSI, E., MUNTONI, A., POLETTINI, A., POMI, R., SPIGA, D. Biohydrogen production from dark fermentation of cheese whey: Influence of pH. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, p.20930 – 20941, 2014
- GIOANNIS, G.; MUNTONI, A.; POLETTINI, A.; POMI, R. A review of dark fermentative hydrogen production from biodegradable municipal waste fractions. **Waste Management**, v.33, p.1345-1361, 2013.
- GUWY, R. A. J; HAWKES, F. R.; HAWAKES, D. L.; ROZZI, A. G. Hydrogen production in a high rate fluidized bed anaerobic digester. **Water Research**, v.31, p.1291-1298, 1997.
- HAWKES, F. R.; DINSDALE, R.; HAWKES D. L.; HUSSY I. Sustainable fermentative hydrogen production: Challenges for process optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.27, p.1339-1347, 2002.

- HUNG, C. H.; CHANG, Y. T.; CHANG, Y. J. Roles of microorganisms other than *Clostridium* and *Enterobacter* in anaerobic fermentative biohydrogen production systems - A review. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8437-8444, 2011.
- INOUE, R.K.; LIMA, D.M.F.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M. Biohydrogen production in a fed-batch AnSBBR with agitation treating sucrose based wastewater: effects of organic loading, influent concentration and cycle/fill time. **Journal of Environmental Management**, 2014.
- KAPDAN, I. K.; KARGI, F. Bio-hydrogen production from waste materials. **Enzyme and Microbial Technology**, v.38, p. 569-582, 2006.
- KHANAL, S. K. Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and applications. John Wiley & Sons, 2008.
- KHANAL, S.; CHEN, W.; SUNG, S. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.29, p.1123-1131, 2003.
- KIM, S; HAN, S; SHIN, H. Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16 S rDNA-based analysis of the microbial community in a continuous fermenter. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 199-207, 2006.
- LAIME, E. M. O.; FERNANDES, P. D.; OLIVEIRA, D. C. S.; FREIRE, E. A. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. **Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas**, v. 5, p. 16-29, 2011.
- LAY, J. J.; LEE, Y. J.; NOIKE, T. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. **Water Research**, v.33, p.2579-2586, 1999.
- LAZARO, C. Z., PERNA, V., ETCHEBEHERE, C., VARESCHE, B. A. Sugarcane vinasse as substrate for fermentative hydrogen production: The effects of temperature and substrate concentration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, p.6407-6418, 2014.

- LEE, D.-J.; SHOW, K.-Y.; SU, A. Dark fermentation on biohydrogen production: Pure culture. **Bioresource Technology**, v.102, p.8393-402, 2011.
- LEE, K. S.; LIN, P. J.; CHANG, J. S. Temperature effects on biohydrogen production in a granular sludge bed induced by activated carbon carriers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.31, p.465-472, 2006.
- 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**, v.33, p.579-586, 2008.
- LIMA, D. M. F., LAZARO, C. Z., RODRIGUES, J. A. D., RATUSZNEI, S. M., ZAIAT, M. Optimization performance of an AnSBBR applied to biohydrogen production treating whey. **Journal of Environmental Management**, 2015 (submitted).
- LIN, C. Y.; CHANG, R. C. Fermentative hydrogen production at ambient temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.29, p.715-720, 2004.
- LOVATO, G., BEZERRA, R.A., RODRIGUES, J.A., RATUSZNEI, S.M., ZAIAT, M. Effect of feed strategy on methane production and performance of an AnSBBR treating effluent from biodiesel production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.166, p.2007-2029, 2012.
- LOVATO, G.; MONCAYO BRAVO, I.S. RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D., ZAIAT, M. The effect of organic load and feed strategy on biohydrogen production in an AnSBBR treating glycerin-based wastewater. **Journal of Environmental Management**, 2015.
- LUO, G., XIE, L., ZOU, Z., WANG, W., ZHOU, O. Evaluation of pretreatment methods on mixed inoculum for both batch and continuous thermophilic biohydrogen production from cassava stillage. **Bioresource Technology**, v.101, p. 959–964, 2010.
- MANSSOURI, M.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.; ZAIAT, M. Effects of Organic Loading, Influent Concentration and Feed Time on Biohydrogen Production in a

- Mechanically Stirred AnSBBR Treating Sucrose Based Wastewater. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v171, p.1832-1854, 2013.
- Mironczuk, A. M., Rakicka, M., Biegalska, A., Rymowicz, W., Dobrowolsk, A. A two-stage fermentation process of erythritol production by yeast *Y. lipolytica* from molasses and glycerol. **Bioresource Technology**, v.198, p. 445-455, 2015.
- MONCAYO, I.S. B. LOVATO, G.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D., ZAIAT, M Biohydrogen production in an AnSBBR treating glycerin-based wastewater: effects of organic loading, influent concentration and cycle time. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 2014.
- MORAES, B. S, TRIOLO, J. M., LECONA, V. P, ZAIAT, M., SOMMER, S. G. Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse. **Bioresource Technology**, v.190, p.227-234, 2015.
- MORAES, B. S.; JUNQUEIRA, T.L.; PAVANELLO, L.G.; CAVALETT A.O.; MANTELATTO, P. E.; BONOMI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? **Applied Energy**, v.113, p.825–835, 2014.
- MOSEY, F. E. Mathematical modelling of the anaerobic digestion process regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. **Water Science and Technology**, v.15, p.209-232, 1983.
- MU, Y.; YU, H.Q.; WANG, Y. The role of pH in the fermentative H₂ production from an acidogenic granule-based reactor. **Chemosphere**, v. 64, p. 350-358, 2006
- ONODERA, T.; SASE, S.; CHOEISAI, P.; YOOCHATCHAVAL, W.; SUMINO, H.; YAMAGUCHI, T.; EBIE, Y.; XU, K.; TOMIOKA, N.; MIZUOCHI, M.; SYUTSUBO, K. Development of a treatment system for molasses wastewater: The effects of cation

- inhibition on the anaerobic degradation process. **Bioresource Technology**, v.131, p.295-302, 2013.
- PANT, D.; ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v.98, p.2321-2334, 2007.
- REIS, C. M., CAROSIA, M. F., SAKAMOTO, I. K. VARESCHE, M. B. A., SILVA, E. L. Evaluation of hydrogen and methane production from sugarcane vinasse in an anaerobic fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.40, p. 8498 -8509, 2015.
- REN, N.; GUO, W.; WANG, X.; XIANG, W.; LIU, B.; DING, J.; CHEN, Z. Effects of different pretreatment methods on fermentation types and dominant bacteria for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.4318-4324, 2006.
- ROBERTIELLO, A. Upgrading of agricultural and agroindustrial wastes: the treatment of distillery effluents (vinasses) in Italy. **Agricultural Wastes**. v.4, p.387–395, 1992.
- RODRIGUES, J.A.D., OLIVEIRA, R. P., RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.; ZAIAT, M. AnSBBR applied to a personal care industry wastewater treatment: effects of fill time, volume treated per cycle, and organic load. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.163, p.127-142, 2011.
- ROSA, P. R. F., SANTOS, S. C., SAKAMOTO, I. K., VARESCHE, M. B. A., SILVA, E. L. The effects of seed sludge and hydraulic retention time on the production of hydrogen from a cassava processing wastewater and glucose mixture in an anaerobic fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39 p.13118-13127, 2014.
- SÁ, L. R. V; CAMMAROTA, M. C.; DE OLIVEIRA, T. C.; OLIVEIRA, E. M. M.; MATOS, A.; FERREIRA-LEITÃO, V. S. Pentoses, hexoses and glycerin as substrates for biohydrogen production: An approach for Brazilian biofuel integration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p.2986-2997, 2013.

- SANTOS, D.A.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.; ZAIAT, M. AnSBBR with circulation applied to biohydrogen production treating sucrose based wastewater: effects of organic loading, influent concentration and cycle length. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.31, p.659-674, 2014.
- SANTOS, J. D.; SILVA, A. L. L.; COSTA, J. L.; SCHEIDT, G. N.; NOVAK, A. C.; SYDNEY, E. B.; SOCCOL, C. R. Development of a vinasse nutritive solution for hydroponics. **Journal of Environmental Management**, v. 114, p. 8-12, 2013.
- SEARMSIRIMONGKOL, P., RANGSUNVIGIT, P., LEETHOCHAWALIT, M., CHAVADEJ, S. Hydrogen production from alcohol distillery wastewater containing high potassium and sulfate using an anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p.12810-12821, 2011.
- SHEEHAN, G. J.; GREENFIELD, P. F. Utilisation, treatment and disposal of distillery wastewater. **Water Research**, v. 14, p. 257-277, 1979.
- SHI, X.; KIM, D-H.; SHIN, H-S.; JUNG, K-W. Effect of temperature on continuous fermentative hydrogen production from *Laminaria japonica* by anaerobic mixed cultures. **Bioresource Technology**, v.144, p.225-231, 2013.
- SHIN, J. H.; YOON, J. H.; AHN, E. K.; KIM, M. S.; SIM, S. J.; PARK, T. H. Fermentative hydrogen production by the newly isolated *Enterobacter asburiae* SNU-1. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.32, p.192-199, 2007.
- SHOW, K.Y., LEE, D.J., TAY, J.H., LIN, C.Y., CHANG, J.S. Biohydrogen production: Current perspectives and the way forward. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.15616-15631, 2012.
- SHOW, K.-Y.; LEE; D.-J.; CHANG, J.-S. Bioreactor and process design for biohydrogen production. **Bioresource Technology**, v.102, p.8524–33, 2011.

- SUNG, S.W.; DAGUE, R.R. Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor. **Water Environment Research**, v.67, p.294-301, 1995.
- TANISHO, S. A scheme for developing the yield of hydrogen by fermentation. **An Approach to Environmentally Acceptable Technology**, p. 131-140, 2001.
- VALDEZ-VAZQUEZ, I.; RIOS-LEAL E.; ESPARZA-GARCIA F.; CECCHI F.; POGGI-VARALDO H. M. Semi-continuous solid substrate anaerobic reactors for H₂ production from organic waste: mesophilic versus thermophilic regime. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.30, p.1383-1391, 2005.
- VLISSIDIS, A.; ZOUBOULIS, A. I. Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery waste water. **Bioresource Tecnology**, v. 43, p.131-140, 1992.
- WANG, J. L.; WAN, W. Comparison of different pretreatment methods for enriching hydrogen-producing bacteria from digested sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.2934-2941, 2008.
- WANG, J.; WAN, W. Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.799-811, 2009.
- WANG, W., XIE, L., LUO, G., ZHOU, Q., LU, Q. Optimization of biohydrogen and methane recovery within a cassava ethanol wastewater/waste integrated management system. **Bioresource Technology**, v.120, p.165-172, 2012.
- WILKIE, A. C., RIEDESEL, K. J., OWENS, J.M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, p. 63-102, 2000.
- WU, X.; ZHU, J.; DONG; C., MILLER, C.; LI, Y.; WANG, L.; YAO, W. Continuous biohydrogen production from liquid swine manure supplemented with glucose using an anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.6636-6645, 2009.

- WU, X.; ZHU, J.; MILLER, C. Kinetics study of fermentative hydrogen production from liquid swine manure supplemented with glucose under controlled pH, **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v.48, p.477-485, 2013.
- Xia Y, Cai L, Zhang T, Fang HHP. Effects of substrate loading and co-substrates on thermophilic anaerobic conversion of microcrystalline cellulose and microbial communities revealed using high-throughput sequencing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.13652-13659, 2012.
- 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**, v.55, p.29-35, 2001.
- ZHANG, Y.F.; SHEN, J.Q. Effect of temperature and iron concentration on the growth and hydrogen production of mixed bacteria. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 441-446, 2006.