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

GIOVANNA LOVATO

PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO E BIOMETANO EM ANSBBR A PARTIR DA
CODIGESTÃO DE GLICERINA E SORO DE LEITE

VERSÃO CORRIGIDA

SÃO CARLOS

2018

GIOVANNA LOVATO

**PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO E BIOMETANO EM ANSBBR A PARTIR DA
CODIGESTÃO DE GLICERINA E SORO DE LEITE**

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

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues

VERSÃO CORRIGIDA

SÃO CARLOS

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

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.

L896p Lovato, Giovanna
Produção de biohidrogênio e biometano em AnSBBR a partir da codigestão de glicerina e soro de leite / Giovanna Lovato; orientador José Alberto Domingues Rodrigues. São Carlos, 2018.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. AnSBBR. 2. Biohidrogênio. 3. Carga Orgânica. 4. Codigestão. 5. Glicerina. 6. Soro de Leite. 7. Temperatura. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **GIOVANNA LOVATO**.

Título da tese: "Produção de biohidrogênio e biometano em AnSBBR a partir da codigestão de glicerina e soro de leite".

Data da defesa: 23/02/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **José Alberto Domingues Rodrigues**
(Orientador)

(Escola de Engenharia Mauá/EEM)

APROVADA

Prof. Dr. **Edson Luiz Silva**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADA

Prof. Dr. **Ronan Cleber Contrera**

(Escola Politécnica/EP-USP)

APROVADA

Prof. Dr. **Sérgio Francisco de Aquino**

(Universidade Federal de Ouro Preto/UFOP)

APROVADA

Prof. Dr. **Leonardo Henrique Soares Damasceno**

(Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL)

APROVADA

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

Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendiando**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, à minha mãe Lucimara, pelo apoio, paciência e amor incondicional. Ela é a minha heroína e o meu orgulho.

À minha família, por todo o amor e apoio sempre.

Ao Rodrigo, meu namorado, que acredita no meu potencial e que me incentiva todos os dias.

Ao Dr. José Alberto Domingues Rodrigues, pela orientação, pela disponibilidade, pelo apoio, pela dedicação e, acima de tudo, pela grande amizade desde o começo da faculdade. Devo toda minha carreira acadêmica a ele.

À Dra. Suzana Maria Ratusznei, pela orientação e pela amizade. Uma pessoa sempre disposta a ajudar no crescimento profissional e pessoal de cada um de seus alunos.

À Dra. Roberta Albanez, colega de doutorado que virou uma amiga, pela força e disposição de trabalhar.

Aos colegas de laboratório Weriskiney, Victor, Juliane, Marcela, Natalia e Túlio pelo apoio durante os experimentos e pelas boas risadas.

Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo SHS/EESC/USP e a Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia EEM/IMT que disponibilizaram o espaço e o apoio necessário para a realização deste projeto.

À FAPESP, pela bolsa de doutorado concedida (processo nº 2014/07.692-8) e pelo auxílio financeiro nos Projetos Temáticos “Produção de Bioenergia no Tratamento de Águas Residuárias e Adequação Ambiental dos Efluentes e Resíduos Gerados” (processo nº 2009/15.984-0) e “Aplicação do Conceito de Biorrefinaria a Estações de Tratamento Biológico de Águas Residuárias: O Controle da Poluição Ambiental Aliado à Recuperação de Matéria e Energia” (processo nº 2015/06.246-7).

Às pessoas que, cada uma a sua maneira, contribuíram para realização deste trabalho, minha sincera gratidão.

RESUMO

LOVATO, G. **Produção de biohidrogênio e biometano em AnSBBR a partir da codigestão de glicerina e soro de leite**. 2018. 257 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, 2018.

A presente pesquisa teve como proposta avaliar o reator anaeróbio, operado de forma descontínua ou descontínua alimentada, contendo biomassa imobilizada em suporte inerte e com recirculação da fase líquida (AnSBBR) aplicado à produção de biohidrogênio a partir da codigestão de glicerina (efluente da produção de biodiesel) e soro de leite (efluente da produção de laticínios). A estabilidade, os índices de desempenho (referentes à produtividade e rendimento molar do hidrogênio) e o fator de conversão (entre biogás produzido e matéria orgânica consumida) foram analisados em função da composição afluenta (porcentagem de cada substrato alimentado ao sistema), da variação da carga orgânica, do tempo de enchimento e da temperatura (20, 25, 30 e 35°C). Os ensaios foram realizados em diferentes proporções dos substratos utilizando-se variadas cargas orgânicas volumétricas (10,3; 17,1 e 24,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹), as quais foram modificadas em função: (i) da concentração afluenta (3, 5 e 7 gDQO.L⁻¹) e (ii) do tempo de ciclo (4, 3 e 2 h, ou seja, 6, 8 e 12 ciclos diários). Também foram realizados ensaios para a produção de biometano a partir da codigestão proposta nesta pesquisa (com COAV de 7,6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) em diferentes proporções de mistura. Para a produção de biometano, a condição com 75% de soro e 25% de glicerina (base DQO) obteve os melhores resultados: produtividade molar de 101,8 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ e rendimento por carga aplicada de 13,3 molCH₄.kgDQO⁻¹; o que representa um aumento de produtividade de cerca de 9% e 30% quando comparado com a digestão anaeróbia de soro e glicerina puros, respectivamente. A produção de metano no melhor ensaio aconteceu predominantemente pela rota hidrogenotrófica. Para a produção de biohidrogênio, a maior produtividade e rendimento do reator foram obtidas no ensaio operado com razão de mistura de 75% soro e 25% glicerina, com 7 gDQO.L⁻¹ de concentração afluenta, tempo de ciclo de 3 h e tempo de enchimento de 1,5 h (modo batelada alimentada - COAV de 23,9 kgDQO.m⁻³.d⁻¹), a 30°C: foi obtida uma produtividade molar de 129,0 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e rendimento de 5.4 molH₂.kgDQO⁻¹. Esses resultados representam um aumento de produtividade de 145% em relação a mono-digestão do soro na condição inicial, o que indica o benefício significativo da adição de glicerina ao afluenta, provavelmente devido à sua capacidade tamponante, e a otimização das condições

operacionais. A adição de glicerina e o aumento da COAV balancearam as rotas de produção de hidrogênio, sendo produzido de forma mais equilibrada pelas vias do ácido acético, butírico e valérico. A caracterização do consórcio microbiano desse ensaio indicou que a comunidade microbiana presente no AnSBBR foi dominada por *Ethanoligenens* e *Megasphaera*.

Palavras-chave: AnSBBR; biohidrogênio; carga orgânica; codigestão; glicerina; soro de leite; temperatura.

ABSTRACT

LOVATO, G. **Co-digestion of glycerin and whey in AnSBBR for biohydrogen and biomethane production**. 2018. 257 p. Thesis (Doctor's degree) – School of Engineering of São Carlos – Department of Hydraulics and Sanitation, University of São Paulo, 2018.

The current research evaluated an anaerobic reactor, operated in batch or fed-batch mode, containing immobilized biomass in inert support and with recirculation of the liquid phase (AnSBBR), applied to the production of biohydrogen co-digesting glycerin (effluent from biodiesel production process) and whey (effluent from dairy industry). Stability, performance (regarding productivity and molar hydrogen yield) and conversion factor (between biogas produced and organic matter consumed) were analyzed according to the percentage of each substrate fed to the system, organic loading rate, filling time and temperature (20, 25, 30 and 35 °C). Assays were carried out using different substrates proportions and organic loading rates (10.3; 17.1 and 24.0 gCOD.L⁻¹.d⁻¹), which have been modified in function of: (i) influent concentration (3, 5 and 7 gCOD.L⁻¹) and (ii) cycle length (4, 3 and 2 h, i.e. 6, 8 and 12 cycles daily). Assays were also carried out aiming for biomethane production using the proposed co-digestion (with AVOL of 7.6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) with different proportions of substrate mixture. For biomethane production, the assay conducted with 75% whey and 25% glycerin (COD basis) obtained the best results: molar productivity of 101.8 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ and yield per applied load of 13.3 molCH₄. kgCOD⁻¹; which is an increase in productivity of about 9% and 30% when compared with the anaerobic mono-digestion of whey and glycerin, respectively. Methane production in this assay came mainly from the hydrogenotrophic route. For biohydrogen production, the highest productivity and yield were achieved in the assay operated with 75% whey and 25% glycerin, with 7 gCOD.L⁻¹ of influent concentration, 3 h of cycle time and filling time of 1.5 h (fed batch mode - AVOL of 23.9 kgCOD.m⁻³.d⁻¹), at 30°C: a molar productivity of 129.0 molH₂.m⁻³.d⁻¹ and yield of 5.4 molH₂.kgCOD⁻¹ were obtained. These results represent a productivity increase of 145% in relation to whey mono-digestion at its initial condition, which indicates the significant benefit of glycerin addition to the influent, probably due to its buffering capacity, and improvement of operational conditions. The addition of glycerin and the increase in AVOL balanced the hydrogen production routes, since hydrogen was produced similarly by the acetic, butyric and valeric acid routes. The characterization of the microbial consortium of this assay indicated that the microbial community present in the AnSBBR was dominated by *Ethanoligenens* and *Megasphaera*.

Keywords: AnSBBR; biohydrogen; co-digestion; glycerin; organic loading rate; temperature; whey.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Conversão da DQO disponível em resíduos biodegradáveis.....	42
Figura 3.2. Caminho metabólico durante a fermentação de vários substratos pelo <i>Clostridium sp.</i>	45
Figura 3.3. Reação de transesterificação de glicerídeos que produz glicerina.	46
Figura 3.4. Evolução do número de artigos publicados com a palavra codigestão em seus títulos.	49
Figura 3.5. Diferentes tipos de resíduos usados em codigestão para a produção de biogás.....	49
Figura 4.1. Esquema do AnSBBR com recirculação utilizado nos ensaios.....	66
Figura 4.2. Detalhes do: (a) reator, (b) suporte da tela de aço, (c) tela de aço, (d) reservatório.....	66
Figura 4.3. Fotografia do aparato experimental utilizado nos ensaios.....	67
Figura 4.4. Fotografia do material suporte PEBD sem (esquerda) e com (direita) biomassa.....	68
Figura 4.5. Fotografia do material suporte PU sem (esquerda) e com (direita) biomassa.	68
Figura 4.6. Fluxograma da fase para produção de Biometano.....	86
Figura 4.7. Fluxograma das Fases para produção de Biohidrogênio.....	88
Figura 5.1. Concentração de matéria orgânica e eficiências de remoção na forma de DQO no Ensaio 1: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	93
Figura 5.2. Concentração e eficiências de remoção de carboidratos no Ensaio 1: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	93
Figura 5.3. Volume de biogás (V_G) e de metano (V_{CH_4}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 1: ◇ –Biogás; ◆ – Metano; ○ –Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	94
Figura 5.4. Concentração de matéria orgânica e de carboidratos durante o ciclo no Ensaio 1: ● – C_{SF} ; ○ – C_{CF}	94
Figura 5.5. Valores de pH, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 1.....	95
Figura 5.6. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 1: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético ; -x-ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capróico.....	95
Figura 5.7. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 1.....	96
Figura 5.8. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 1: ○ – H_2 ; ● – CH_4 ; Δ – CO_2	96
Figura 5.9. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 2: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	99

Figura 5.10. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 2: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	99
Figura 5.11. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 2: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	99
Figura 5.12. Volume de biogás (V_G) e de metano (V_{CH_4}) na CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 2: ◇ – Biogás; ◆ – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	100
Figura 5.13. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e glicerina durante o ciclo no Ensaio 2: ● – C_{SF} ; ○ – C_{CF} ; ■ – C_{GF}	101
Figura 5.14. Valores de pH, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 2.	101
Figura 5.15. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 2: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético ; -x-ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capríco.	102
Figura 5.16. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 2.	102
Figura 5.17. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 2: ○ – H_2 ; ● – CH_4 ; Δ – CO_2	103
Figura 5.18. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 3: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	105
Figura 5.19. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 3: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	105
Figura 5.20. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 3: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	106
Figura 5.21. Volume de biogás (V_G) e de metano (V_{CH_4}) na CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 3: ◇ – Biogás; ◆ – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	106
Figura 5.22. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e glicerina durante o ciclo no Ensaio 3: ● – C_{SF} ; ○ – C_{CF} ; ■ – C_{GF}	107
Figura 5.23. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 3.	107
Figura 5.24. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 3: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético ; -x-ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capríco.	108
Figura 5.25. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 3.	108

Figura 5.26. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 3: ○ –H ₂ ; ● – CH ₄ ; Δ – CO ₂	109
Figura 5.27. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 4: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	111
Figura 5.28. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 4: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	111
Figura 5.29. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 4: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	111
Figura 5.30. Volume de biogás (V _G) e de metano (V _{CH₄}) na CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C _G) no Ensaio 4: ◇ –Biogás; ♦ – Metano; ○ –Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	112
Figura 5.31. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e glicerina durante o ciclo no Ensaio 4: ● – C _{SF} ; ○ – C _{CF} ; ■ – C _{GF}	113
Figura 5.32. Valores de pH, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 4.....	113
Figura 5.33. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 4: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético ; -x-ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capríco.....	114
Figura 5.34. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 4.....	114
Figura 5.35. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 4: ○ –H ₂ ; ● – CH ₄ ; Δ – CO ₂	115
Figura 5.36. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 5: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	117
Figura 5.37. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 5: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	117
Figura 5.38. Volume de biogás (V _G) e de metano (V _{CH₄}) na CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C _G) no Ensaio 5: ◇ –Biogás; ♦ – Metano; ○ –Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	118
Figura 5.39. Concentração de matéria orgânica e glicerina durante o ciclo no Ensaio 5: ● – C _{MOF} ; ■ – C _{GF}	118
Figura 5.40. Valores de pH, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 5.....	119

Figura 5.41. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 5: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ – ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\bullet$ – ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ – ácido valérico; $\blacktriangle$ – ácido caprício.....	119
Figura 5.42. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 5.....	120
Figura 5.43. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 5: $\circ$ – H_2 ; $\bullet$ – CH_4 ; Δ – CO_2	120
Figura 5.44. Monitoramento da DQO, dos carboidratos e da glicerina nos Ensaio 5: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\circ$ - efluente amostras não filtradas; $\bullet$ – efluente amostras filtradas.....	122
Figura 5.45. Monitoramento do pH, da AB e dos AVT nos Ensaio 5: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\circ$ - efluente amostras não filtradas.....	123
Figura 5.46. Produção volumétrica por ciclo de Biogás ($\diamond$) e Metano ($\blacklozenge$).....	124
Figura 5.47. Perfis de concentração de substrato no afluente ($\blacksquare$), efluente filtrado ($\circ$), ácido acético ($\bullet$), ácido propiônico ($\blacktriangle$), ácido butírico ($\color{red}\bullet$) e metano ($\color{green}\blacklozenge$) (valores experimentais – marcadores e calculados pelo modelo cinético - linhas).....	129
Figura 5.48. Concentração de matéria orgânica e eficiências de remoção na forma de DQO no Ensaio 6: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.....	132
Figura 5.49. Concentração e eficiências de remoção de carboidratos no Ensaio 6: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.	132
Figura 5.50. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 6: $\diamond$ – Biogás; $\blacklozenge$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	133
Figura 5.51. Concentração de matéria orgânica e de carboidratos durante o ciclo no Ensaio 6.....	133
Figura 5.52. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 6.....	134
Figura 5.53. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 6: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ – ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\bullet$ – ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ – ácido valérico; $\blacktriangle$ – ácido caprício.....	134
Figura 5.54. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 6.....	135
Figura 5.55. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 6: $\circ$ – H_2 ; $\bullet$ – CH_4 ; Δ – CO_2	135
Figura 5.56. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 7: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.....	137

Figura 5.57. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 7: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	138
Figura 5.58. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 7: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	138
Figura 5.59. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 7: ◇ – Biogás; ◆ – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	139
Figura 5.60. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 7.....	140
Figura 5.61. Valores de pH, alcalinidade total(AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 7.	140
Figura 5.62. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 7: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético; -x- ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capríco.....	140
Figura 5.63. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 7.....	141
Figura 5.64. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 7: ○ – H_2 ; ● – CH_4 ; Δ – CO_2	141
Figura 5.65. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 8: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	143
Figura 5.66. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 8: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	144
Figura 5.67. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 8: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	144
Figura 5.68. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 8: ◇ – Biogás; ◆ – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	145
Figura 5.69. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 8.....	145
Figura 5.70. Valores de pH, alcalinidade total(AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 8.	146
Figura 5.71. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 8: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético; -x- ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capríco.....	146
Figura 5.72. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 8.....	147

Figura 5.73. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 8: ○ –H ₂ ; ● – CH ₄ ; Δ – CO ₂	147
Figura 5.74. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 9: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	149
Figura 5.75. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 9: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	149
Figura 5.76. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 9: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	150
Figura 5.77. Volume de biogás (V _G) e de hidrogênio (V _{H2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C _G) no Ensaio 9: ◇ – Biogás; ♦ – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	151
Figura 5.78. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 9.	151
Figura 5.79. Valores de pH, alcalinidade total(AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 9.....	152
Figura 5.80. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 9: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético ; -x- ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capríco.....	152
Figura 5.81. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 9.....	153
Figura 5.82. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 9: ○ –H ₂ ; ● – CH ₄ ; Δ – CO ₂	153
Figura 5.83. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 10: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	155
Figura 5.84. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 10: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	155
Figura 5.85. Volume de biogás (V _G) e de hidrogênio (V _{H2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C _G) no Ensaio 9: ◇ – Biogás; ♦ – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	156
Figura 5.86. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 10.	157
Figura 5.87. Valores de pH, alcalinidade total(AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 10.....	157

Figura 5.88. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 10: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ – ácido acético ; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\bullet$ – ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ – ácido valérico; $\blacktriangle$ – ácido capróico.....	158
Figura 5.89. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 10.....	158
Figura 5.90. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 10: $\circ$ – H_2 ; $\bullet$ – CH_4 ; Δ – CO_2	159
Figura 5.91. Monitoramento da DQO, dos carboidratos e da glicerina nos Ensaio 6 a 10: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\circ$ - efluente amostras não filtradas; $\bullet$ – efluente amostras filtradas.....	160
Figura 5.92. Monitoramento do pH, da AT e dos AVT nos Ensaio 6 a 10: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\circ$ - efluente amostras não filtradas.	161
Figura 5.93. Produção volumétrica por ciclo de Biogás ($\diamond$) e Hidrogênio ($\circ$).....	164
Figura 5.94. Perfis de substrato ($\blacksquare$), efluente filtrado ($\circ$), ácido acético ($\bullet$), ácido propiônico ($\blacktriangle$), ácido butírico ($\bullet$), etanol ($\blacktriangle$), ácido valérico ($\bullet$) e hidrogênio ($\diamond$) (valores experimentais e calculados pelo modelo).	169
Figura 5.95. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 11: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.....	172
Figura 5.96. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 11: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.	172
Figura 5.97. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 11: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.....	172
Figura 5.98. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 11: $\diamond$ – Biogás; $\blacklozenge$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.....	173
Figura 5.99. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 11.....	174
Figura 5.100. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 11.....	174
Figura 5.101. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 11: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ – ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\bullet$ – ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ – ácido valérico; $\blacktriangle$ – ácido capróico.....	175
Figura 5.102. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 11.....	175
Figura 5.103. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 11: $\circ$ – H_2 ; $\bullet$ – CH_4 ; Δ – CO_2	175

Figura 5.104. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 12: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	178
Figura 5.105. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 12: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	178
Figura 5.106. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 12: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas	178
Figura 5.107. Medidas de pH no afluente e efluente no Ensaio 12: ● - Efluente; ○ – Afluente.	179
Figura 5.108. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 12: ◇ – Biogás; ◆ – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.....	179
Figura 5.109. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 12.	180
Figura 5.110. Valores de pH, alcalinidade total(AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 12.	180
Figura 5.111. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 12: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético; -x- ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capróico.....	181
Figura 5.112. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 12.	181
Figura 5.113. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 12: ○ – H_2 ; ● – CH_4 ; Δ – CO_2	181
Figura 5.114. Monitoramento da DQO, dos carboidratos e da glicerina nos Ensaios 11, 7 e 12: ■ – afluente amostras não filtradas; ○ - efluente amostras não filtradas; ● – efluente amostras filtradas.	184
Figura 5.115. Monitoramento do pH, da AT e dos AVT nos Ensaios 11, 7 e 12: ■ – afluente amostras não filtradas; ○ - efluente amostras não filtradas.	185
Figura 5.116. Produção volumétrica por ciclo de Biogás (◇) e Hidrogênio (○) nos Ensaios 11, 7 e 12.....	186
Figura 5.117. Perfis de substrato (■), efluente filtrado (○), ácido acético (●), ácido propiônico (▲), ácido butírico (●), etanol (▲), ácido valérico (●) e hidrogênio (◇) (valores experimentais e calculados pelo modelo).....	187
Figura 5.118. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 13: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	191

Figura 5.119. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 13: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	191
Figura 5.120. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 13: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	191
Figura 5.121. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 13: ◇ – Biogás; ◆ – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.....	192
Figura 5.122. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 13.	193
Figura 5.123. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 13.....	193
Figura 5.124. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 13: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético; -x- ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capróico.....	194
Figura 5.125. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 13.....	194
Figura 5.126. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 13: ○ – H_2 ; ● – CH_4 ; Δ – CO_2	194
Figura 5.127. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 14: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	197
Figura 5.128. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 14: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	197
Figura 5.129. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 14: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.....	197
Figura 5.130. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 14: ◇ – Biogás; ● – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.....	198
Figura 5.131. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 14.	199
Figura 5.132. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 14.....	199
Figura 5.133. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 14: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético; -x- ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capróico.....	200

Figura 5.134. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 14.	200
Figura 5.135. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 14: $\circ$ – H_2 ; $\bullet$ – CH_4 ; Δ – CO_2	200
Figura 5.136. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 15: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.....	203
Figura 5.137. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 15: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.	203
Figura 5.138. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 15: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas	203
Figura 5.139. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 15: $\diamond$ – Biogás; $\bullet$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	204
Figura 5.140. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 15.....	205
Figura 5.141. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 15.....	205
Figura 5.142. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 15: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ – ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\bullet$ – ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ – ácido valérico; $\blacktriangle$ – ácido capríco.....	206
Figura 5.143. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 15.	206
Figura 5.144. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 15: $\circ$ – H_2 ; $\bullet$ – CH_4 ; Δ – CO_2	206
Figura 5.145. Produção volumétrica por ciclo de Biogás ($\diamond$) e Hidrogênio ($\circ$) nos Ensaios 12 a 15.	209
Figura 5.146. Perfis de substrato ($\blacksquare$), efluente filtrado ($\circ$), ácido acético ($\bullet$), ácido propiônico ($\blacktriangle$), ácido butírico ($\bullet$), etanol ($\blacktriangle$), ácido valérico ($\bullet$) e hidrogênio ($\diamond$) (valores experimentais e calculados pelo modelo).	210
Figura 5.147. Concentração (C_s) e eficiência de remoção na forma de DQO (ϵ_s) no Ensaio 16: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.	214
Figura 5.148. Concentração (C_c) e eficiência de remoção na forma de carboidratos (ϵ_c) no Ensaio 16: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.	214

Figura 5.149. Concentração (C_G) e eficiência de remoção na forma de glicerina (ϵ_G) no Ensaio 16: ■ – afluente amostras não filtradas; ● – efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	215
Figura 5.150. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 16: ◇ – Biogás; ● – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	216
Figura 5.151. Concentrações de matéria orgânica na forma de DQO (C_S), carboidratos (C_C) e de glicerina (C_G) durante o ciclo no Ensaio 16.	216
Figura 5.152. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e de ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 16.	217
Figura 5.153. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 16: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético; -x- ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capróico.	217
Figura 5.154. Produção volumétrica média acumulada do biogás (V_G) durante o ciclo no Ensaio 16.	218
Figura 5.155. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo (C_G) e suas respectivas porcentagens (Y_G) no Ensaio 16: ○ – H_2 ; ● – CH_4 ; Δ – CO_2	218
Figura 5.156. Concentração (C_S) e eficiência de remoção na forma de DQO (ϵ_S) no Ensaio 17: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	220
Figura 5.157. Concentração (C_C) e eficiência de remoção na forma de carboidratos (ϵ_C) no Ensaio 17: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	220
Figura 5.158. Concentração (C_G) e eficiência de remoção na forma de glicerina (ϵ_G) no Ensaio 17: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.	221
Figura 5.159. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 17: ◇ – biogás; ● – metano; ○ – hidrogênio; Δ – dióxido de carbono.	221
Figura 5.160. Concentrações de matéria orgânica na forma de DQO (C_S), carboidratos (C_C) e de glicerina (C_G) durante o ciclo no Ensaio 17.	222
Figura 5.161. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e de ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 17.	222
Figura 5.162. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 17: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético; -x- ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capróico.	223
Figura 5.163. Produção volumétrica média acumulada do biogás (V_G) durante o ciclo no Ensaio 17.	223

Figura 5.164. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo (C_G) e suas respectivas porcentagens (Y_G) no Ensaio 17: $\circ$ – H_2 ; $\bullet$ – CH_4 ; Δ – CO_2	224
Figura 5.165. Concentração (C_S) e eficiência de remoção na forma de DQO (ϵ_S) no Ensaio 18: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.	226
Figura 5.166. Concentração (C_C) e eficiência de remoção na forma de carboidratos (ϵ_C) no Ensaio 18: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.	226
Figura 5.167. Concentração (C_G) e eficiência de remoção na forma de glicerina (ϵ_G) no Ensaio 18: $\blacksquare$ – afluente amostras não filtradas; $\bullet$ - efluente amostras não filtradas; $\circ$ – efluente amostras filtradas.	227
Figura 5.168. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 18: $\diamond$ – Biogás; $\bullet$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.	227
Figura 5.169. Concentrações de matéria orgânica na forma de DQO (C_S), carboidratos (C_C) e de glicerina (C_G) durante o ciclo no Ensaio 18.....	228
Figura 5.170. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e de ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 18.....	228
Figura 5.171. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 18: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ – ácido acético; $\times$ – ácido propiônico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\bullet$ – ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ – ácido valérico; $\blacktriangle$ – ácido capríco.....	229
Figura 5.172. Produção volumétrica média acumulada do biogás (V_G) durante o ciclo no Ensaio 18.	229
Figura 5.173. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo (C_G) e suas respectivas porcentagens (Y_G) no Ensaio 18: $\circ$ – H_2 ; $\bullet$ – CH_4 ; Δ – CO_2	230
Figura 5.174. Produção volumétrica por ciclo de biogás ($\circ$) e hidrogênio ($\diamond$) nos Ensaio da Fase V.	233
Figura 5.175. Perfis de substrato ($\blacksquare$), efluente filtrado ($\circ$), ácido acético ($\bullet$), ácido propiônico ($\blacktriangle$), ácido butírico ($\color{red}\bullet$), etanol ($\color{green}\blacktriangle$), ácido valérico ($\color{violet}\bullet$) e hidrogênio ($\diamond$) (valores experimentais e calculados pelo modelo).	234
Figura 5.176. Ajuste das constantes cinéticas ao modelo linearizado da equação de Arrhenius.	237
Figura 5.177. Árvore filogenética construída com 30 sequências de nucleotídeos a partir de distâncias evolutivas inferidas usando o método Neighbor-Joining (Saitou e Nei, 1987). A porcentagem de réplicas da árvore está apresentada próximo aos ramos e foi calculada com base em teste de bootstrap com 1000 réplicas (Felsenstein, 1985). As distâncias evolutivas foram calculadas usando o método de Jukes e Cantor (1969).	238

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Matérias minerais contidas no soro.	48
Tabela 3.2. Características dos substratos usados em Kacprzak <i>et al.</i> (2010).	52
Tabela 3.3. Características principais do lodo de esgoto e da glicerina.....	53
Tabela 3.4. Composição das amostras de FORSM coletadas em diferentes meses do ano.....	57
Tabela 3.5. Características físico-químicas médias de cada fração.	57
Tabela 3.6. Comparação entre estudos que realizaram codigestão de resíduos para produção de metano	61
Tabela 4.1. Parâmetros operacionais do biorreator.	67
Tabela 4.2. Tipos de suporte utilizados nos experimentos.	68
Tabela 4.3. Inóculo e pré-tratamento utilizados nos experimentos.....	69
Tabela 4.4. Tipos de glicerina utilizados nos experimentos.	69
Tabela 4.5. Composição do soro desidratado (em pó) comercial (Marca Elegê) utilizado nos ensaios.	70
Tabela 4.6. Composição da água residuária utilizada nos ensaios.....	70
Tabela 4.7. Cronograma das análises realizadas nos ensaios.	71
Tabela 4.8. Resumo das condições experimentais na Fase I.....	85
Tabela 4.9. Resumo das condições experimentais na Fase II.	87
Tabela 4.10. Resumo das condições experimentais na Fase III.	87
Tabela 4.11. Resumo das condições experimentais na Fase IV.....	87
Tabela 4.12. Resumo das condições experimentais na Fase V.....	87
Tabela 5.1. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 1.....	92
Tabela 5.2. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 2.....	98
Tabela 5.3. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 3.....	104
Tabela 5.4. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 4.....	110
Tabela 5.5. Valores médios dos parâmetros monitorados no Ensaio 5.	116
Tabela 5.6. Comparação entre os valores médios da série de sólidos entre os Ensaios da Fase I.	124
Tabela 5.7. Estabilidade e desempenho nas variáveis monitoradas nos Ensaios de 1 a 5.....	126
Tabela 5.8. Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho na Fase I com resultados publicados na literatura que utilizaram soro ou glicerina para a produção de biometano.	127
Tabela 5.9. Parâmetros do modelo cinético para a Fase I.....	128
Tabela 5.10. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 6.....	131
Tabela 5.11. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 7.....	136
Tabela 5.12. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 8.....	142

Tabela 5.13. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 9.	148
Tabela 5.14. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 10.	154
Tabela 5.15. Comparação entre os valores médios da série de sólidos entre os Ensaio da Fase II.....	163
Tabela 5.16. Estabilidade e desempenho nas variáveis monitoradas nos ensaios de 6 a 10.....	165
Tabela 5.17. Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho na Fase II com resultados publicados na literatura que utilizaram soro ou glicerina para a produção de biohidrogênio.	166
Tabela 5.18. Parâmetros do modelo cinético para a Fase II.....	168
Tabela 5.19. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 11.	171
Tabela 5.20. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 12.	177
Tabela 5.21. Estabilidade e desempenho nas variáveis monitoradas nos Ensaio 11, 7 e 12.....	183
Tabela 5.22. Comparação entre os valores médios da série de sólidos entre os Ensaio 11, 7 e 12.....	183
Tabela 5.23. Parâmetros do modelo cinético para a Fase III.	188
Tabela 5.24. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 13.	190
Tabela 5.25. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 14.	196
Tabela 5.26. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 15.	202
Tabela 5.27. Resumo das condições experimentais para comparação da Fase IV.....	207
Tabela 5.28. Estabilidade e desempenho nas variáveis monitoradas nos Ensaio 12 a 15.	208
Tabela 5.29. Comparação entre os valores médios da série de sólidos entre os Ensaio 12 e 15.....	208
Tabela 5.30. Parâmetros do modelo cinéticos para a Fase IV.	211
Tabela 5.31. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 16.	213
Tabela 5.32. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 17.	219
Tabela 5.33. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 18.	225
Tabela 5.34. Resumo das condições experimentais para comparação da Fase V.....	230
Tabela 5.35. Estabilidade e desempenho nas variáveis monitoradas na Fase V	231
Tabela 5.36. Comparação entre os valores médios da série de sólidos entre os Ensaio 16, 17, 12 e 18.	233
Tabela 5.37. Parâmetros do modelo cinético para a Fase V.	235
Tabela 5.38. Constantes cinéticas usadas para o ajuste na Equação de Arrhenius.	237
Tabela 5.39. Caracterização filogenética do consórcio microbiano no AnSBBR (Ensaio 12).	239

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAB:	Água de abatedouro;
AB:	Alcalinidade a bicarbonato ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)
AGCL:	Ácidos graxos de cadeia longa;
AGV:	Ácidos graxos voláteis;
AI:	Alcalinidade intermediária ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)
AnSBBR:	Reator Anaeróbio Operado em Batelada Sequencial com Biomassa Imobilizada em Suporte Inerte (<i>Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor</i>)
AP:	Alcalinidade parcial ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)
APB:	Água de processamento de batatas;
ASBR:	Reator Anaeróbio Operado em Batelada Sequencial (<i>Anaerobic Sequencing Batch Reactor</i>)
AT:	Alcalinidade total ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)
AVI:	Ácidos voláteis intermediários ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
AVT:	Ácidos voláteis totais ($\text{mgHAc}\cdot\text{L}^{-1}$)
C:	Carboidratos
C _{CF} :	Concentração de matéria orgânica filtrada na forma de carboidratos ($\text{mgCarboidratos}\cdot\text{L}^{-1}$)
C _{CT} :	Concentração de matéria orgânica não filtrada na forma de carboidratos ($\text{mgCarboidratos}\cdot\text{L}^{-1}$)
C _{GF} :	Concentração de matéria orgânica filtrada na forma de glicerina ($\text{mgGlicerina}\cdot\text{L}^{-1}$)
C _{GT} :	Concentração de matéria orgânica não filtrada na forma de glicerina ($\text{mgGlicerina}\cdot\text{L}^{-1}$)
C _{MOF} :	Concentração de matéria orgânica filtrada na forma de DQO ($\text{mgDQO}\cdot\text{L}^{-1}$)
C _{MOT} :	Concentração de matéria orgânica não filtrada na forma de DQO ($\text{mgDQO}\cdot\text{L}^{-1}$)
CNTP:	Condições normais de temperatura e pressão (0°C e 1atm)
COAE:	Carga orgânica aplicada específica em termos de matéria orgânica, carboidratos ou glicerina ($\text{g}\cdot\text{gSVT}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)
COAV:	Carga orgânica aplicada volumétrica em termos de matéria orgânica, carboidratos ou glicerina ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)
CoDA:	Codigestão anaeróbia;
CORE:	Carga orgânica removida específica em termos de matéria orgânica, carboidratos ou glicerina ($\text{g}\cdot\text{gSVT}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)
CORV:	Carga orgânica removida volumétrica em termos de matéria orgânica, carboidratos ou glicerina ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)
CS:	Silagem de milho;

CSTR:	Reator em tanque perfeitamente agitado (<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>);
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.gsuporte ⁻¹)
DA:	Digestão anaeróbia;
DQO:	Demanda química de oxigênio
EG:	Esterco de gado;
ES:	Esterco suíno;
FORSM:	Fração orgânica de resíduos sólidos municipais;
FSS:	Logo de floresta secundário;
G:	Glicerina
GLI:	Glicerol;
GOG:	Gorduras, óleos e graxas;
LE:	Lodo de esgoto;
LF:	Lodo da indústria de couros;
MO:	Matéria Orgânica
M _{SVT} :	Massa de sólidos voláteis totais (SVT) no interior do reator (g)
N:	Número de ciclos por dia,
n _{CH₄} :	Vazão molar de metano diária (molCH ₄ .d ⁻¹)
n _{H₂} :	Vazão molar de hidrogênio diária (molH ₂ .d ⁻¹)
PEBD:	Polietileno de baixa densidade
pH:	Potencial hidrogeniônico
PrM:	Produtividade molar de hidrogênio ou metano volumétrica (mol.m ⁻³ .d ⁻¹)
PrME:	Produtividade molar de hidrogênio ou metano específica (mol.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
RA:	Resíduo alimentício;
RFV:	Resíduos de frutas e vegetais;
RLA:	Resíduo de lama ativadas;
RMCA:	Rendimento entre hidrogênio ou metano (molar) produzido e matéria orgânica (massa) aplicada na forma de DQO (mol.kgDQO ⁻¹)
RMSA:	Rendimento entre hidrogênio ou metano (molar) produzido e substrato (molar) aplicado (mol.kgDQO ⁻¹)
RMSR:	Rendimento entre hidrogênio ou metano (molar) produzido e substrato (molar) removido (mol.kgDQO ⁻¹)
ROM:	Resíduo orgânico municipal;
RSU:	Resíduos sólidos urbanos

SBP:	Polpa de beterraba;
SST:	Sólidos suspensos totais (mgSST.L^{-1})
SSV:	Sólidos suspensos voláteis (mgSSV.L^{-1})
ST:	Sólidos totais (mgST.L^{-1})
SVT:	Sólidos voláteis totais (mgSVT.L^{-1})
TDH:	Tempo de detenção hidráulica;
UASB:	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor</i>);
V_A :	Volume de água residuária alimentado por ciclo (L)
V_{CH_4} :	Volume de metano gerado por ciclo (mL.ciclo^{-1})
V_G :	Volume de biogás gerado por ciclo (mL.ciclo^{-1})
V_{H_2} :	Volume de hidrogênio gerado por ciclo (mL.ciclo^{-1})
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)
ϵ_{CF} :	Eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada na forma de carboidratos (%)
ϵ_{CT} :	Eficiência de remoção de matéria orgânica não filtrada na forma de carboidratos (%)
ϵ_{GF} :	Eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada na forma de glicerina (%)
ϵ_{GT} :	Eficiência de remoção de matéria orgânica não filtrada na forma de glicerina (%)
ϵ_{MOF} :	Eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada na forma de DQO (%)
ϵ_{MOT} :	Eficiência de remoção de matéria orgânica não filtrada na forma de DQO (%)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	35
2	OBJETIVO	39
2.1	OBJETIVO GERAL	39
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	41
3.1	PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE METANO	41
3.2	PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO	43
3.3	GLICERINA	46
3.4	SORO DE LEITE.....	47
3.5	CODIGESTÃO	48
3.5.1	Resíduos industriais biodegradáveis	50
3.5.2	Cultivos agrícolas e seus resíduos	50
3.5.3	Lodo de esgoto	52
3.5.4	Esterco animal	53
3.5.5	Algas marinhas.....	55
3.5.6	Resíduo sólido municipal	57
3.5.7	Cultivos florestais e seus resíduos.....	58
3.6	MODELAGEM DE CODIGESTÃO ANAERÓBIA	59
3.7	AnSBBR.....	60
3.8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
4	MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1	ANSBBR COM BIOMASSA IMOBILIZADA E RECIRCULAÇÃO DA FASE LÍQUIDA	65
4.2	SUPORTE DE IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA E INÓCULO	68
4.3	ÁGUA RESIDUÁRIA	69
4.4	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	70
4.5	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	74
4.5.1	Indicadores de desempenho	74
4.5.2	Modelagem cinética para a produção de biometano	78
4.5.3	Modelagem cinética para a produção de biohidrogênio.....	80
4.5.4	Ajuste da Equação de Arrhenius à Modelagem Cinética de Produção de Biohidrogênio	83

4.6	EXAMES MICROBIOLÓGICOS E CARACTERIZAÇÃO FILOGENÉTICA	83
4.7	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA OPERAÇÃO DO REATOR.....	84
4.7.1	Operação do reator	84
4.7.2	Ensaio para a produção de biometano (Fase I)	85
4.7.3	Ensaio para a produção de biohidrogênio (Fase II, III, IV e V)	86
4.7.4	Lavagem do material suporte	89
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
5.1	FASE I – PRODUÇÃO DE BIOMETANO	91
5.1.1	Ensaio 1 (100% Soro – 5000 mgDQO.L ⁻¹ – 8h – BA)	91
5.1.2	Ensaio 2 (75% Soro e 25% Glicerina – 5000 mgDQO.L ⁻¹ – 8h – BA)	97
5.1.3	Ensaio 3 (50% Soro e 50% Glicerina - 5000 mgDQO.L ⁻¹ – 8h – BA)	103
5.1.4	Ensaio 4 (25% Soro e 75% Glicerina - 5000 mgDQO.L ⁻¹ – 8h – BA)	109
5.1.5	Ensaio 5 (100% Glicerina - 5000 mgDQO.L ⁻¹ – 8h – BA).....	115
5.1.6	Análise comparativa entre os Ensaio de 1 a 5 (Fase I)	120
5.1.7	Modelagem Cinética para os Ensaio de 1 a 5.	128
5.2	FASE II – PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO – INFLUÊNCIA DA RAZÃO DE MISTURA.....	130
5.2.1	Ensaio 6 (100% Soro – 5000 mgDQO.L ⁻¹ – 3h – BA)	130
5.2.2	Ensaio 7 (75% Soro e 25% Glicerina – 5000 mgDQO.L ⁻¹ – 3h – BA)	135
5.2.3	Ensaio 8 (50% Soro e 50% Glicerina – 5000 mgDQO.L ⁻¹ – 3h –BA)	141
5.2.4	Ensaio 9 (25% Soro e 75% Glicerina – 5000 mgDQO.L ⁻¹ – 3h – BA)	147
5.2.5	Ensaio 10 (100% Glicerina – 5000 mgDQO.L ⁻¹ – 3h – BA)	153
5.2.6	Análise comparativa entre os Ensaio de 6 a 10 (Fase II).....	159
5.2.7	Modelagem Cinética para os Ensaio de 6 a 10.	167
5.3	FASE III – PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO AFLUENTE	170
5.3.1	Ensaio 11 (75% Soro e 25% Glicerina - 3000 mgDQO.L ⁻¹ – 3h – BA)	170
5.3.2	Ensaio 12 (75% Soro e 25% Glicerina - 7000 mgDQO.L ⁻¹ – 3h – BA)	176
5.3.3	Análise comparativa entre os Ensaio 11 e 12 (Fase III)	182
5.3.4	Modelagem Cinética para os Ensaio 11 e 12.....	187
5.4	FASE IV – PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CICLO.....	189
5.4.1	Ensaio 13 (75% Soro e 25% Glicerina - 7000 mgDQO.L ⁻¹ – 4 h – BA)	189
5.4.2	Ensaio 14 (75% Soro e 25% Glicerina - 7000 mgDQO.L ⁻¹ – 2 h – BA)	195
5.4.3	Ensaio 15 (75% Soro e 25% Glicerina - 7000 mgDQO.L ⁻¹ – 3 h – B).....	201

5.4.4	Análise comparativa entre os Ensaios 13, 14 e 15 (Fase IV)	207
5.4.5	Modelagem Cinética para os Ensaios 13, 14 e 15	210
5.5	FASE V – PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.	212
5.5.1	Ensaio 16 (75% Soro e 25% Glicerina - 7000 mgDQO.L ⁻¹ – 3 h – BA – 20°C)	212
5.5.2	Ensaio 17 (75% Soro e 25% Glicerina - 7000 mgDQO.L ⁻¹ – 3 h – BA – 25°C)	218
5.5.3	Ensaio 18 (75% Soro e 25% Glicerina - 7000 mgDQO.L ⁻¹ – 3 h – BA – 35°C)	224
5.5.4	Análise comparativa entre os Ensaios 16, 17 e 18 (Fase V)	230
5.5.5	Modelagem cinética dos Ensaios 16, 17 e 18.....	234
5.5.6	Modelo de Arrhenius e estimativa da energia de ativação.....	236
5.6	CARACTERIZAÇÃO FILOGENÉTICA DO CONSÓRCIO MICROBIANO – PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO	238
6	CONCLUSÕES	243
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	245
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	247

1 INTRODUÇÃO

A produção de energia a partir de recursos renováveis e a utilização (ou adoção) de processos com baixa demanda de energia tem um papel importante contra a mudança climática e na criação de um mundo mais sustentável. A transição para um sistema desse tipo foi estimada para ser viabilizada por volta do ano de 2050, quando se poderia utilizar grande parte de energia sustentável sem afetar as atividades cotidianas que empregam fontes de energia (Deng *et al.*, 2012; Shah *et al.*, 2015).

O biogás gerado na anaerobiose de vários substratos degradáveis serve como energia limpa, reduzindo efetivamente as emissões causadoras do efeito estufa pelo uso de energia fóssil. Além do biogás, o produto final da digestão anaeróbia (efluente líquido tratado) pode servir como fonte de nutrientes para a agricultura (Shah *et al.*, 2015).

A digestão anaeróbia é um tratamento biológico realizado na ausência de oxigênio para estabilizar a matéria orgânica enquanto gera biogás, que consiste de uma mistura formada principalmente por metano, hidrogênio e dióxido de carbono. A digestão anaeróbia sofreu um crescimento importante depois da crise de energia de 1970, especialmente com o surgimento do sistema com biomassa imobilizada para tratar efluentes solúveis. Embora possa ser considerada como uma tecnologia estabelecida, a digestão anaeróbia de um único substrato apresenta alguns inconvenientes ligados às propriedades dos substratos, como (i) baixas cargas orgânicas; (ii) concentrações de nutrientes ou muito altas ou muito baixas; (iii) substratos impróprios; (iv) presença de metais pesados; (v) substratos sazonais e (vi) altas concentrações de ácidos graxos, que são potenciais inibidores da atividade metanogênica. A maior parte desses problemas pode ser resolvida pela codigestão anaeróbia, que consiste na adição de um cosubstrato ao substrato que apresenta tais inconvenientes (Mata-Alvarez *et al.*, 2014).

Desta forma, a codigestão anaeróbia é a digestão anaeróbia de dois ou mais substratos, sendo uma opção viável para superar as desvantagens da mono-digestão e melhorar a viabilidade econômica das plantas. Assim, a codigestão pode oferecer os seguintes benefícios: (i) diluição de substâncias tóxicas; (ii) balanceamento dos nutrientes; (iii) sinergia entre microrganismos; (iv) aumento da carga de matéria orgânica biodegradável; e (v) maior rendimento de biogás por unidade de volume de digestor (Shah *et al.*, 2015).

Diferentes águas residuárias são utilizadas como substrato para a produção de biogás, nas quais a fonte de matéria orgânica carbonácea consta de sacarose, amido de trigo, fração orgânica de resíduos sólidos, efluente de reatores biológicos, óleos vegetais, resíduos da

produção de biodiesel, entre outras. O objetivo comum de tais estudos consta da avaliação da produtividade de biogás, da estabilidade do reator, e da melhoria da composição das águas residuárias em termos do equilíbrio de nutrientes, no intuito de possibilitar acréscimo de produtividade de biogás e, assim, otimizar a aplicação desses diversos efluentes (Lin e Lay, 2005; Argun *et al.*, 2008; Turcot *et al.*, 2008).

Uma água residuária que vem sendo largamente utilizada em reatores anaeróbios é o soro de leite (ou soro de queijo), que é um subproduto do leite, obtido durante a produção de queijo. Consiste em 80-90% do volume do leite utilizado para a produção de queijo e contém cerca de 50% dos nutrientes do leite que o originou. É considerado um efluente altamente poluente devido à sua elevada carga orgânica e volume gerado, o que representa um impacto ambiental significativo para a indústria de laticínios. Em escala mundial, apenas 50% do soro produzido é utilizado. O soro vem sendo utilizado em reatores metanogênicos e acidogênicos como substrato para a digestão anaeróbia, mas sua alta biodegradabilidade pode causar picos de ácidos que causam a instabilidade do processo (Bezerra *et al.*, 2009, Lima *et al.*, 2015 e Lima *et al.*, 2016). Portanto, o uso de um cosubstrato com capacidade tamponante no tratamento do soro de queijo poderia ser de grande ajuda.

Neste sentido a glicerina, que é o maior subproduto da indústria de biodiesel, poderia ser um bom cosubstrato para o soro de leite, pois além do seu conteúdo de álcalis pode ainda melhorar a relação C/N da mistura que compõe o afluente (Rivero *et al.*, 2014). O glicerol bruto gerado pela transesterificação homogênea catalisada por base contém, aproximadamente: 50-60% de glicerol, 2-6% de álcalis, especialmente na forma de sabão alcalino e hidróxidos, 15-18% de ésteres metílicos, 8-12% de metanol e 2-3% de água. No geral, para cada 100 kg de biodiesel produzidos, aproximadamente 10 kg de glicerol bruto é gerado.

Desta forma, essa pesquisa teve por objetivo principal a aplicação do reator anaeróbio operado em batelada e/ou batelada alimentada sequenciais com recirculação da fase líquida e biomassa imobilizada em suporte inerte (AnSBBR), aplicado à produção de biometano ou biohidrogênio a partir da codigestão entre glicerina (efluente da produção de biodiesel) e soro (soro de leite/queijo, efluente da produção de laticínios). Inicialmente foi dada ênfase na produção de biometano, avaliando-se a influência da composição dos substratos glicerina e soro (fração mássica da mistura). Posteriormente, foi dada ênfase na produção de biohidrogênio, avaliando-se a influência da composição (fração mássica da mistura), da concentração dos substratos glicerina e soro, da influência de diferentes tempos de ciclo e de enchimento, e da temperatura. Ambos estudos (produção de biometano e biohidrogênio)

foram analisados considerando como indicadores de desempenho a estabilidade, a produtividade e composição de biogás, e o fator de conversão (entre biogás produzido e matéria orgânica consumida) para obter conhecimento sobre a viabilidade biotecnológica do sistema.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Esse projeto tem como objetivo principal avaliar a aplicação do AnSBBR no processo de produção de biometano ou biohidrogênio a partir da codigestão de glicerina e soro. Os indicadores de desempenho (estabilidade, remoção de matéria orgânica, distribuição de compostos intermediários, produtividade e composição de molar/volumétrica de biogás, e o fator de conversão entre o biogás produzido e a matéria orgânica consumida) foram analisados em função da codigestão dos substratos para diferentes frações mássicas da mistura, cargas orgânicas (pela modificação da concentração afluenta e do tempo de ciclo do reator), tempos de enchimento e temperaturas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Avaliar os indicadores de desempenho da codigestão para a produção de biometano com glicerina e soro para diferentes proporções entre os substratos mantendo-se a carga orgânica aplicada (concentração afluenta e o tempo de ciclo iguais);
- Avaliar os indicadores de desempenho da codigestão para a produção de biohidrogênio com glicerina e soro para diferentes proporções entre os substratos mantendo-se a carga orgânica aplicada (concentração afluenta e o tempo de ciclo iguais);
- Avaliar os indicadores de desempenho da codigestão para a produção de biohidrogênio com glicerina e soro para diferentes cargas orgânicas aplicadas modificando-se a concentração afluenta e o tempo de ciclo utilizando o valor ótimo de mistura determinado anteriormente;
- Avaliar os indicadores de desempenho da codigestão para a produção de biohidrogênio com glicerina e soro para diferentes tempos de enchimento mantendo-se a carga orgânica aplicada (concentração afluenta e o tempo de ciclo iguais) no valor ótimo determinado anteriormente;

- Avaliar os indicadores de desempenho da codigestão para a produção de biohidrogênio com glicerina e soro em diferentes temperaturas mantendo-se a carga orgânica aplicada (concentração afluenta e o tempo de ciclo iguais) e o tempo de enchimento nos valores ótimos determinados anteriormente;
- Avaliar a diversidade microbiana envolvida no sistema.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguinte revisão bibliográfica relaciona o contexto científico referente ao desenvolvimento do AnSBBR com os avanços realizados no uso de processos anaeróbios de codigestão para a produção de bioenergia, utilizando os substratos estudados nesta tese.

3.1 PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE METANO

A produção de metano a partir de uma variedade de resíduos biológicos por digestão anaeróbia está crescendo globalmente e é considerada ideal em muitos casos por causa de seus benefícios ambientais e econômicos. Além disso, os benefícios cruciais oferecidos pelo uso de biogás ao invés do gás natural são: (i) é produzido por fontes renováveis; (ii) é produzido localmente e sem dependência de óleo importado ou reservas de gás natural; (iii) ajuda a reduzir a poluição produzida por resíduos orgânicos, o que é responsável pela maior parte da poluição das águas naturais; e (iv) ajuda a retardar os problemas de gerenciamento de resíduos (Chandra *et al.*, 2012). Além disso, o poder calorífico do metano é de $55,6 \text{ kJ.g}^{-1}$, o que representa um aumento de 17% em relação ao poder calorífico da gasolina ($47,5 \text{ kJ.g}^{-1}$).

O processo metanogênico de tratamento de águas residuárias baseadas em carbono inclui as seguintes atividades microbiológicas: hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e lise da célula. A primeira e a última dessas atividades são consideradas processos de não-crescimento, enquanto as outras são consideradas processos de crescimento. Esses processos podem ser divididos em subprocessos baseados no sistema e componentes de interesse.

Uma vez que os microrganismos não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada, a primeira fase no processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise de materiais particulados complexos em materiais dissolvidos mais simples, os quais podem atravessar as paredes/membranas celulares das bactérias fermentativas. Essa conversão de materiais particulados em materiais dissolvidos é conseguida pela ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias hidrolíticas. Na anaerobiose, a hidrólise dos polímeros usualmente ocorre de forma lenta, sendo vários os fatores que podem afetar o grau e a velocidade em que o substrato é hidrolisado: temperatura, tempo de reação, composição do substrato, tamanho das partículas, pH do meio e concentração de produtos da hidrólise (ácidos voláteis, etc).

Na acidogênese, um grande grupo de microrganismos faz a biotransformação de açúcares em ácidos láctico, valérico, butírico, propiônico e acético com ou sem a liberação de

hidrogênio. Na acetogênese, um grupo de microrganismos acetogênicos produtores de hidrogênio converte ácidos voláteis em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono; é um processo termodinamicamente desfavorável a menos que a pressão parcial do hidrogênio seja mantida menor que 10^{-3} atm. Essa pressão normalmente é conseguida devido aos microrganismos consumidores de hidrogênio como é o caso das arqueias metanogênicas hidrogenotróficas e das bactérias homoacetogênicas. No processo metanogênico, os microrganismos metanogênicos acetoclásticos e hidrogenotróficos são responsáveis pela conversão de ácido acético em dióxido de carbono e metano e pela redução do dióxido de carbono com o hidrogênio para formar metano, respectivamente (Rittman e McCarty, 2001; Kumar, 2008; Chernicharo, 1997).

Tanto a metanogênese acetoclástica quanto a hidrogenotrófica são muito importantes na manutenção da digestão anaeróbia, uma vez que estas são responsáveis pela função essencial de consumir o hidrogênio produzido nas fases anteriores. Com isso é propiciado o abaixamento da pressão parcial de hidrogênio no meio.

A fase final do processo é a lise da célula, que é o processo pelo qual células vivas são convertidas em partículas não vivas e material solúvel (Rodrigues *et al.*, 2004).

A Figura 3.1 ilustra o processo de conversão da DQO e as respectivas porcentagens de conversão de cada etapa da degradação da parte volátil de resíduos biodegradáveis.

Figura 3.1. Conversão da DQO disponível em resíduos biodegradáveis.
Fonte: Adaptado de Chandra *et al.*, 2012.

3.2 PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO

Cerca de 80% da demanda de energia global vem de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão). Os óxidos resultantes, tais como COx, NOx e SOx causam o efeito estufa, destruição da camada de ozônio, chuva ácida e poluição. Recentemente, os esforços têm-se centrado no desenvolvimento de alternativas de energia limpa e, entre todos os potenciais candidatos, o hidrogênio (H₂) destaca-se como promissor para a energia do futuro por seu alto poder calorífico por massa (141,9 kJ.g⁻¹) e, mais importante, por só produzir água ao reagir com o oxigênio em células combustíveis. Seguindo essa linha, a substituição da energia proveniente de combustíveis fósseis por H₂ parece ser 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 é uma forma interessante de produção desse gás, pois é uma tecnologia de baixo custo quando comparada a outras técnicas e requer menos energia para sua geração, podendo ocorrer por meio de dois processos: fotossíntese e processo fermentativo. A fermentação é tecnicamente mais simples e o hidrogênio pode ser obtido de matéria orgânica presente em águas residuárias. Diversas pesquisas demonstram a viabilidade da utilização do H₂, produzido biologicamente, para geração de energia (Wu *et al.*, 2009; Alzate-Gaviria *et al.*, 2007; Leite *et al.*, 2008).

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

Esta via é intimamente relacionada com a fermentação via acetato, pois o piruvato é transformado em acetato e ácido fórmico (Equação 3.4).

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).

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; consequentemente diminuindo o rendimento na produção do H₂ (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 pela estratégia de operação do reator.

Sá *et al.* (2013) estudaram os caminhos metabólicos dos organismos do gênero *Clostridium* na conversão dos substratos glicerol, sacarose glicose, frutose e xilose para a produção de hidrogênio. A Figura 3.2 ilustra os processos. É interessante notar que, no caminho metabólico feito a partir da sacarose até o gliceraldeído-3-fostato, há reações que apenas liberam energia, enquanto no caminho a partir do glicerol até o mesmo composto há a reação da NAD para NADH⁺ (que consome energia); portanto é um processo termodinamicamente desfavorável e mais difícil de ser realizado.

Figura 3.2. Caminho metabólico durante a fermentação de vários substratos pelo *Clostridium sp.*

Fonte: Adaptado de Sá *et al.*, 2013.

Notação: [1:Sacarose 6-P hidrolase; 2: Hexoquinase; 3: Fosforoglicose isomerase; 4: Fosforofructoquinase; 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 GLICERINA

A glicerina, ou glicerol, é o maior subproduto da indústria de biodiesel. No geral, para cada 100 kg de biodiesel produzidos, aproximadamente 10 kg de glicerol bruto é gerado. O glicerol bruto gerado pela transesterificação homogênea catalisada por base contém (Figura 3.3), aproximadamente: 50-60% de glicerol, 2-6% de álcalis, especialmente na forma de sabão alcalino e hidróxidos, 15-18% de ésteres metílicos, 8-12% de metanol e 2-3% de água. Em adição ao metanol e ao sabão, o glicerol bruto ainda contém uma variedade de elementos como Ca, Mg, P e S (Rivero *et al.*, 2014).

Figura 3.3. Reação de transesterificação de glicerídeos que produz glicerina.

O preço do glicerol tem caído significativamente nos anos recentes. O declínio contínuo é devido ao aumento do consumo de biodiesel e, portanto, aumento na geração deste resíduo. Diretrizes da União Europeia determinaram que o uso de biodiesel deve atingir 20% dos combustíveis usados em 2020 (Rivero *et al.*, 2014). Atualmente, no Brasil, é obrigatória a mistura de 7% de biodiesel no diesel comercializado, segundo a lei Nº 13.033, de setembro de 2014. A mesma lei prevê que o biodiesel necessário à adição obrigatória ao óleo diesel deverá ser fabricado preferencialmente a partir de matérias-primas produzidas pela agricultura familiar, e caberá ao Poder Executivo Federal estabelecer mecanismos para assegurar sua participação prioritária na comercialização no mercado interno. Se constatada a sua viabilidade técnica, o governo federal planeja elevar o percentual da mistura a até 27,5%.

Mesmo com a grande aplicação de glicerol puro na indústria farmacêutica, alimentícia e de cosméticos, o refino do glicerol bruto até a alta pureza apresenta custo elevado, especialmente para o pequeno e médio produtor de biodiesel. Opções alternativas para o uso da glicerina bruta têm sido estudadas, como combustão, co-queima, compostagem, alimentação de animais, conversão termoquímica e conversão biológica (Rivero *et al.*, 2014).

Dentre as diferentes opções, a produção biológica de biogás a partir de glicerol bruto por digestão anaeróbia tem várias vantagens. Além da produção de metano ou hidrogênio, as vantagens incluem baixos requerimentos de nutrientes, economia de energia e geração de um efluente estabilizado que aprimora a qualidade do solo. Portanto, o glicerol é uma alternativa atrativa para o uso e recuperação por sua codigestão com outro resíduo, que é uma substância prontamente biodegradável, tem um pH que condiz com as condições da digestão anaeróbia e há uma grande variedade de microrganismos anaeróbios que usam glicerina como fonte de carbono. Além disso, a elevada concentração de C do glicerol aumenta a razão C/N da mistura, evitando a inibição de processos por um excesso de N e aumentando a produção de digestores entre 50-200% (Rivero *et al.*, 2014).

3.4 SORO DE LEITE

O soro de leite, ou soro de queijo, é um subproduto do leite, obtido durante a produção de queijo. Ele consiste em 80-90% do volume do leite utilizado para a produção de queijo e contém cerca de 50% dos nutrientes do leite que o originou. É composto principalmente por lactose (70-72%), proteína (8-10%) e sais minerais (12-15%) (Ottaviano, 2014).

O queijo é um dos principais produtos agroindustriais e o soro de queijo é considerado um efluente altamente poluente devido à sua elevada carga orgânica e volume gerado, o que representa um impacto ambiental significativo para a indústria de laticínios. Em escala mundial, apenas 50% do soro de queijo produzido é utilizado. A composição do soro de queijo é relacionada com a produtividade do queijo, método empregado na fabricação do queijo, tratamento térmico de leite, manipulação, entre outros (Ottaviano, 2014). Segundo Carvalho *et al.* (2013), podem ser produzidos, em média, 873 mL de soro para cada litro de leite de vaca processado.

A matéria orgânica elevada é devido ao conteúdo de lactose, proteína e gorduras, e é em torno de 99% biodegradável. As matérias minerais mais importantes do soro estão representadas na Tabela 3.1. Levando-se em consideração o alto custo do descarte do efluente e o valor nutricional do soro, é interessante a utilização do soro na indústria de alimentos e, devido à composição nutricional apropriada para o metabolismo de diversos microrganismos, é ideal o uso do soro para a fermentação.

Tabela 3.1. Matérias minerais contidas no soro.

Minerais	mg.100g ⁻¹ soro
Cálcio	500-725
Sódio	650-950
Magnésio	880-1600
Potássio	2400-2900
Fósforo	700-800

Fonte: Ottaviano (2014).

3.5 CODIGESTÃO

A digestão anaeróbia (DA) é um tratamento biológico realizado na ausência de oxigênio para estabilizar matéria orgânica enquanto gera biogás, uma mistura formada principalmente por metano e dióxido de carbono e pode, atualmente, ser considerada como uma tecnologia madura. Mesmo assim, a DA de um único substrato pode apresentar alguns inconvenientes ligados às propriedades dos substratos. Por exemplo:

- Baixas cargas orgânicas;
- Concentrações de nutrientes ou muito altas ou muito baixas;
- Materiais impróprios;
- Substâncias tóxicas;
- Os substratos podem ser sazonais;
- Altas concentrações de ácidos graxos (AGCL), que são potenciais inibidores da atividade metanogênica.

A maior parte desses problemas pode ser resolvida pela adição de um cosubstrato no que tem recentemente sido chamada de codigestão anaeróbia (CoDA) (Mata-Alvarez *et al.*, 2014).

A CoDA, a DA de dois ou mais substratos, é uma opção viável para superar as desvantagens da mono-digestão e melhorar a viabilidade econômica das plantas de DA. Além de melhorar a confiabilidade do afluente, a codigestão pode oferecer os seguintes benefícios (Shah *et al.*, 2015):

- Diluição de substâncias tóxicas;
- Balanceamento dos nutrientes;
- Sinergia entre microrganismos;
- Aumento da carga de matéria orgânica biodegradável;

- Maior rendimento de metano por unidade de volume de digestor.

O custo de transporte do cosubstrato a partir do ponto de geração até a planta de DA é um critério importante de seleção. Apesar disso, necessita-se selecionar o melhor cosubstrato e razão de mistura com o intuito de favorecer as vantagens listadas acima (Mata-Alvarez *et al.*, 2014).

Como ilustrado na Figura 3.4, as publicações de CoDA tem subido consideravelmente nos últimos anos. Nota-se que 87% de todas as publicações foram feitas a partir de 2011. Até o final de 2017, haviam 296 artigos publicados na base *SCOPUS* sobre codigestão.

Diferentes tipos de resíduos são codigeridos para a otimização da produção de biogás, como apresentado na Figura 3.5. Nas seções seguintes, são apresentadas breves descrições de cada um deles e exemplos de casos que usaram a CoDA.

Figura 3.4. Evolução do número de artigos publicados com a palavra codigestão em seus títulos.
Fonte: Adaptado de Mata-Alvarez *et al.*, 2014.

Figura 3.5. Diferentes tipos de resíduos usados em codigestão para a produção de biogás.
Fonte: Adaptado de Shah *et al.*, 2015.

3.5.1 Resíduos industriais biodegradáveis

Há inúmeros resíduos industriais que são produzidos diariamente em abundância que podem causar grandes impactos ambientais. No entanto, para usá-los na DA, eles precisam ser biodegradáveis e baixos em toxicidade, o que reduz grandemente a gama de resíduos que podem ser utilizados.

O resíduo industrial biodegradável mais pesquisado para codigestão, segundo levantamento na base *SCOPUS*, é o glicerol (GLI). Ao longo desta revisão, serão descritos vários casos onde a glicerina é utilizada como cosubstrato. Outros exemplos de resíduos industriais que podem ser utilizados na codigestão incluem água residuária da indústria petroquímica e resíduos de argila.

Siddique *et al.* (2014) é um dos poucos artigos que trazem um estudo sobre uso de água de indústria petroquímica pré-tratada com esterco de gado leiteiro e de corte para produção de biometano. A codigestão dessas águas residuárias contribuiu para o aumento em 50% da produção de metano, seguido por uma redução de 98% da demanda química de oxigênio em um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 10 dias. Em comparação com a digestão da água residuária da indústria petroquímica sozinha, o rendimento de metano aumentou entre 50-60% sob condições mesofílicas e entre 50-65% sob condições termofílicas devido à codigestão.

Resíduos de argila foram usados por Jiménez *et al.* (2015) na codigestão de esterco de suínos com palha de arroz. Foi descoberto que esses resíduos tem um efeito positivo na redução da inibição da atividade metanogênica específica causada pelas altas concentrações de esterco de suínos, devido às propriedades adsorventes da argila em relação ao nitrogênio amoniacal.

3.5.2 Cultivos agrícolas e seus resíduos

Resíduos agrícolas, que incluem resíduos naturais (orgânicos) e não naturais, é um termo generalizado para descrever resíduos produzidos em uma fazenda em diversas atividades. Essas atividades podem incluir, mas não são limitadas a criação de gado leiteiro, de corte, horticultura, produção de sementes, pastagens e até mesmo florestas. Resíduos e rejeitos das indústrias alimentícia e agrícola constituem uma parcela significativa (por volta de 30%) da produtividade da agricultura mundial (Ashworth e Azevedo, 2009).

Vários estudos têm mostrado que misturas multicomponentes entre resíduos da agricultura e resíduos industriais podem ser digeridas com sucesso; embora, com algumas

misturas, podem ocorrer tanto sinergismos quanto antagonismos (Ma *et al.*, 2008; Bouallagui *et al.*, 2009). No setor rural, uma possível solução para processar biomassa agrícola é sua codigestão com esterco animal, a maior corrente de resíduos dessa indústria. A codigestão de resíduos agroindustriais com esterco animal tem sido reportada a algum tempo, com interesse particular na codigestão do esterco com soro, silagem de milho (CR) e silagem de beterraba. No entanto, há pouco material publicado sobre a codigestão somente entre culturas energéticas e resíduos industriais (Kacprzak *et al.*, 2010).

Kacprzak *et al.* (2010) examinou a codigestão de silagem de milho, silagem de polpa de beterraba, resíduos de cenoura (CR) e soro em diferentes configurações juntamente com uma fração de glicerina em um biorreator de 25 L operado mesofilicamente em modo semi-contínuo. Cinco experimentos de codigestão com diferentes combinações de substrato foram conduzidos com o objetivo de maximizar a produção de metano. A digestão anaeróbia apenas da silagem de milho resultou em uma produtividade de gás igual a $3,4 \text{ L.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e em um biogás contendo 51% de metano. A adição de um segundo substrato (soro ou resíduo de cenouras) à silagem de milho mudou a produtividade do biogás e o conteúdo de metano. Esses experimentos mostraram que os resíduos de cenoura são um cosubstrato melhor do que o soro para a silagem de milho, resultando em uma produtividade igual a $5,9 \text{ L.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$. A porcentagem de metano no biogás se manteve em nível similar nos três experimentos (51,0-53,8%). Adicionalmente, como a codigestão entre silagem de milho e soro não se mostrou muito eficiente, foi adicionada glicerina a essa mistura em um quarto experimento, o que aumentou a produtividade de biogás assim como a porcentagem de metano. A combinação desses três substratos fez com que o biogás ficasse com 61% de metano. O último experimento mostrou que a silagem de polpa de beterraba combinada com soro de queijo e glicerina resultou em uma maior produtividade que a de silagem de milho; no entanto, a porcentagem de metano diminuiu em 10%. A Tabela 3.2 mostra as características dos resíduos usados por Kacprzak *et al.* (2010).

Ma *et al.* (2008) investigou a codigestão da água de processamento de batatas com diferentes tipos de glicerol (puro, bruto e de alta condutividade) em um reator UASB de 2,3 L a 33°C . Foi observado que a adição de 2mL.L^{-1} de glicerol na mistura aumentou a produção de biogás em 50%.

Tabela 3.2. Características dos substratos usados em Kacprzak *et al.* (2010).

Parâmetro	Silagem de milho	Polpa de beterraba	Cenouras	Soro	Glicerina
pH	3,70	4,00	-	4,48	7,23
Sólidos totais (%)	27,5	19,93	14,03	6,10	11,00
Sólidos voláteis (%)	26,14	18,87	5,06	5,26	7,20
DQO (g.L ⁻¹)	376	-	-	66,7	-
Cinzas (%)	1,36	10,63	8,97	0,84	3,80
AVT (mgAcH.L ⁻¹)	1950	-	-	2220	1296
Razão molar C/N	60:1	20:1	30:1	21:1	25:1

Bouallagui *et al.* (2009) demonstrou que a digestão anaeróbia de resíduos de frutas e vegetais (RFV) e água de abatedouro (AAB) aumentaram a produtividade e o rendimento de biogás quando comparados com a digestão desses resíduos separadamente. Os efeitos de tempo de detenção hidráulica (TDH) e de variações de temperatura no digestor também foram examinados. Os TDHs de 10 e 20 dias mostraram produção de biogás maior graças ao balanço de nutrientes fornecido pela codigestão. O máximo rendimento e produtividade obtidos foram a 35°C com 10 dias de TDH, foram eles, respectivamente: 299 mLCH₄.gSV⁻¹_{in} e 1772 mLCH₄.L⁻¹.d⁻¹, o que é quase 10 vezes mais do que a produtividade obtida com a digestão de AAB pura.

3.5.3 Lodo de esgoto

O lodo de esgoto (LE) ocupa a posição de segundo principal substrato para CoDA. Historicamente, a CoDA entre LE e FORSM (fração orgânica de resíduos sólidos municipais) é a pesquisa de codigestão mais relatada. No entanto, entre 2010 e 2013 as publicações relacionadas a gorduras, óleos e graxas (GOG) como cosubstrato do LE tiveram um forte aumento. No mesmo prazo, outros cosubstratos tais como resíduos de frutas e vegetais (RFV), AAB, GLI e algas também têm sido amplamente relatados (Mata-Alvarez *et al.*, 2014).

A baixa carga orgânica do LE junto com a capacidade dos digestores das plantas de tratamento de água residuárias que ainda não foram utilizados, que frequentemente chegam a 30%, é a principal força por trás da codigestão de LE. O LE é caracterizado por uma razão C/N relativamente baixa e grande capacidade de tamponamento. Portanto, é capaz de aguentar cosubstratos com grandes quantidades de matéria orgânica facilmente biodegradável e com baixos valores de alcalinidade. Ainda, em muitos casos, a codigestão com LE pode levar a diluição de alguns componentes indesejados do lodo como metais pesados, compostos

farmacêuticos e/ou patogênicos. Levando em consideração esses fatos e considerando o custo de transporte, tanto o FORSM e o GOG, produzidos em todos os municípios são substratos muito convenientes para o LE. Não é necessário dizer que qualquer resíduo agroindustrial gerado em parques industriais próximos a estação de tratamento também seriam cosubstratos convenientes.

A viabilidade da adição do glicerol bruto a um digestor anaeróbio que trata lodo de esgoto foi estudada por Fountoulakis *et al.* (2010). Em um CSTR com 1 L de volume útil a 35°C, a adição de 1 e 3% de glicerina (base volumétrica) em lodo de esgoto foi testada. Os resultados obtidos mostram que a adição de 1% de glicerina dobra a produção de metano (de 1106 para 2353 mLCH₄.d⁻¹), mas qualquer incremento a mais de glicerina causa um grande desbalanceamento no processo. A Tabela 3.3 mostra características do lodo de esgoto e o do glicerol estudados neste artigo.

Dai *et al.* (2013), por outro lado, estudou a adição de resíduo alimentício (RA) a lodo de esgoto drenado. Para a digestão de altos sólidos do LE, a adição de RA não apenas melhorou a estabilidade do sistema como aumentou grandemente a produção de biogás.

Tabela 3.3. Características principais do lodo de esgoto e da glicerina

Parâmetros	Lodo de esgoto	Glicerina
pH	6,8	5,0
ST (g.L ⁻¹)	35,4	-
SV (g.L ⁻¹)	26,1	-
DQO total (g.L ⁻¹)	35,2	-
DQO solúvel (g.L ⁻¹)	1,9	-
N (mg.L ⁻¹)	1042	372
P (mg.L ⁻¹)	845	9,6

Fonte: Fountoulakis *et al.* (2010)

3.5.4 Esterco animal

O esterco animal é uma valiosa fonte de nutrientes e energia renovável. No entanto, a maior parte do esterco é coletado em lagoas ou deixado para se decompor no aberto. Os poluentes atmosféricos emitidos a partir de esterco incluem metano, óxido nitroso, amônia, sulfeto de hidrogênio, compostos orgânicos voláteis e material particulado, o que pode causar sérios problemas ambientais e problemas de saúde. No passado, os resíduos de gado eram recuperados e vendidos como adubo ou simplesmente espalhados em terrenos agrícolas. A introdução de controles ambientais mais rigorosos sobre odor e poluição da água significam

que alguma forma de gestão desses resíduos é necessária, o que proporciona mais incentivos para a conversão de biomassa em energia (Zafar, 2015).

O estabelecimento de sistemas de digestão anaeróbia para a estabilização de esterco animal e produção de energia acelerou substancialmente nos últimos anos. Existem milhares de digestores operando em instalações de gado comercial na Europa, Estados Unidos e Ásia (Zafar, 2015)

No entanto, esterco são frequentemente associados com baixos rendimentos de metano. A CoDA de esterco com outros substratos tem sido aplicada como uma alternativa de baixo custo para melhorar a eficiência do processo e, conseqüentemente, tornar as plantas mais viáveis economicamente (Mata-Alvarez *et al.*, 2014).

Nas publicações de CoDA, esterco animais se referem principalmente a esterco suíno (EP) a de gado (EG), pois pouca atenção tem sido voltada para outras criações (cabras, cavalos, aves, etc). Em relação aos cosubstratos utilizados, os resíduos agroindustriais são os mais aplicados. Cosubstratos adequados para esterco são ricos em C e, quando possível, com grandes quantidades de matéria orgânica facilmente biodegradável. Esses substratos são caracterizados por uma razão C/N alta, baixa capacidade de tamponamento e, dependendo de sua biodegradabilidade, capacidade de produzir grandes quantidades de ácidos voláteis (AVT) durante o processo de digestão anaeróbia. Em contraste, esterco tem boa capacidade de tamponamento e razão C/N baixa, onde concentrações de amônia usualmente superam os requerimentos para o crescimento microbiano e podem se tornar inibitórias para microrganismos metanogênicos (Mata-Alvarez *et al.*, 2014).

Astals *et al.* (2012) estudaram a codigestão de esterco de porco com glicerol bruto em um CSTR semi-contínuo de 4 L a 35°C. Um aumento de cerca de 400% na produção de biogás foi obtido sob condições mesofílicas quando dejetos suínos foram co-digeridos com 4% de glicerol, em base úmida, em comparação com a mono-digestão. O aumento na produção de biogás foi principalmente uma consequência do aumento da carga orgânica, devido à adição de glicerol, que também balanceou relação carbono- nitrogênio e diminuiu a concentração de amônia livre no meio de digestor. A disparidade entre a eficiência de remoção de matéria orgânica e a produção de biogás deixou claro que a digestão anaeróbia dos dejetos de suínos é limitada pelo passo desintegração-hidrólise, sendo que a codigestão transformou claramente carboidratos solúveis em biogás.

Goberna *et al.* (2010) investigou a codigestão entre esterco de gado com resíduos bifásicos de moinho de azeite em uma proporção de 3:1 em dois CSTR de 75 L a 37 e 55°C. A fermentação mesofílica de esterco de gado com ROM (resíduo orgânico municipal) com

uma carga orgânica (COAV) de $5,5 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ rendeu 1096 mL de biogás por litro de lodo por dia. Isso significa um aumento de 337% em relação a digestão de apenas esterco. O rendimento de metano resultante da codigestão foi $179 \text{ LCH}_4.\text{kgSSV}_{\text{in}}^{-1}$, dos quais 42% foram atribuídos ao quarto de reator correspondente ao ROM. Sob condições termofílicas, a codigestão rendeu 17,3% mais metano do que mesofilicamente. A digestão de esterco de animais em escala de fazenda com ROM deveria ser promovida em países mediterrâneos como uma opção ambientalmente boa para reciclo de resíduos e produção de energia renovável.

Finalmente, a influência de glicerina bruta na produção de biogás e seu produção de metano foi estudada por Robra *et al.* (2010), quando adicionado a esterco de gado. Os experimentos foram de 5% em peso (Gli5), 10% em peso (Gli10), e 15% em peso (Gli15) de glicerina bruta adicionada ao esterco de gado, e um digestor controle sem adição da mesma. A digestão anaeróbia foi realizada em escala de laboratório em 4 CSTRs com volumes de trabalho de 3 L em condições mesofílicas. Os maiores rendimentos de biogás ($825,3 \text{ mL.gSV}_{\text{in}}^{-1}$ e $825,7 \text{ mL.gSV}_{\text{in}}^{-1}$, respectivamente) foram produzidos pelos tratamentos Gli5 e Gli10. O tratamento controle produziu $268,67 \text{ mL.gSV}_{\text{in}}^{-1}$, enquanto que o tratamento Gli15 produziu $387,97 \text{ mL.gSV}_{\text{in}}^{-1}$. Este valor foi baixo devido à ruptura do processo. Em comparação com o controle, o conteúdo de metano foi aumentando em 9,5, para 14,3, e 14,6%, respectivamente, para os tratamentos Gli5, Gli10 e Gli15.

3.5.5 Algas marinhas

O potencial de microrganismos fotossintéticos como uma alternativa para a produção de biocombustível, juntamente com o seu potencial como uma tecnologia promissora para a fixação de CO_2 , é um assunto de grande interesse. De fato, algumas microalgas eucarióticas e microrganismos procarióticos (cianobactérias - abusivamente reunidos sob o termo de microalgas na seguinte) podem sintetizar lipídios sob determinadas condições ambientais. A perspectiva de produção em larga escala de microalgas para aplicações de biocombustível é motivada pela alta produtividade que pode ser alcançada considerando um cenário onde produções de até $127 \text{ tons.ha}^{-1}.\text{ano}^{-1}$ podem ser conseguidas em lagoas de alta taxa ou até 150 toneladas. $\text{ha}^{-1}.\text{ano}^{-1}$ em um fotobiorreator (Sialve *et al.*, 2009).

Microalgas, no entanto, vão exigir enormes quantidades de nitrogênio e fosfato devido a sua composição ($\text{CO}_{0.48}\text{H}_{1.83}\text{N}_{0.11}\text{P}_{0.01}$), gerando um impacto ambiental e econômico que pode não ser sustentável. Um processo para reciclar nitrogênio e fósforo contidos nos resíduos de

algas depois de extração de lipídeos é, portanto, necessário. A digestão anaeróbia pode ser uma resposta a este problema, uma vez que este processo biotecnológico pode mineralizar resíduos de algas contendo nitrogênio orgânica e fósforo, o que resulta num fluxo de amônia e fosfato que podem ser utilizados como um substrato para as microalgas. Além disso, para atingir um equilíbrio econômico, é necessário que a biomassa resultante após a extração de lipídeos seja transformada em metano. Assim, se a digestão anaeróbia for usada para processar resíduos de algas, ela irá não somente reciclar nitrogênio e fósforo, mas também produzir metano. O valor energético do metano produzido pode potencialmente levar a um balanceamento energético da produção de microalgas para o processo de biocombustíveis (Silvae *et al.*, 2009).

Assim, para codigirir lodo de algas, é necessário que o cosubstrato tenha uma relação C/N adequada para equilibrar o afluente. Razões C/N ótimas para digestores anaeróbicos ficam entre 20 e 30. Uma elevada relação C/N é uma indicação de consumo rápido de nitrogênio por metanogênicas, e resulta em baixa produção de gás. Por outro lado, uma relação C/N baixa causa acúmulo de amônia e valores de pH superiores a 8,5, o que é tóxico para arqueias metanogênicas (Tokumoto *et al.*, 2012).

Yen e Brune (2007) estudaram a adição de um resíduo de papel com elevada porcentagem de carbono em uma corrente com lodo de algas em um digestor alimentado semi-continuamente com um TDH de 10 dias a 35°C. Verificou-se que para uma mistura de 50% de resíduos de papel e 50% de lama de algas (com base em sólidos voláteis) a produção de metano aumentou em 104% ($573\text{-}1170 \text{ mLCH}_4\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) com uma carga orgânica de $4 \text{ gSV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Nas mesmas condições, com uma COAV de $5 \text{ gSV}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, o lodo de algas misturado com 60% de resíduos de papel, leva a uma taxa máxima de produção de metano de $1607 \text{ mLCH}_4\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. A variação da razão C/N otimizada para a codigestão foi entre 20-25.

Wang *et al.* (2013) investigaram a codigestão da cepa de algas ambientais, *Chlorella*, com resíduos de lamas ativadas (RLA). Os resultados mostram que quando se realiza somente a digestão anaeróbia mesofílica de algas é necessário um período de digestão prolongado para produzir metano, com um rendimento de biogás igual a $262 \text{ mL}\cdot\text{gSV}_{\text{in}}^{-1}$ após 45 dias de digestão. Quando as algas foram codigeridas com quantidades variadas de RLA, 59-96% em massa, o rendimento de biogás melhorou, juntamente com a redução de sólidos e taxa de desidratação da lama digerida.

3.5.6 Resíduo sólido municipal

O aterramento é uma das formas mais comuns de disposição de resíduos sólidos urbanos (RSU) em países em desenvolvimento. O RSU é composto de diferentes frações orgânicas e inorgânicas, como alimentos, vegetais, papel, madeira, plásticos, vidro, metal e outros materiais inertes. Nas cidades, são recolhidos pelas municipalidades e transportados para locais designados (Mor *et al.*, 2006).

Nos países desenvolvidos, por outro lado, o que é coletado é a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, uma vez que o lixo é separado nos domicílios em sacos de papel e depois é co-digerido juntamente com lodo de esgoto na ETE local (Hartmann e Ahring, 2005). Isso é muito melhor para a digestão anaeróbia, pois os materiais inertes e os potencialmente prejudiciais foram descartados.

A FORSM é caracterizada por alto teor de umidade e alta biodegradabilidade, sua composição depende grandemente do local e época da coleta para um determinado município ou área. Alibardi e Cossu (2015) coletaram amostras de FORSM em diferentes meses do ano para determinar sua composição e características físico-químicas. A Tabela 3.4 e a Tabela 3.5 mostram seus resultados.

Tabela 3.4. Composição das amostras de FORSM coletadas em diferentes meses do ano.

Fração	Fevereiro	Mai	Julho	Outubro	Novembro
Carne-peixe-queijo	10,2	6,8	0,3	3,4	12,0
Fruta	24,8	18,9	28,7	12,7	16,3
Vegetal	18,2	32,4	33,2	42,3	28,7
Massa-pão	12,3	7,7	1,3	8,0	4,4
Outros	34,5	34,2	36,5	33,6	38,6
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Dados são reportados em % em base úmida. Fonte: Alibardi e Cossu (2015).

Tabela 3.5. Características físico-químicas médias de cada fração.

Parâmetro	Carne-peixe-queijo	Fruta	Vegetal	Massa-pão
ST (%)	57	17	19	71
SV (% of ST)	95	90	89	95
COT (% of ST)	60	46	51	50
DQO (mgO ₂ /gST)	1906	1261	1403	1598
N (mgN/gST)	40,2	16,1	25,3	17,5
P (mgP/gST)	4,8	2,0	3,3	1,8

Fonte: Alibardi e Cossu (2015).

Shanmugam e Horan (2009) usaram FORSM para codigir resíduos da indústria de couros (LF), que têm baixa relação C/N (3,2) e pH alcalino do 11,4. As condições ótimas encontradas foram as que providenciaram uma relação C/N de 15 e pH de 6,5, o rendimento acumulativo de biogás aumentou de 560 mL usando somente a fração do resíduo de couros para 6518 mL com a mistura ótima.

Um experimento realizado em escala real sobre a codigestão anaeróbia de resíduos orgânicos a partir de lixo doméstico e logo de esgoto foi feito por Zupančič *et al.* (2008). Em uma planta de tratamento de águas residuárias, equivalente a uma população de 50.000 pessoas, dois digestores mesofílicos convencionais com um volume combinado de 2000 m³ e TDH de 20 dias foram usados. No experimento, resíduo orgânico foi adicionado ao afluente do digestor para aumentar a carga orgânica do mesmo em 25% (1,0 kgSSV.m⁻³.d⁻¹). A quantidade de biogás aumentou em 80% e o rendimento de biogás aumentou de 0,39 m³.kgSSV_{in}⁻¹ para mais de 0,60 m³.kgSSV_{in}⁻¹, com um pico de 0,89 m³.kgSSV_{in}⁻¹. O excesso de biogás foi usado em uma caldeira e um motor de calor e potência de 50 kW. A produção elétrica aumentou em 130% e a produção de calor, em 55%. A eficiência de degradação de sólidos suspensos voláteis aumentou de 71% para 81% sem aumentar a concentração de SSV no efluente do digestor. Virtualmente, todo o resíduo orgânico foi degradado.

3.5.7 Cultivos florestais e seus resíduos

Resíduos florestais e da indústria da madeira, incluem a casca, lâminas, serragem, pó de painéis, lama da indústria de papel e cortiça bruta (Ak, 2013). Estes são materiais ricos em lignocelulose e têm um grande potencial como uma matéria-prima alternativa para a digestão anaeróbia, uma vez que são encontrados em abundância globalmente (Teghammar *et al.*, 2014).

A degradação de lignocelulose em biogás é um processo complicado, pois a lignocelulose tem uma estrutura recalcitrante que é naturalmente desenhada para prevenir a degradação enzimática. A lignocelulose é formada em uma estrutura compacta e cristalina que contém uma grande quantidade de lignina. Para se conseguir a degradação desse tipo de material em um digestor anaeróbio, é necessário que essa estrutura se abra e/ou que a lignina seja degradada ou removida. Isso pode ser realizado utilizando diferentes tipos de pré-tratamento, como mecânicos (moagem); fisicamente (vapor ou radiação); quimicamente (ácidos, bases ou solventes); e biologicamente (enzimas ou fungos).

A literatura disponível sobre codigestão de resíduos florestais é escassa. Hagelqvist (2013) investigou a codigestão de lodo secundário de indústria florestal com lodo de esgoto municipal. O lodo puro não fibroso da indústria florestal mostrou produção específica de metano mais baixa que a de lodo de esgoto municipal ($53\text{-}84\text{ NmL.g}^{-1}$) em condições mesofílicas com TDH de 19 dias. Quando a codigestão foi aplicada, foi notado que a produção específica de metano permaneceu praticamente igual a do lodo de esgoto municipal quando 50% dos sólidos voláteis foram substituídos pelo lodo da indústria florestal. Também foi notado que o sólido residual da digestão anaeróbia do lodo de indústria florestal é adequado para aprimorar a qualidade solo em terras que não são utilizadas para o cultivo de alimento.

3.6 MODELAGEM DE CODIGESTÃO ANAERÓBIA

Atualmente, existem poucos trabalhos com foco em modelagem de CoDA. Isto é muito prejudicial para o estudo completo deste processo, pois uma modelagem confiável é necessária para prever, de um modo claro e quantificável, o efeito da mistura de dois ou mais resíduos em um digestor e remover impactos potencialmente negativos devido a uma mistura baseada em decisões aleatórias ou heurísticas (Mata-Alvarez *et al.*, 2014).

No entanto, para este efeito, modelos de monosubstratos típicos não são adequados, uma vez que não são capazes de simular o comportamento da biodegradação de substratos diferentes em termos de cinética, tamanho de partícula, equilíbrio de nutrientes, etc (Esposito *et al.*, 2012).

O Modelo de Digestão Anaeróbia n°.1 da IWA (ADM1) projetado para ser fácil de entender, fornece uma estrutura comum de conversão bioquímica, equações de balanço de massa, cinética do processo e estequiometria para modelagem de DA. Desde 2002, o ADM1 tornou-se um quadro comum em modelos de CoDA. O modelo estruturado inclui várias etapas que descrevem tanto processos bioquímicos como físico-químicos. Os passos bioquímicos incluem desintegração de partículas homogêneas para carboidratos, proteínas e lipídios; hidrólise extracelular destes substratos particulados para açúcares, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa (AGCL), respectivamente; acidogênese de açúcares e aminoácidos para os ácidos graxos voláteis (AGV) e hidrogênio; acetogênese de AGV e AGCL para acetato; e passos metanogênicos separados do acetato e hidrogênio/CO₂. As equações físico-químicas descrevem associação e dissociação iônica, e a transferência gás-líquido. Implementado como um conjunto de equações algébricas e diferenciais, existem 26

variáveis de estado de concentração dinâmicas e 8 variáveis algébricas implícitas por volume de reator ou elemento. Implementado como apenas equações diferenciais, há 32 variáveis de estado de concentração dinâmicas (Batstone *et al.*, 2002).

Nesse sentido, as duas premissas citadas por Mata-Alvarez *et al.* (2014) para os modelos CoDA devem ser utilizadas: (i) A caracterização do substrato deve ser, em termos de carboidratos, proteínas, lipídeos e gases inertes, e (ii) o passo de desintegração/hidrólise é geralmente considerado como o passo limitante da velocidade.

É importante dizer que o estudo que tem como objetivo modelar o processo de CoDA baseado no ADM1 precisa para calibrar os seus parâmetros, como em Boubaker e Ridha (2008), Shi *et al.* (2014) e Astals *et al.* (2011).

Depois de abordada a revisão da literatura sobre codigestão anaeróbia, é apresentada a Tabela 3.6 que mostra uma comparação entre trabalhos que utilizaram esse processo para otimizar a produção de biogás.

3.7 AnSBBR

O reator anaeróbio operado em batelada sequencial (ASBR) apresenta algumas características apontadas como vantagens sobre os reatores contínuos: boa retenção de sólidos, eficiência no controle de operação, eficiência na remoção de substâncias orgânicas, simples operação e baixo custo para tratamento de esgoto industrial e doméstico (Oliveira *et al.*, 2008; Oliveira *et al.*, 2010). No entanto, é mais adequado para o pequeno e médio produtor de resíduos devido à sua menor capacidade de tratamento.

De acordo com Dague (1992), a características básica do ASBR é a de ser preenchido com água residuária no início e esvaziado ao final do tratamento, repetindo-se a operação com nova batelada. O conteúdo no interior do reator é misturado, permitindo um bom contato substrato/biomassa. O tratamento é efetuado em tanque único, em uma sequência operacional que compreende as seguintes etapas: (i) enchimento com água residuária. (ii) tratamento propriamente dito, por meio de transformações dos constituintes da água residuária pela ação de microrganismos; (iii) sedimentação do lodo biológico; (iv) esvaziamento do tanque, com a retirada do líquido tratado e clarificado (Oliveira *et al.*, 2008; Oliveira *et al.*, 2010).

Tabela 3.6. Comparação entre estudos que realizaram codigestão de resíduos para produção de metano

Substratos	Razão de mistura	Configuração do reator	T (°C)	Carga orgânica (g.L ⁻¹ .d ⁻¹)	Produtividade de Metano (mLCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	Rendimento de metano (mLCH ₄ .gSV _{in} ⁻¹)	Melhoria com codigestão	Referências
Lodo de algas:	50/50	Reator alimentado de modo semi-contínuo	35	4 (SV)	1170	290	x2,0	Yen e Brune (2007)
Resíduo de papel	(Base SV) 40/60 (Base SV)			5 (SV)	1607	320	n.d.	
FSS:RSU	50/50 (Base SV)	Reator em batelada	38	n.d.	n.d.	84	x1,0	Hagelqvist (2014)
CS:CR	n.d.	Reator alimentado de modo semi-contínuo	37	0,12	3174	n.d.	x1,76	Kacprzak <i>et al.</i> (2010)
CS:EG:GLI	n.d.			0,12	1098		x0,61	
SBP:EG:GLI	n.d.			0,15	1144		x1,04	
APB: GLI	64/36 (Base DQO)	UASB	33	7,6 (DQO)	n.d.	2,8 mLCH ₄ .(L efluente) ⁻¹	x1,5	Ma <i>et al.</i> (2008)
AAB:RFV	70/30	ASBR	35	1,28 (SVT)	772	299	x9,9	Bouallagui <i>et al.</i> (2009)
	(Base volumétrica)		55	1,28 (SVT)	583	453	x8,4	
LE:GLI	99/1 (Base volumétrica)	CSTR	35	n.d.	2353	n.d.	x2,1	Fountoulakis <i>et al.</i> (2010)
ES:GLI	96/4 (Base úmida)	Semi-CSTR	35	1,90 (SV)	1400	740	x4,8	Astals <i>et al.</i> (2012)
LE:RA	0.4/1 (Base SV)	CSTR	35	6 (SV)	2400	400	x2,5	Dai <i>et al.</i> (2013)
EG:ROM	3/1 (Base úmida)	CSTR	37	5,5 (DQO)	1096	179	x4,4	Goberna <i>et al.</i> (2010)
	3/1 (Base úmida)		55		1289	210	n.d.	
LF:FORSM	C/N 15	Batch	n.d.	n.d.	n.d.	0,15 mLCH ₄ .gSSV _{out} ⁻¹	x1,6	Shanmugam e Horan (2009)
EG:GLI	90/10 (wet basis)	CSTR	35-37	2,3 (SV)	n.d.	826	x3,1	Robra <i>et al.</i> (2010)

n.d.: dados não disponíveis.

Essa configuração de reator possibilita a obtenção de uma baixa razão entre as concentrações de substrato e biomassa, ao mesmo tempo em que consegue processar esgoto com elevadas velocidades de reação. A concentração de matéria orgânica é máxima logo após alimentação, diminuindo com o tempo de reação. A concentração final de substrato geralmente é mais baixa nesse tipo de configuração do que em sistemas contínuos. Dessa forma, em reatores operados em batelada, a formação de grânulos, a biodegradação e a capacidade de sedimentação podem ser mais eficientes que nos sistemas anaeróbios contínuos, como o de contato, por exemplo (Bagley e Brodkorb, 1999).

A busca pelo melhoramento dos processos no ASBR levou ao desenvolvimento de uma nova configuração, na qual foi introduzido material suporte para imobilização da biomassa. O reator foi chamado de reator anaeróbio operado em batelada sequencial com agitação mecânica e biomassa imobilizada (AnSBBR) (Ratusznei *et al.*, 2000).

Garcia *et al.* (2008) estudaram alguns tipos de suporte para reatores AnSBBR e encontraram que, comparativamente, a espuma de poliuretano foi o melhor material suporte nos quesitos desempenho do reator, análise cinética e adesão de bactérias metanogênicas.

Comparando-se o ASBR com o AnSBBR, a imobilização da biomassa melhora a retenção de sólidos e não requer a formação de grânulos nem a etapa de sedimentação, o que leva a um tempo de operação menor (Ratusznei *et al.*, 2000). Além disso, a biomassa autoimobilizada pode flotar pela presença de polímeros, como aqueles relatados por Mockaitis *et al.* (2006) e Fuzzato *et al.* (2009). Por outro lado, uma desvantagem dos sistemas com biomassa imobilizada é a dificuldade de transferência de massa, mas operações de recirculação, por exemplo, podem remediar isso (Ramos *et al.*, 2003).

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 (Damasceno *et al.*, 2007 e Rodrigues *et al.*, 2011).

A tendência é que a utilização do modo batelada alimentada aumente a eficiência do reator em relação à remoção de matéria orgânica e nutrientes, especialmente com a razão tempo de enchimento por tempo de ciclo ($t_F/t_C \leq 0,5$), mas há exceções como no caso de Carvalhinha *et al.* (2010). Neste caso, o decréscimo na eficiência de remoção de matéria

orgânica e o decréscimo na concentração de metano no biogás no modo batelada alimentada foi creditado ao substrato de difícil degradação e a não haver efeito inibitório com o efluente de indústria metalúrgica; então a velocidade de reação foi menor no modo batelada alimentada (devido a concentrações menores de substrato) e ainda não havia composto que inibisse a reação no modo batelada. Razões $t_F/t_C > 0,5$, apesar da estabilidade, tendem a perder eficiência de remoção de matéria orgânica e a formar um material viscoso que pode ser prejudicial à operação, como demonstrado por Borges *et al.* (2004).

O uso e influência do tempo de enchimento relacionado à produção de biometano podem ser averiguados em vários trabalhos da literatura. Selma *et al.* (2010), Silva *et al.* (2013), Rodrigues *et al.* (2011) e Oliveira *et al.* (2010) encontraram biogás com concentrações de biometano muito próximas nos modos batelada e batelada alimentada, sendo os resultados deste modo, na maior parte dos casos, ligeiramente inferior. No entanto, comparando os trabalhos com batelada sequencial de Bezerra *et al.* (2011) e batelada alimentada de Lovato *et al.* (2012), que trabalharam com AnSBBR tratando efluente sintético do processo de produção de biodiesel, percebe-se uma melhora significativa com o uso do modo batelada alimentada. Lovato *et al.* (2012) atingiu concentrações entre 9,2 e 12,2 mmol.L⁻¹ de metano no biogás gerado pelo processo contra 1,4 a 2,4 mmol.L⁻¹ encontrados por Bezerra *et al.* (2011). Cheong e Hansen (2008) também encontraram uma melhora significativa na produtividade molar de metano com a utilização do modo batelada alimentada, pois enquanto no modo batelada a produtividade máxima chegou a 32 mol_{CH₄}.m⁻³.d⁻¹, no modo batelada alimentada, a mesma chegou a atingir 141 mol_{CH₄}.m⁻³.d⁻¹. Isso demonstra a necessidade do experimento em escala laboratorial para determinação do melhor modo de operação do biorreator.

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 ($t_F/t_C = 0,5$) 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 [Inoue *et al.* (2014) atingiram remoções de sacarose em torno de 98-99% e Manssouri *et al.* (2013) atingiram remoções de sacarose em torno de 97-89%] e na formação de biohidrogênio [a produtividade máxima alcançada por Inoue *et al.* (2014) foi de 81,2 molH₂.m⁻³.d⁻¹ contra 38,9 molH₂.m⁻³.d⁻¹ de Manssouri *et al.* (2013)], minimizando a inibição causada pelo excesso de substrato.

Lovato *et al.* (2015) e Bravo *et al.* (2015) também realizaram trabalhos com condições similares no modo batelada alimentada e batelada, respectivamente; o objetivo desses dois trabalhos era 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 $t_F/t_C = 0,5$, chegaram a atingir $100,9 \text{ molH}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ contra $67,5 \text{ molH}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ de Bravo *et al.* (2015) tratando glicerina comercial pura; quando os dois trabalhos utilizaram o efluente industrial, o resultado foi que o modo batelada alimentada atingiu $9,7 \text{ molH}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e o modo batelada atingiu $8,3 \text{ molH}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

3.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com a revisão bibliográfica feita nesta tese, a codigestão anaeróbia de resíduos parece ser uma tecnologia promissora para otimizar a produção de biogás, pois promove o balanceamento dos nutrientes, diluição de compostos tóxicos, sinergismos entre microrganismos e melhoria da carga orgânica biodegradável. A literatura apresenta casos de aumento na produção de biogás de até 900% em relação à produção obtida com mono-digestão.

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 e metano a partir do resíduo do processo de produção de biodiesel em AnSBBR por mono-digestão (Lovato *et al.*, 2015; Bravo *et al.*, 2015). Assim, visando dar continuidade ao estudo, esse projeto objetiva a aplicação do AnSBBR ao tratamento de glicerina para a produção de biohidrogênio ou biometano codigerido com soro, no intuito que a codigestão desses dois substratos melhore significativamente a estabilidade do processo e a produtividade de hidrogênio/metano, avaliando-se a influência da razão de mistura, da carga orgânica, do tempo de ciclo, do tempo de enchimento e da temperatura sobre a estabilidade, eficiência de remoção de matéria orgânica, produtividade e composição de biogás, e fator de conversão entre biogás produzido e matéria orgânica removida.

Dessa forma, é esperado que a codigestão do soro com a glicerina ajude a realizar um balanceamento de nutrientes do afluente, resultando em melhores indicadores de desempenho e em informações úteis para o projeto desse bioprocessos em escala plena.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, são descritos todos os equipamentos e procedimentos utilizados para realizar a parte experimental do projeto.

4.1 ANSBBR COM BIOMASSA IMOBILIZADA E RECIRCULAÇÃO DA FASE LÍQUIDA

A Figura 4.1 e 4.2 mostram o esquema do AnSBBR com recirculação utilizado nos ensaios. O reator, com capacidade para 2,0 L de meio líquido além do suporte inerte e biomassa, foi constituído por um frasco de acrílico, cilíndrico, com as seguintes dimensões: 540 mm de altura, 100 mm de diâmetro externo e 3,5 mm de espessura de parede (volume total de 3,5 L). Foi utilizada uma unidade de controle para automatizar as operações de carga, descarga e recirculação.

O suporte de imobilização da biomassa foi acondicionado entre telas de aço Inox – 314, dividindo a altura de 540 mm do reator em 4 estágios para evitar a compactação do leito. Na parte inferior do reator houve um compartimento de 50 mm de altura destinado a favorecer a distribuição da água residuária e, na parte superior, um compartimento com 50 mm de altura que funcionou como câmara coletora de biogás (H_2 , CH_4 e CO_2).

O sistema de recirculação foi composto (i) por um reservatório lateral, o qual conteve um volume de meio de 1,5 L, constituído por um frasco de acrílico, cilíndrico, com as seguintes dimensões: 300 mm de altura, 100 mm de diâmetro externo e 3,5 mm de espessura de parede (volume total de 2,0 L); e (ii) de uma bomba peristáltica marca Ismatec® modelo MCP, com capacidade de até 30 L.h⁻¹. Uma bureta de 100 mL foi interligada ao sistema de recirculação para medidas da vazão de recirculação. O volume total de meio reacional, resultante da soma do volume de meio contido no reator (2,0 L) e no reservatório paralelo (1,5 L) foi de 3,5 L.

A alimentação e descarga foram realizadas por bombas tipo diafragma marca Prominent®, modelos Beta/4 (com capacidade de até 23 L.h⁻¹) e Beta/5 (com capacidade de até 30 L.h⁻¹), respectivamente, auxiliadas por um sistema de automação composto por temporizadores marca Coel®, modelo RTST/20.

Figura 4.1. Esquema do AnSBBR com recirculação utilizado nos ensaios.

[Notação: 1 - reator contendo biomassa imobilizada; 2 - reservatório lateral; 3 – bomba de reciclo; 4 – medidor de vazão; 5 – bombas de alimentação; 6 – reservatório de água residuária; 7 – válvulas de controle; 8 – bomba de descarga; 9 - saída do efluente; 10 - saída de biogás e ponto de retirada de amostra; 11- unidade de controle].

Figura 4.2. Detalhes do: (a) reator, (b) suporte da tela de aço, (c) tela de aço, (d) reservatório.

O reator foi colocado em uma câmara mantida a $30 \pm 1^\circ\text{C}$, na qual a manutenção da temperatura foi realizada por um sistema composto de sensor, controlador (Novus®, modelo N480), ventilador e resistência elétrica. A Figura 4.3 mostra uma fotografia da aparelhagem experimental e a Tabela 4.1 sumariza os aspectos de projeto do reator.

Figura 4.3. Fotografia do aparato experimental utilizado nos ensaios.

Tabela 4.1. Parâmetros operacionais do biorreator.

Parâmetro	Valor
Volume da fase líquida (reator e reservatório)	3,5 L
Volume do inóculo com suporte inerte (reator)	3,0 L
Volume da fase líquida (reator)	2,0 L
Volume da fase líquida (reservatório)	1,5 L
Volume alimentado/descarregado por ciclo (reservatório)	1,5 L
Volume da fase líquida residual entre ciclos (reator)	2,0 L
Velocidade ascensional do líquido (v)	6,9 m.h ⁻¹
Velocidade de recirculação intersticial	0,2 cm.s ⁻¹
Tempo de descarga	10 min

4.2 SUPORTE DE IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA E INÓCULO

Foram utilizados dois tipos de suporte inerte para imobilização da biomassa: (1) grânulos de polietileno de baixa densidade (PEBD), conforme Figura 4.4, e (2) cubos de espuma de poliuretano (PU), Figura 4.5. A Tabela 4.2 mostra as características de cada suporte e onde cada um foi utilizado, cabem destacar o baixo custo, a disponibilidade e a adequação ambiental de ambos os materiais.

Tabela 4.2. Tipos de suporte utilizados nos experimentos.

Características	
<i>PU</i> Fase I (Produção de metano)	Adquirido a partir de espumas utilizadas; Cubos de 1 cm de aresta; Densidade de 23 kg.m^{-3} ; Porosidade do leito de 50%; Flutuante e autocompactante.
<i>PEBD</i> Fase II Fase III Fase IV Fase V (Produção de hidrogênio)	Produto intermediário do processo de reciclagem de plásticos; Diâmetro de 3mm; Comprimento de 6 mm; Densidade de 825 kg.m^{-3} ; Porosidade do leito de 40%; Flutuante e autocompactante.

Figura 4.4. Fotografia do material suporte PEBD sem (esquerda) e com (direita) biomassa.

Figura 4.5. Fotografia do material suporte PU sem (esquerda) e com (direita) biomassa.

Foi utilizado um único inóculo que recebeu ou não pré-tratamento térmico dependendo da condição experimental imposta ao reator, como mostrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Inóculo e pré-tratamento utilizados nos experimentos.

	Fonte	Pré-Tratamento
<i>Inóculo 1</i>		
Fase I (Produção de metano)	Grânulos de UASB tratando água residuária de abatedouro de aves (Dacar Industrial S.A.)	Nenhum
<i>Inóculo 2</i>		
Fase II		Heat Shock Treatment (90°C por 10 minutos e depois banho de gelo até atingir 25°C), método adaptado de Kim <i>et al.</i> (2006)
Fase III		
Fase IV		
Fase V (Produção de hidrogênio)		

4.3 ÁGUA RESIDUÁRIA

A água residuária utilizada foi formulada a base de glicerina e soro, variando a porcentagem de cada um desses componentes de acordo com a condição experimental proposta. A Tabela 4.4 mostra os dois tipos de glicerina utilizados nos experimentos.

Tabela 4.4. Tipos de glicerina utilizados nos experimentos.

	Tipo
Fase I	Glicerina bruta efluente do processo de produção em laboratório
Fases II, III, IV e V	Glicerina bruta bidestilada do processo de produção industrial

O soro utilizado foi o desidratado em pó comercial da Marca Elegê, cuja composição é mostrada na Tabela 4.5. A água residuária era formulada a partir de sua dissolução com água de torneira.

A Tabela 4.6 mostra a composição da água residuária utilizada nos ensaios, a solução de micronutrientes utilizada foi adaptada de Del Nery (1987). A relação $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$ era variada posteriormente conforme o pH do efluente.

Tabela 4.5. Composição do soro desidratado (em pó) comercial (Marca Elegê) utilizado nos ensaios.

Composição	%
Carboidrato	73,1
Proteína	11,2
Gorduras Totais	2,0
Fibra	0,0
Cálcio	0,4
Sódio	0,7
Outros minerais	7,6
Umidade	5,0

Tabela 4.6. Composição da água residuária utilizada nos ensaios.

Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)	
	Fase I	Fases II, III, IV e V
Glicerina (relação teórica: 1000 mg-DQO = 822 mg-glicerina)	822	822
Soro (relação teórica: 1000 mg-DQO = 891 mg-lactose)	891	891
Ureia (CH ₄ N ₂ O)	-	5,8
Sulfato de níquel (NiSO ₄ .6H ₂ O)	-	0,50
Sulfato ferroso (FeSO ₄ .7H ₂ O)	-	2,50
Cloreto férrico (FeCl ₃ .6H ₂ O)	-	0,25
Cloreto de cálcio (CaCl ₂ .2H ₂ O)	-	2,06
Cloreto de cobalto (CoCl ₂ .6H ₂ O)	-	0,04
Dióxido de selênio (SeO ₂)	-	0,04
Fosfato de potássio monobásico (KH ₂ PO ₄)	-	5,36
Fosfato de potássio dibásico (K ₂ HPO ₄)	-	1,30
Fosfato de sódio dibásico (Na ₂ HPO ₄)	-	2,70
Bicarbonato de Sódio (NaHCO ₃)/DQO	0,7	0,02

4.4 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_{MOT} , C_{CT} e C_{GT}) e filtrada (C_{MOF} , C_{CF} e C_{GF}) (como demanda química de oxigênio – método de DQO, carboidratos – método de Dubois *et al.* (1956) e glicerina – método adaptado de Bondioli e Bella (2005), 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* (2012), considerando também a adaptação de Ripley *et al.* (1986) na determinação da alcalinidade.

O método adaptado de Bondioli e Bela (2005) para determinação de glicerina consistiu em seguir exatamente o método proposto pelos autores com a exceção que a etapa de extração da glicerina do biodiesel foi excluída, pois neste projeto a glicerina estava dissolvida em água.

A frequência das análises está descrita na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Cronograma das análises realizadas nos ensaios.

Análise	Amostra	Frequência	Método
DQO	Afluente e Efluente	Diariamente	Standard Methods (1995)
Carboidratos	Afluente e Efluente	Diariamente	Dubois <i>et al.</i> (1956)
Glicerina	Afluente e Efluente	Diariamente	Bondioli e Bella <i>et al.</i> (2005)
Alcalinidade/AVT	Afluente e Efluente	Diariamente	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Série de sólidos	Afluente e Efluente	2 vezes por semana	Standard Methods (2012)
Ácidos e álcoois	Afluente e 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

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 anaeróbio (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. A medição era feita a cada 30 minutos.

Os ensaios realizados continham dois períodos distintos em termos de modo de operação: batelada alimentada (BA) e batelada (B). No período em que o sistema foi operado em batelada, o volume de biogás produzido foi quantificado diretamente pelo medidor de gás Ritter, pois 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, pois 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 término 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 desde 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.

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

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

Após a correção do volume obtido pelo medidor de biogás em relação ao volume alimentado, foi necessária a conversão desse volume para as CNTP (tanto para os ensaios em batelada quanto para batelada alimentada), 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 pela 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.

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

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 tubo de acrílico 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 as partículas de suporte inerte (de PU ou 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 com as partículas de suporte inerte (de PU ou de PEBD) (M_{A-ST}) e a quantidade de SVT da amostra (M_{A-SVT}), foi possível estimar a quantidade de biomassa do reator, sendo tal informação apresentada por três diferentes formas.

Na quantidade total de biomassa do reator (M_{SVT}), calculada pela Equação (4.4):

$$M_{SVT} = \frac{M_{A-SVT} \cdot M_{T-SI+B}}{M_{A-SI+B}} \quad (4.4)$$

Pela quantidade total de biomassa 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 (COAE), a carga orgânica específica removida (CORE) e a produtividade molar específica (PrME).

Na relação entre a quantidade de biomassa e o volume de meio líquido do reator (C_X), calculada pela Equação (4.5):

$$C_X = \frac{M_{SVT}}{V_R} \quad (4.5)$$

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.

Na relação entre a quantidade de biomassa e a quantidade de suporte inerte presente no reator (C_X'), calculada pela Equação (4.6):

$$C_X' = \frac{M_{A-SVT}}{M_{A-SI}} \quad (4.6)$$

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.

4.5 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.5.1 Indicadores de desempenho

As eficiências de remoção de matéria orgânica, carboidrato e glicerina de amostras não filtradas (ε_{MOT} , ε_{CT} e ε_{GT}) no sistema foram calculadas pelas Equações (4.7), (4.8) e (4.9), nas quais C_{MOAFL} , C_{CAFL} e C_{GAFL} são as concentrações de matéria orgânica, de carboidratos e de

glicerina em amostras não filtradas no afluente e C_{MOT} , e C_{CT} e C_{GT} são as concentrações de matéria orgânica, carboidrato e glicerina de amostras não filtradas no efluente.

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

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

$$\varepsilon_{GT}(\%) = \frac{C_{GAFL} - C_{GT}}{C_{GAFL}} \cdot 100 \quad (4.9)$$

As eficiências de remoção de matéria orgânica, carboidrato e glicerina de amostras filtradas (ε_{MOF} , ε_{CF} e ε_{GF}) no sistema foram calculadas pelas Equações (4.10), (4.11) e (4.12) nas quais C_{MOF} , C_{CE} e C_{GE} são as concentrações de matéria orgânica, carboidrato e glicerina de amostras filtradas no efluente.

$$\varepsilon_{MOF}(\%) = \frac{C_{MOAFL} - C_{MOF}}{C_{SAFL}} \cdot 100 \quad (4.10)$$

$$\varepsilon_{CF}(\%) = \frac{C_{CAFL} - C_{CF}}{C_{CAFL}} \cdot 100 \quad (4.11)$$

$$\varepsilon_{GF}(\%) = \frac{C_{GAFL} - C_{GF}}{C_{GAFL}} \cdot 100 \quad (4.12)$$

As cargas orgânicas aplicadas volumétricas ($COAV_{MO}$, $COAV_C$ e $COAV_G$), expressas em $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, $kgCarboidrato.m^{-3}.d^{-1}$ e $kgGlicerina.m^{-3}.d^{-1}$, foram definidas como as quantidades de matéria orgânica, carboidrato e glicerina aplicadas ao reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator. Para reatores operados em batelada e/ou batelada alimentada podem ser calculadas pelas Equações (4.13), (4.14) e (4.15), nas quais V_A é o volume de água residuária alimentada no ciclo, N é o número de ciclos por dia, e V_R é o volume de água residuária no reator.

$$COAV_{MO} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{MOAFL}}{V_R} \quad (4.13)$$

$$COAV_C = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{CAFL}}{V_R} \quad (4.14)$$

$$COAV_G = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{GAFL}}{V_R} \quad (4.15)$$

As cargas orgânicas aplicadas específicas ($COAE_{MO}$, $COAE_C$ e $COAE_G$), expressas em $kgDQO.gSVT.d^{-1}$, $kgCarboidrato.gSVT.d^{-1}$ e $kgGlicerina.gSVT.d^{-1}$ foram definidas como as quantidades de matéria orgânica, carboidrato e glicerina aplicadas ao reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator. Para reatores operados em batelada e/ou batelada alimentada podem ser calculadas pelas Equações (4.16), (4.17) e (4.18), nas quais M_{SVT} é a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator.

$$COAE_{MO} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{MOAFL}}{M_{SVT}} \quad (4.16)$$

$$COAE_C = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{CAFL}}{M_{SVT}} \quad (4.17)$$

$$COAE_G = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{GAFL}}{M_{SVT}} \quad (4.18)$$

As cargas orgânicas removidas volumétricas ($CORV_{MO}$, $CORV_C$ e $CORV_G$), expressas em $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, $kgCarboidrato.m^{-3}.d^{-1}$ e $kgGlicerina.m^{-3}.d^{-1}$ foram definidas como as quantidades de matéria orgânica, carboidrato e glicerina removidas pelo reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator. Para reatores operados em batelada e/ou batelada alimentada podem ser calculadas pelas Equações (4.19), (4.20) e (4.21).

$$CORV_{MO} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{MOAFL} - C_{MOF})}{V_R} \quad (4.19)$$

$$CORV_C = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{CAFL} - C_{CF})}{V_R} \quad (4.20)$$

$$CORV_G = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{GAFL} - C_{GF})}{V_R} \quad (4.21)$$

As cargas orgânicas removidas específicas ($CORE_{MO}$, $CORE_C$ e $CORE_G$), expressas em $kgDQO.gSVT.d^{-1}$, $kgCarboidrato.gSVT.d^{-1}$ e $kgGlicerina.gSVT.d^{-1}$ foram definidas como as quantidades de matéria orgânica, carboidrato e glicerina removidas reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator. Para reatores operados em batelada e/ou batelada alimentada podem ser calculadas pelas Equações (4.22), (4.23) e (4.24).

$$CORE_S = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{SAFL} - C_{MOF})}{M_{SVT}} \quad (4.22)$$

$$CORE_C = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{CAFL} - C_{CF})}{M_{SVT}} \quad (4.23)$$

$$CORE_G = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{GAFL} - C_{GF})}{M_{SVT}} \quad (4.24)$$

A produtividade molar (PrM), expressa em $\text{molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ou $\text{molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, foi definida pela relação entre biogás produzido por unidade de tempo e o volume de meio do reator. Para reatores operados em batelada e/ou batelada alimentada, podem ser calculadas pelas equações (4.25) e (4.26), na qual n_{H_2} e n_{CH_4} representam, respectivamente, o número de moles de hidrogênio e metano produzidos por dia.

$$\text{PrM}_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{V_R} \quad (4.25)$$

$$\text{PrM}_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{V_R} \quad (4.26)$$

A produtividade molar específica (PrME) é definida pela quantidade de biogás (H_2 ou CH_4) produzida por unidade de tempo e por massa de sólidos voláteis totais no interior do reator ($\text{molH}_2 \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ou $\text{molCH}_4 \cdot \text{kgSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), calculada pela Equação (4.27) e (4.28). A produtividade é um parâmetro particularmente interessante, permitindo avaliar a capacidade de produção de um reator a partir do volume (ou massa de microrganismos presente) ou, ao contrário, de estimar volume (ou massa de microrganismos) necessário para alcançar uma produção desejada.

$$\text{PrME}_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{M_{SVT}} \quad (4.27)$$

$$\text{PrME}_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{M_{SVT}} \quad (4.28)$$

O rendimento molar por carga aplicada (RMCA_s), expresso em $\text{molH}_2 \cdot \text{kgDQO}^{-1}$ ou $\text{molCH}_4 \cdot \text{kgDQO}^{-1}$, foi definido pela relação entre biogás produzido e matéria orgânica alimentada ao reator. Para reatores operados em batelada e/ou batelada alimentada pode ser calculado pelas equações (4.29) e (4.30).

$$RMCA_{MO,H_2} = \frac{n_{H_2}}{N \cdot V_A \cdot C_{MOAFL}} \quad (4.29)$$

$$RMCA_{MO,CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{N \cdot V_A \cdot C_{SAFL}} \quad (4.30)$$

O rendimento molar por carga aplicada ($RMCA_S$), expresso em $\text{molH}_2.\text{kgSubstrato}^{-1}$ ou $\text{molCH}_4.\text{kgSubstrato}^{-1}$, foi definido pela relação entre biogás produzido e substrato alimentado ao reator. Para reatores operados em batelada e/ou batelada alimentada pode ser calculado pelas equações (4.31) e (4.32).

$$RMCA_{S,H_2} = \frac{n_{H_2}}{N \cdot V_A \cdot (C_{CAFL} + C_{GAFL})} \quad (4.31)$$

$$RMCA_{S,CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{N \cdot V_A \cdot (C_{CAFL} + C_{GAFL})} \quad (4.32)$$

4.5.2 Modelagem cinética para a produção de biometano

O cálculo das velocidades das reações para a metanogênese segue o modelo cinético de degradação de matéria orgânica desenvolvido por Rodrigues *et al.* (2004), com base no modelo de Bagley e Brodtkorb (1999). Este último é uma adaptação de outro modelo, proposto pela International Water Association (IWA) e aplicado a sistemas de tratamento com lodo ativado. É importante ressaltar que o modelo proposto (tanto para produção de metano quanto para produção de hidrogênio) visa compreender as vias macro metabólicas do sistema e não prever dados experimentais e projetar um possível aumento de escala, como o ADM1 (Batstone *et al.*, 2002).

No modelo cinético adotado, desenvolvido para reatores anaeróbios operados em batelada sequencial, o processo de degradação da matéria orgânica é simplificado em 7 etapas (Equações de 4.33 a 4.39). Nas primeiras 3 etapas paralelas, o substrato (S, que é considerado como uma combinação de glicerina e lactose – o carboidrato principal do soro) é convertido em ácido acético (HAc), ácido propiônico (HPr) e ácido butírico (HBu). Nas etapas 4-5 tem-se o consumo de ácido propiônico e ácido butírico para formar acetato e hidrogênio. Nas etapas 6-7 tem-se as rotas acetoclástica e hidrogenotrófica de produção de metano. Em todas as etapas, as reações de conversão são consideradas como sendo de primeira ordem.

As Equações de 4.40 a 4.44 apresentam as equações de velocidade de reação para o consumo de substrato (r_s), formação e consumo de ácido acético (r_{HAc}), ácido propiônico

(r_{HPr}), ácido butírico (r_{HBu}) e formação de metano (r_M), respectivamente, sendo que k_{1S} , k_{2S} , k_{3S} , k_{1HAc} , k_{4HAc} , k_{5HAc} , k_{6HAc} , k_{2HPr} , k_{4HPr} , k_{3HBu} , k_{5HBu} , k_{6M} e k_{7M} são os mesmos parâmetros cinéticos aparentes, só que associados ao consumo de substrato, formação e consumo de ácidos voláteis, e formação de metano. O parâmetro cinético “ k ” é relacionado com a velocidade de reação, indicando uma relação com o tempo que é necessário para a concentração (S , HAc , HPr , HBu e M) atingir um valor residual de acordo com a hipótese do modelo cinético. Os índices “1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7” estão relacionados com as reações. Os índices “ S , HAc , HPr , HBu e M ” estão relacionados com os valores experimentais usados para calcular esses parâmetros.

$$r_S = -(k_{1S} + k_{2S} + k_{3S}) \cdot C_S = k'_{1S} \cdot C_S \quad (4.40)$$

$$r_{HAc} = k_{1HAc} \cdot C_S + k_{4HAc} \cdot C_{HPr} - k_{6HAc} \cdot C_{HAc} \quad (4.41)$$

$$r_{HPr} = k_{2HPr} \cdot C_S - k_{4HPr} \cdot C_{HPr} + k_{5HPr} \cdot C_{HBu} \quad (4.42)$$

$$r_{HBu} = k_{3HBu} \cdot C_S - k_{5HBu} \cdot C_{HBu} \quad (4.43)$$

$$r_M = k_{6M} \cdot C_{HAc} + k_{7M} \cdot C_S \quad (4.44)$$

As Equações de 4.45 a 4.50 apresentam o balanço de massa do reator no modo batelada ($F=0$) e batelada alimentada ($F \neq 0$) com o modelo cinético (substrato, ácidos voláteis e metano). Essas equações foram usadas para determinar os parâmetros cinéticos do modelo. Os índices “INF” estão relacionados com as concentrações dos compostos no afluente.

Por se tratarem de equações diferenciais, foi utilizado o método de integração de Euler implementado em planilha do software Excel[®], com a determinação dos parâmetros cinéticos pelo método GRG não linear, utilizando como critério de otimização a minimização da somatória dos erros (entre valores experimentais e calculados pelo modelo cinético) ao quadrado.

$$\frac{dV}{dt} = F \quad (4.45)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{S\ INF} - C_{SF}) + r_S \quad (4.46)$$

$$\frac{dC_{HAc}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HAc\ INF} - C_{HAc}) + r_{HAc} \quad (4.47)$$

$$\frac{dC_{HPr}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HPr\ INF} - C_{HPr}) + r_{HPr} \quad (4.48)$$

$$\frac{dC_{HBu}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HBu\ INF} - C_{HBu}) + r_{HBu} \quad (4.49)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = -\frac{F}{V} \cdot (C_M) + r_M \quad (4.50)$$

4.5.3 Modelagem cinética para a produção de biohidrogênio

O cálculo das velocidades das reações para a acidogênese segue o mesmo modelo cinético de degradação de matéria orgânica desenvolvido por Rodrigues *et al.* (2004), com base no modelo de Bagley e Brodtkorb (1999) que foi utilizado para a metanogênese, a diferença é que foram considerados a produção de um álcool – o etanol - e de um ácido volátil de cadeia maior – o ácido valérico.

No modelo cinético adotado, o processo de degradação da matéria orgânica é simplificado em onze etapas (Equações de 4.51 a 4.61). Nas primeiras 5 etapas paralelas, o substrato (S, que novamente é considerado como uma combinação de glicerina e lactose) é convertido em ácido acético (HAc), ácido propiônico (HPr), ácido butírico (HBu), ácido valérico (HVa) e etanol (EtOH). Nas etapas 6-8 tem-se o consumo dos ácidos propiônico, butírico e valérico para formar ácidos menores e hidrogênio. Vale destacar que o etanol é considerado como produto final, não contribuindo para a produção de hidrogênio, pois consome substrato e não libera biogás na sua formação. Nas etapas 9-10 tem-se as rotas acetoclástica e hidrogenotrófica se a inibição da metanogênese não for atingida. Na etapa 11

tem-se o consumo de ácido acético para crescimento celular e produção de metabólitos intermediários para microrganismos como *Megasphaera* (Hino *et al.*, 1991). Em todas as etapas, as reações de conversão são consideradas como sendo de primeira ordem.

As Equações de 4.62 a 4.69 apresentam as equações de velocidade de reação para o consumo de substrato (r_s), formação e consumo de ácido acético (r_{HAc}), ácido propiônico (r_{HPr}), ácido butírico (r_{HBu}), ácido valérico (r_{HVa}), etanol (r_{EtOH}), hidrogênio (r_H) e metano (r_M), respectivamente, sendo que k'_{1S} , k_{1HAc} , k_{6HAc} , k_{9HAc} , k_{11HAc} , k_{2HPr} , k_{6HPr} , k_{7HPr} , k_{3HBu} , k_{7HBu} , k_{8HBu} , $k_{4HV a}$, $k_{8HV a}$, k_{5EtOH} , k_{1H} , k_{2H} , k_{3H} , k_{4H} , k_{6H} , k_{7H} , k_{8H} , k_{10H} , k_{9M} , k_{10M} são os mesmos parâmetros cinéticos aparentes, só que associados ao consumo de substrato, formação e consumo de ácidos voláteis, álcool, hidrogênio e metano. O parâmetro cinético “k” é relacionado com a velocidade de reação, indicando uma relação com o tempo que é necessário para a concentração (S, HAc, HPr, HBu, HVa, EtOH, H e M) atingir um valor residual de acordo com a hipótese do modelo cinético. Os índices “1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13” estão relacionados com as reações. Os índices “S, HAc, HPr, HBu, HVa, HCa, H e M” estão relacionados com os valores experimentais usados para calcular esses parâmetros.

$$r_S = -(k_{1S} + k_{2S} + k_{3S} + k_{4S} + k_{5S}) \cdot C_S = -k'_{1S} \cdot C_S \quad (4.62)$$

$$r_{HAc} = k_{1HAc} \cdot C_S + k_{6HAc} \cdot C_{HPr} - k_{9HAc} \cdot C_{HAc} - k_{11HAc} \cdot C_{HAc} \quad (4.63)$$

$$r_{HPr} = k_{2HPr} \cdot C_S - k_{6HPr} \cdot C_{HPr} + k_{7HPr} \cdot C_{HBu} \quad (4.64)$$

$$r_{HBu} = k_{3HBu} \cdot C_S - k_{7HBu} \cdot C_{HBu} + k_{8HBu} \cdot C_{HVa} \quad (4.65)$$

$$r_{HVa} = k_{4HVa} \cdot C_S - k_{8HVa} \cdot C_{HVa} \quad (4.66)$$

$$r_{EtOH} = k_{5EtOH} \cdot C_S \quad (4.67)$$

$$r_H = k_{1H} \cdot C_S - k_{2H} \cdot C_S + k_{3H} \cdot C_S + k_{4H} \cdot C_S + k_{6H} \cdot C_{HPr} + k_{7H} \cdot C_{HBu} + k_{8H} \cdot C_{HVa} - k_{10H} \cdot C_H \quad (4.68)$$

$$r_M = k_{9M} \cdot C_{HAc} + k_{10M} \cdot C_H \quad (4.69)$$

As Equações de 4.70 a 4.78 apresentam o balanço de massa do reator no modo batelada ($F=0$) e batelada alimentada ($F \neq 0$) com o modelo cinético (substrato, ácidos voláteis, álcoois, hidrogênio e metano). Essas equações foram usadas para determinar os parâmetros cinéticos do modelo. Os índices “INF” estão relacionados com as concentrações dos compostos no afluente.

Por se tratarem de equações diferenciais, foi utilizado o método de integração de Euler implementado em planilha do software Excel®, com a determinação dos parâmetros cinéticos pela método GRG não linear, utilizando como critério de otimização a minimização da somatória dos erros (entre valores experimentais e calculados pelo modelo cinético) ao quadrado.

$$\frac{dV}{dt} = F \quad (4.70)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{S\ INF} - C_S) + r_S \quad (4.71)$$

$$\frac{dC_{HAc}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HAc\ INF} - C_{HAc}) + r_{HAc} \quad (4.72)$$

$$\frac{dC_{HPr}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HPr\ INF} - C_{HPr}) + r_{HPr} \quad (4.73)$$

$$\frac{dC_{HBu}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HBu\ INF} - C_{HBu}) + r_{HBu} \quad (4.74)$$

$$\frac{dC_{HVa}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HVa\ INF} - C_{HVa}) + r_{HVa} \quad (4.75)$$

$$\frac{dC_{EtOH}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{EtOH\ INF} - C_{EtOH}) + r_{EtOH} \quad (4.76)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = -\frac{F}{V} \cdot (C_H) + r_H \quad (4.77)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = -\frac{F}{V} \cdot (C_M) + r_M \quad (4.78)$$

4.5.4 Ajuste da Equação de Arrhenius à Modelagem Cinética de Produção de Biohidrogênio

Em muitos casos a velocidade observada de uma reação química aumenta com o aumento da temperatura, mas a extensão deste aumento varia muito de reação para reação.

Em termos da equação de velocidade, a causa da variação da velocidade de reação com a temperatura reside em que a constante de velocidade k varia quando se altera a temperatura. A relação entre ambas foi descoberta em 1887 por van't Hoff e, independentemente, em 1889, por Arrhenius. Arrhenius realizou um estudo extensivo da sua aplicação para muitas reações. A relação, conhecida como equação de Arrhenius, é:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.79)$$

Em que A é denominado fator de frequência, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta. A equação de Arrhenius é útil porque expressa a relação quantitativa entre temperatura, energia de ativação e constante de velocidade (Russel, 1980).

Assim sendo, foi feita uma tentativa de ajuste da equação de Arrhenius às quatro equações bioquímicas principais de produção e consumo de hidrogênio (Equações de 4.51 a 4.54).

4.6 EXAMES MICROBIOLÓGICOS E CARACTERIZAÇÃO FILOGENÉTICA

Para a caracterização filogenética, amostra de biomassa foi retirada do reator AnSBBR ao final do período operacional, centrifugada (6.000 rpm por 10 min), congelada até o momento das análises de biologia molecular. O ácido nucléico foi extraído, amplificado por PCR (com set de *primers* 27F (AGAGTTTGATCMTGGCTCAG) e 1492R (TACGGYTACCTTGTTACGACTT)), clonado em vetor apropriado (T-vector) e, posteriormente, os clones foram sequenciados em analisador automático de DNA modelo ABI3730XL (Applied Biosystems).

As sequências foram averiguadas manualmente com auxílio do *software* DNASTAR package (Lasergene Sequence Analysis). A presença de vetores e de quimeras nas sequências foi averiguada com o auxílio das ferramentas VECSCREEN (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/tools/vecscreen/>) e DECIPHER's FIND CHIMERAS (<http://decipher.cee.wisc.edu/FindChimeras.html>), respectivamente. As sequências verificadas

foram então alinhadas usando-se a ferramenta ALIGNER e, agrupadas em Unidades Taxonômicas Operacionais (UTOs) usando-se a ferramenta COMPLETE LINKAGE CLUSTERING. Posteriormente, usou-se a ferramenta REPRESENTATIVE SEQUENCE para determinar as sequências representativas de cada UTO, as quais foram utilizadas para a análise filogenética. As sequências representativas de cada UTO foram comparadas com as sequências depositadas no banco de dados usando-se a ferramenta SEQMATCH. Todas as referidas análises foram realizadas usando-se ferramentas disponíveis no website *Ribosomal Database Project* (<http://rdp.cme.msu.edu/>).

A árvore filogenética foi construída com auxílio do software MEGA versão 6 (Tamura *et al.*, 2013) usando o método Neighbor-Joining (Saitou e Nei, 1987). As distâncias evolutivas foram calculadas usando o método Jukes-Cantor (Jukes e Cantor, 1969). A confiabilidade da árvore foi avaliada pelo teste de *bootstrap* para 1000 repetições (Felsenstein, 1985). *Escherichia coli* (DQ118017) foi utilizada como espécie *outgroup*. As sequências representativas de cada UTO (UTO_1-KU565476, UTO_2-KU565477, UTO_3-KU565478, UTO_4-KU565479, UTO_5-KU565480, UTO_6-KU565481, UTO_7-KU565482, UTO_8-KU565483, UTO_9-KU565484) foram depositadas na base de dados do NCBI.

4.7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA OPERAÇÃO DO REATOR

4.7.1 Operação do reator

Os ensaios foram realizados utilizando-se diferentes cargas orgânicas volumétricas (6,4; 10,3; 17,1; e 24,0), modificadas em função: (i) da concentração afluenta (3000, 5000 e 7000 mgDQO.L⁻¹) e (ii) do tempo de ciclo (8, 4, 3 e 2 h, ou seja, 3, 6, 8 e 12 ciclos diários).

A operação do reator foi realizada da seguinte maneira: ao final de um ciclo, são descarregados 1,5 L de meio (em 10 min), sendo mantidos no reator mais 2,0 L (denominado volume residual), ou seja, o volume total de meio no sistema é de 3,5 L. Logo após essa descarga, um novo ciclo tem início com a alimentação (com vazão constante) de 1,5 L de meio em tempo variável conforme a condição estudada, e a simultânea recirculação da fase líquida (0,3 cm/s). Ao término do ciclo, a recirculação é interrompida e, em seguida, inicia-se a descarga do reator. Assim, o ciclo é repetido, caracterizando as bateladas sequenciais.

Uma vez atingida a estabilidade nas condições experimentais, 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 alcalinidade a bicarbonato, de ácidos voláteis totais, de metabólitos intermediários (acetona, ácidos voláteis e álcoois), de biogás (composição e produção), além do pH. Desta forma, é possível obter uma melhor compreensão das rotas metabólicas ao longo de um ciclo. As amostras retiradas para obtenção dos perfis anteriormente citados foram colhidas em intervalos de 30 a 60 min ao longo do ciclo. O volume total retirado nas amostragens foi de, no máximo, 350 mL, ou seja, 10% do volume de meio reacional do sistema. Após cada operação, amostras do lodo foram retiradas do reator para análise microbiológica. Dessa forma, uma nova condição experimental foi implementada alterando-se alguma condição experimental (proporção entre os substratos, concentração afluyente, tempo de ciclo, tempo de enchimento ou temperatura).

Os resultados experimentais obtidos no monitoramento do sistema e nos perfis ao longo de um ciclo, em cada condição operacional, foram analisados considerando-se a influência das variáveis estudadas sobre a estabilidade, o desempenho (produtividade molar/volumétrica de metano ou hidrogênio em base volumétrica/específica), o fator de conversão (entre o metano ou hidrogênio produzido e a matéria orgânica consumida) e a relação entre hidrogênio, metano e dióxido de carbono formados.

4.7.2 Ensaios para a produção de biometano (Fase I)

Os ensaios para a produção de biometano compreendem uma única fase:

- Fase I: Reator operando com concentração afluyente, tempo de ciclo e de enchimentos constantes (conforme Tabela 4.8) para a produção de metano (Bezerra *et al.*, 2009 e Lovato *et al.*, 2012). Essa fase foi feita com o objetivo de encontrar as melhores porcentagens de cada substrato para realizar a codigestão para produção de metano (Figura 4.6).

Tabela 4.8. Resumo das condições experimentais na Fase I.

Ensaio	Concentração Afluyente (mgDQO.L ⁻¹)	Glicerina (%)	Soro (%)	Tempo de Ciclo (h)	Tempo de Enchimento (h)	Temperatura (°C)
1	5000	0	100	8,0	4,0	30
2	5000	25	75	8,0	4,0	30
3	5000	50	50	8,0	4,0	30
4	5000	75	25	8,0	4,0	30
5	5000	100	0	8,0	4,0	30

Figura 4.6. Fluxograma da fase para produção de Biometano.

4.7.3 Ensaios para a produção de biohidrogênio (Fase II, III, IV e V)

Os ensaios para a produção de biohidrogênio compreendem quatro fases:

- Fase II: Reator operando com concentração afluyente, tempo de ciclo e de enchimentos constantes (conforme Tabela 4.9) para a produção de hidrogênio (Lovato *et al.*, 2015). Essa fase foi feita com o objetivo de encontrar as melhores porcentagens de cada substrato (Figura 4.7);
- Fase III: Estudar a influência da concentração do afluyente na produção de hidrogênio utilizando a melhor condição de codigestão encontrada na Fase II (conforme Tabela 4.10 e Figura 4.7);
- Fase IV: Estudar a influência do tempo de ciclo e do tempo de enchimento na produção de hidrogênio utilizando as melhores condições de codigestão encontradas nas Fase II e III (conforme Tabela 4.11 e Figura 4.7);
- Fase V: Estudar a influência da temperatura na produção de hidrogênio utilizando as melhores condições de codigestão encontradas na Fase II, III e IV (conforme Tabela 4.12 e Figura 4.7).

Tabela 4.9. Resumo das condições experimentais na Fase II.

Ensaio	Concentração Afluente (mgDQO.L ⁻¹)	Glicerina (%)	Soro (%)	Tempo de Ciclo (h)	Tempo de Enchimento (h)	Temperatura (°C)
6	5000	0	100	3,0	1,5	30
7	5000	25	75	3,0	1,5	30
8	5000	50	50	3,0	1,5	30
9	5000	75	25	3,0	1,5	30
10	5000	100	0	3,0	1,5	30

Tabela 4.10. Resumo das condições experimentais na Fase III.

Ensaio	Concentração Afluente (mgDQO.L ⁻¹)	Glicerina (%)	Soro (%)	Tempo de Ciclo (h)	Tempo de Enchimento (h)	Temperatura (°C)
11	3000	(%) _{ótima}	(%) _{ótima}	3,0	1,5	30
12	7000	(%) _{ótima}	(%) _{ótima}	3,0	1,5	30

* (%)_{ótima} foi igual a melhor porcentagem de glicerina e soro encontrada na Fase II.

Tabela 4.11. Resumo das condições experimentais na Fase IV.

Ensaio	Concentração Afluente (mgDQO.L ⁻¹)	Glicerina (%)	Soro (%)	Tempo de Ciclo (h)	Tempo de Enchimento (h)	Temperatura (°C)
13	C _{ótima}	(%) _{ótima}	(%) _{ótima}	4,0	2,0	30
14	C _{ótima}	(%) _{ótima}	(%) _{ótima}	2,0	1,0	30
15	C _{ótima}	(%) _{ótima}	(%) _{ótima}	3,0	0,2	30

* C_{ótima} foi igual a melhor concentração do afluente encontrada na Fase III;
(%)_{ótima} foi igual a melhor porcentagem de glicerina e soro encontrada na Fase II.

Tabela 4.12. Resumo das condições experimentais na Fase V.

Ensaio	Concentração Afluente (mgDQO.L ⁻¹)	Glicerina (%)	Soro (%)	Tempo de Ciclo (h)	Tempo de Enchimento (h)	Temperatura (°C)
16	C _{ótima}	(%) _{ótima}	(%) _{ótima}	T _{Cótimo}	T _{Fótimo}	20
17	C _{ótima}	(%) _{ótima}	(%) _{ótima}	T _{Cótimo}	T _{Fótimo}	25
18	C _{ótima}	(%) _{ótima}	(%) _{ótima}	T _{Cótimo}	T _{Fótimo}	35

* T_{Cótimo} e T_{Fótimo} foram, respectivamente, os melhores tempos de ciclo e de enchimento encontrados na Fase IV;

C_{ótima} foi igual a melhor concentração do afluente encontrada na Fase III;

(%)_{ótima} foi igual a melhor porcentagem de glicerina e soro encontrada na Fase II.

Figura 4.7. Fluxograma das Fases para produção de Biohidrogênio

4.7.4 Lavagem do material suporte

A partir da Fase II, que são as fases de operação do AnSBBR para produzir biohidrogênio, foram realizadas lavagem sistemáticas (uma vez por semana) do material suporte buscando um melhor controle do crescimento da biomassa. O objetivo deste procedimento é estabelecer um protocolo experimental de retirada desta biomassa que é gerada durante a operação do sistema, sendo este crescimento celular devido às características metabólicas dos microrganismos acidogênicos e à alta carga orgânica aplicada/removida (cinética de crescimento). Desta forma o intuito é melhorar a estabilidade e a eficiência do processo de produção de biohidrogênio.

O primeiro passo do procedimento foi descarregar todo o meio líquido contido no reator, medindo-se o volume e os sólidos totais e voláteis totais (m_{BL1}). Após, retirou-se todo o suporte inerte juntamente com a biomassa contidos dentro do reator, medindo-se a massa total. Uma pequena amostra desta massa foi retirada com o intuito de calcular os valores de C_X e de C_X' (indicadores da quantidade de biomassa por volume de meio reacional e por massa de material suporte, respectivamente) antes da lavagem do material suporte, de acordo com metodologia descrita anteriormente.

O passo seguinte foi realizar a lavagem propriamente dita do sistema “suporte inerte + biomassa”, adicionando-se 1 litro de água de torneira e separando-se a água da lavagem do material suporte com o auxílio de uma peneira. Uma amostra de 50 mL foi retirada desta água de lavagem para análise de sólidos totais e voláteis totais no intuito de calcular a biomassa removida do sistema (m_{BL2}).

A quantidade de biomassa removida com a lavagem (em gSVT) foi a soma de m_{BL1} (calculado multiplicando a concentração em SVT.L⁻¹ pelo volume de líquido descarregado do reator) com m_{BL2} (calculado multiplicando a concentração em SVT.L⁻¹ pelo volume de água usado para lavar o sistema “suporte inerte + biomassa”, ou seja, 1 litro). Sabendo os valores de C_X e de C_X' em lavagens consecutivas é possível realizar uma comparação e analisar se a biomassa retornou à quantidade antes da lavagem e se foi possível controlar seu valor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão discutidos e analisados os resultados obtidos em todas as etapas experimentais desde projeto.

5.1 FASE I – PRODUÇÃO DE BIOMETANO

A Fase I compreendeu os ensaios de 1 a 5 e teve como objetivo encontrar a melhor razão de mistura entre o soro e a glicerina para a produção de metano. Todos os ensaios foram operados com concentração afluenta de $5000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, tempo de ciclo igual a 8 h e tempo de alimentação igual a 4 h (COAV nominal de $7,5 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$).

A montagem do reator, a partida da operação e todo o período até a estabilidade do sistema ser atingida foram considerados como etapa preliminar. Esse período foi utilizado também para a preparação das curvas de calibração dos métodos analíticos (DQO, Carboidratos, Glicerina, alcalinidade e ácidos voláteis totais) e ajuste dos detalhes referente ao procedimento experimental.

Como é característica para sistemas metanogênicos, o reator foi iniciado com uma concentração de apenas $1000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ (água residuária a base de soro) para adaptação do inóculo. A concentração do afluenta foi aumentada dia-a-dia conforme se verificava a estabilidade do sistema, ou seja, uma variação média dentro da precisão das medidas efetuadas e, após 23 dias da partida do sistema, o Ensaio 1 foi iniciado.

5.1.1 Ensaio 1 (100% Soro – $5000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ – 8h – BA)

O valor real da COAV para o Ensaio 1 foi de $7,5 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $6,7 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, o que representa uma boa remoção e é coerente com os resultados esperados para um reator metanogênico. Isso representou uma COAV de $5,3 \text{ gCarboidratos.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ que foi completamente removida (CORV $5,3 \text{ gCarboidratos.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$). A Tabela 5.1 apresenta a média dos parâmetros monitorados.

O monitoramento diário apresentou um bom consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluenta não filtrada de $4934 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, efluente não filtrada 823 mgDQO.L^{-1} e de efluente filtrada de 500 mgDQO.L^{-1} , o que representa um bom rendimento em relação a esse parâmetro, com remoção média para amostras não filtradas de 83% e para amostras filtradas de 90% (Figura 5.1).

Tabela 5.1. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 1.

Parâmetro		Afluente	Efluente
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	4934 ± 197 (15)	823 ± 178 (12)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	500 ± 203 (12)
ε _{MOT}	(%)	—	83 ± 4 (12)
ε _{MOF}	(%)	—	90 ± 4 (12)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	3518 ± 350 (15)	91 ± 35 (12)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	—	29 ± 16 (12)
ε _{CT}	(%)	—	97 ± 1 (12)
ε _{CF}	(%)	—	99,2 ± 0,5 (12)
pH	(u)	8,38 ± 0,06 (13)	7,7 ± 0,3 (12)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	242 ± 95 (13)	266 ± 143 (12)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2312 ± 192 (13)	2384 ± 213 (12)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1794 ± 147 (13)	1804 ± 205 (12)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	517 ± 62 (13)	581 ± 59 (12)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2140 ± 189 (13)	2196 ± 300 (12)
ST	(mg.L ⁻¹)	6081 ± 122 (7)	3342 ± 204 (7)
SVT	(mg.L ⁻¹)	3203 ± 246 (7)	774 ± 138 (7)
SST	(mg.L ⁻¹)	83 ± 35 (7)	195 ± 59 (7)
SSV	(mg.L ⁻¹)	68 ± 32 (7)	172 ± 33 (7)
M _{SVT}	(g)	—	53,8
C _x	(g.L ⁻¹)	—	17,8
C _{x'}	(g.gsuporte ⁻¹)	—	0,863
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	—	2906 ± 303 (10)
V _{CH4}	(mL.ciclo ⁻¹)	—	2116 ± 251 (10)
COAV _{MO}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,5	—
CORV _{MO}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	6,7
COAV _C	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,3	—
CORV _C	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	5,3
COAE _{MO}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4	—
CORE _{MO}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	0,3
COAE _C	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4	—
CORE _C	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	0,3
n _{CH4}	(molCH ₄ .d ⁻¹)	—	0,3
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	93,7
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	5,3
RMCA	(molCH ₄ .kgDQO ⁻¹)	12,6	—
RMSA	(molCH ₄ .molSubstrato ⁻¹)	6,0	—
RMSR	(molCH ₄ .molSubstrato ⁻¹)	—	6,1
V _A	(L)	1,52 ± 0,07 (12)	—
V _R	(L)	3,0	—

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.1. Concentração de matéria orgânica e eficiências de remoção na forma de DQO no Ensaio 1: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Em relação ao monitoramento diário de carboidratos, o mesmo apresentou um excelente consumo, com média de concentração afluente não filtrada de 3518 mgCarboidratos.L⁻¹, efluente não filtrado 91 mgCarboidratos.L⁻¹ e de efluente filtrado de 29 mgCarboidratos.L⁻¹, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 97% e para amostras filtradas de 99,2% (Figura 5.2).

Figura 5.2. Concentração e eficiências de remoção de carboidratos no Ensaio 1: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

A média do pH afluente foi de 8,38 e do efluente de 7,7. A alcalinidade a bicarbonato do afluente teve média de 2140 mgCaCO₃.L⁻¹ sendo que a mesma se manteve no efluente com uma média de 2196 mgCaCO₃.L⁻¹. A média de AVT do afluente foi de 242 mgHAc.L⁻¹ e a média de AVT do efluente de 266 mgHAc.L⁻¹. Devido à grande degradabilidade do soro, houve instabilidade no monitoramento dos ácidos voláteis, mas essa questão foi resolvida com a adição da glicerina, como será visto mais adiante.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.3, com média de 2906 mL de biogás e 2116 mL de metano, sendo que a porcentagem média de metano foi igual a 73%.

Figura 5.3. Volume de biogás (V_G) e de metano (V_{CH_4}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 1: $\diamond$ – Biogás; $\blacklozenge$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

Após a estabilização dos parâmetros monitorados, foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise de comportamento durante o consumo do substrato. A Figura 5.4 apresenta o perfil de DQO e de Carboidratos; nota-se que há grandes variações na medida de DQO durante o ciclo, com seu ponto máximo sendo atingido nas 4 h (que é quando a alimentação do afluente termina) e, o período seguinte, há apenas o consumo da mesma, como era esperado. Em relação aos carboidratos, há uma baixa variação, indicando que o consumo do mesmo ocorre rapidamente assim que o afluente entra no sistema. A diferença entre os dois perfis é explicada pela formação e consumo de ácidos que ocorrem durante o processo.

Figura 5.4. Concentração de matéria orgânica e de carboidratos durante o ciclo no Ensaio 1: $\bullet$ – C_{SF} ; $\circ$ – C_{CF} .

A Figura 5.5 apresenta os perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 7,7, devido à presença da alcalinidade que é fornecida gradualmente pelo afluente e se mantém pelo processo.

Figura 5.5. Valores de pH, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 1.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.6. É possível verificar que há a produção dos mesmos enquanto o afluente é alimentado (primeiras 4 h do ciclo) e, depois do término da alimentação, há o consumo desses compostos para a produção de metano. Os ácidos voláteis intermediários com maiores concentrações molares foram o ácido acético e o ácido propiônico.

Figura 5.6. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 1: Δ - etanol; $\diamond$ - butanol; $\blacksquare$ - ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ - ácido isobutílico; $\bullet$ - ácido butírico; $+$ - ácido isovalérico; $\bullet$ - ácido valérico; $\blacktriangle$ - ácido capróico.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.7 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.8. Houve baixa variação no volume de gás recolhido diariamente em relação à média desse parâmetro e, ao final do ensaio, tinha-se 27% de CO_2 e 73% de CH_4 .

Figura 5.7. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 1.

Figura 5.8. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 1: $\circ$ – H_2 ; $\bullet$ – CH_4 ; Δ – CO_2 .

5.1.2 Ensaio 2 (75% Soro e 25% Glicerina – 5000 mgDQO.L⁻¹ – 8h – BA)

O Ensaio 2 representa a primeira condição realizada com codigestão. Neste ensaio, o afluente foi feito contendo 75%, em base de DQO, de soro e 25% de glicerina. O valor real da COAV foi de 7,7 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 6,8 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, novamente, o sistema apresentou uma boa remoção de matéria orgânica.

Adicionar 75% da DQO total em soro, significou que o afluente teve, em média, 2448 mgCarboidratos.L⁻¹ e 421 mgGlicerina.L⁻¹. Lembrando que a glicerina utilizada nos ensaios focados na produção de biometano foi separada de biodiesel produzido em laboratório. A Tabela 5.2 apresenta a média dos parâmetros monitorados.

O monitoramento diário apresentou um bom consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluente não filtrada de 5077 mgDQO.L⁻¹, efluente não filtrada 816 mgDQO.L⁻¹ e de efluente filtrada de 576 mgDQO.L⁻¹, o que representa um bom rendimento em relação a esse parâmetro, com remoção média para amostras não filtradas de 84% e para amostras filtradas de 89% (Figura 5.9) – valores próximos aos obtidos no Ensaio 1.

Em relação ao monitoramento diário de carboidratos, o mesmo novamente apresentou um excelente consumo, com média de concentração afluente não filtrada de 2448 mgCarboidratos.L⁻¹, efluente não filtrado 30 mgCarboidratos.L⁻¹ e de efluente filtrado 10 mgCarboidratos.L⁻¹, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 98,8% e para amostras filtradas de 99,6% (Figura 5.10).

Neste ensaio houve também o monitoramento diário de glicerina, que apresentou média de concentração afluente não filtrada de 421 mgGlicerina.L⁻¹, efluente não filtrado 17 mgGlicerina.L⁻¹ e de efluente filtrado de 7 mgGlicerina.L⁻¹, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 96,0% e para amostras filtradas de 98,2% (Figura 5.11).

A média do pH afluente foi de 8,51 e do efluente de 7,4. A alcalinidade a bicarbonato no afluente teve média de 1905 mgCaCO₃.L⁻¹ sendo que a mesma praticamente se manteve no efluente com uma média de 1766 mgCaCO₃.L⁻¹. A média de AVT no afluente foi de 132 mgHAc.L⁻¹ e a média de AVT no efluente de 325 mgHAc.L⁻¹. Devido à adição de glicerina, os ácidos voláteis do afluente apresentaram uma estabilidade maior do que os AVT monitorados no afluente do Ensaio 1.

Tabela 5.2. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 2.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	5077	± 227 (13)	816	± 164 (12)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	—	576	± 139 (12)
ε _{MOT}	(%)	—	—	84	± 3 (12)
ε _{MOF}	(%)	—	—	89	± 3 (12)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	2448	± 285 (13)	30	± 10 (12)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	—	—	10	± 3 (12)
ε _{CT}	(%)	—	—	98,8	± 0,4 (12)
ε _{CF}	(%)	—	—	99,6	± 0,1 (12)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	421	± 19 (13)	17	± 4 (12)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	—	—	7	± 4 (12)
ε _{GT}	(%)	—	—	96,0	± 0,9 (12)
ε _{GF}	(%)	—	—	98,2	± 0,9 (12)
pH	(u)	8,51	± 0,06 (8)	7,4	± 0,1 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	132	± 23 (8)	325	± 137 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1999	± 135 (8)	2006	± 164 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1565	± 116 (8)	1455	± 127 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	434	± 30 (8)	551	± 46 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1905	± 124 (8)	1776	± 204 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	5560	± 232 (5)	3096	± 287 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	3014	± 180 (5)	825	± 108 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	39	± 18 (5)	177	± 36 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	28	± 16 (5)	137	± 40 (5)
M _{SVT}	(g)	—	—	63,5	—
C _x	(g.L ⁻¹)	—	—	21,0	—
C _{x'}	(g.gsuporte ⁻¹)	—	—	1,09	—
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	—	—	3241	± 285 (7)
V _{CH4}	(mL.ciclo ⁻¹)	—	—	2301	± 199 (7)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,7	—	—	—
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	6,8	—
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,7	—	—	—
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	3,7	—
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	0,6	—	—	—
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	0,6	—
COAE _{MOT}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4	—	—	—
CORE _{MOF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	0,3	—
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,2	—	—	—
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	0,2	—
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,0	—	—	—
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	0,0	—
n _{CH4}	(molCH ₄ .d ⁻¹)	—	—	0,3	—
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	—	101,8	—
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	—	4,8	—
RMCA	(molCH ₄ .kgDQO ⁻¹)	13,3	—	—	—
RMSA	(molCH ₄ .molSubstrato ⁻¹)	5,7	—	—	—
RMSR	(molCH ₄ .molSubstrato ⁻¹)	—	—	5,8	—
V _A	(L)	1,53	± 0,05 (11)	—	—
V _R	(L)	3,0	—	—	—

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.9. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 2: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.10. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 2: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.11. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 2: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.12, com média de 3241 mL de biogás e 2301 mL de metano, sendo que a porcentagem média de metano foi igual a 71%. Embora a porcentagem de metano obtida ao final do ciclo seja menor do que a obtida no ensaio anterior, a produtividade molar de metano foi igual a $101,8 \text{ molCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, o que representa um aumento de 8,7% em relação a produtividade atingida com água residuária composta unicamente por soro. Esse acréscimo demonstra que a codigestão foi eficiente em melhorar o processo, pois a remoção de substrato foi mantida e a produção de biogás foi aprimorada.

Figura 5.12. Volume de biogás (V_G) e de metano (V_{CH_4}) na CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 2: $\diamond$ – Biogás; $\blacklozenge$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

A Figura 5.13 apresenta o perfil de DQO, de Carboidratos e de Glicerina, nota-se, novamente, que há grandes variações na medida de DQO durante o ciclo e pequenas variações nos perfis de carboidratos e glicerina, o que indica grande velocidade de consumo de substrato.

Figura 5.13. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e glicerina durante o ciclo no Ensaio 2: ● – C_{SF} ; ○ – C_{CF} ; ■ – C_{GF} .

A Figura 5.14 apresenta os perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 7,3, devido à presença da alcalinidade que é fornecida gradualmente pelo afluente e que induz a produção de ácidos voláteis, sendo que nas últimas 4 h de tempo de ciclo há o consumo dos AVTs.

Figura 5.14. Valores de pH, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 2.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.15. Novamente, é possível verificar que há a produção dos mesmos enquanto o afluente é alimentado (primeiras 4 h do ciclo) e, depois do término da alimentação, há o consumo desses compostos para a produção de metano. Neste ensaio, o ácido acético e o ácido propiônico foram predominantes assim como no Ensaio 1.

Figura 5.15. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 2: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético ; -x-ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capríco.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.16 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.17. Houve baixa variação no volume de gás recolhido diariamente e que se manteve estável ao longo do tempo e, ao final do perfil, tinha-se 28% de CO₂ e 72% de CH₄.

Figura 5.16. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 2.

Figura 5.17. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 2: $\circ$ – H₂; $\bullet$ – CH₄; Δ – CO₂.

5.1.3 Ensaio 3 (50% Soro e 50% Glicerina - 5000 mgDQO.L^{-1} – 8h – BA)

No Ensaio 3, soro e glicerina foram adicionados a uma proporção de 1:1 (base de DQO). O valor real da COAV foi de 7,9 $\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de 7,4 $\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Adicionar 50% da DQO total em soro significou que o afluente teve, em média, 1268 $\text{mgCarboidratos.L}^{-1}$ e 835 $\text{mgGlicerina.L}^{-1}$. A Tabela 5.3 apresenta a média dos parâmetros monitorados.

O monitoramento diário apresentou um bom consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluente não filtrada de 5239 mgDQO.L^{-1} , efluente não filtrada 499 mgDQO.L^{-1} e de efluente filtrada de 302 mgDQO.L^{-1} , o que representa um bom rendimento em relação a esse parâmetro, com remoção média para amostras não filtradas de 90% e para amostras filtradas de 94% (Figura 5.18) – valores ligeiramente melhores do que os obtidos nos ensaios anteriores.

O monitoramento diário de carboidratos apresentou, mais uma vez, um excelente consumo, com média de concentração afluente não filtrada de 1268 $\text{mgCarboidratos.L}^{-1}$, efluente não filtrado 15 $\text{mgCarboidratos.L}^{-1}$ e de efluente filtrado 6 $\text{mgCarboidratos.L}^{-1}$, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 98,6% e para amostras filtradas de 99,5% (Figura 5.19) – basicamente as mesmas eficiências de remoção encontradas no Ensaio 2.

Tabela 5.3. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 3.

Parâmetro		Afluente	Efluente
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	5239 ± 489 (15)	499 ± 139 (12)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	302 ± 81 (12)
ε _{MOT}	(%)	—	90 ± 3 (12)
ε _{MOF}	(%)	—	94 ± 1 (12)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	1268 ± 358 (15)	15 ± 7 (12)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	—	6 ± 2 (12)
ε _{CT}	(%)	—	98,6 ± 0,9 (12)
ε _{CF}	(%)	—	99,5 ± 0,3 (12)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	835 ± 24 ± 12)	24 ± 12 (12)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	—	13 ± 5 (12)
ε _{GT}	(%)	—	97 ± 2 (12)
ε _{GF}	(%)	—	98,4 ± 0,6 (12)
pH	(u)	8,54 ± 0,08 (10)	7,5 ± 0,2 (10)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	117 ± 36 (10)	107 ± 17 (10)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2200 ± 43 (10)	2220 ± 115 (10)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1724 ± 84 (10)	1703 ± 114 (10)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	476 ± 53 (10)	517 ± 90 (10)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2117 ± 44 (10)	2144 ± 107 (10)
ST	(mg.L ⁻¹)	5002 ± 129 (5)	3043 ± 97 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	2536 ± 122 (5)	922 ± 320 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	90 ± 22 (5)	133 ± 51 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	77 ± 24 (5)	114 ± 44 (5)
M _{SVT}	(g)	—	55,7
C _x	(g.L ⁻¹)	—	18,5
C _{x'}	(g.gsuporte ⁻¹)	—	0,942
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	—	2758 ± 170 (12)
V _{CH4}	(mL.ciclo ⁻¹)	—	2115 ± 122 (12)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,9	—
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	7,4
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,9	—
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	1,9
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,3	—
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	1,2
COAE _{ST}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4	—
CORE _{SF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	0,4
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1	—
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	0,1
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1	—
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	0,1
n _{CH4}	(molCH ₄ .d ⁻¹)	—	0,3
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	94,2
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	5,1
RMCA	(molCH ₄ .kgDQO ⁻¹)	12,0	—
RMSA	(molCH ₄ .molSubstrato ⁻¹)	4,9	—
RMSR	(molCH ₄ .molSubstrato ⁻¹)	—	5,0
V _A	(L)	1,50 ± 0,05 (11)	—
V _R	(L)	3,0	—

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.18. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 3: ■ – afluente amostras não filtradas; ● – efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.19. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 3: ■ – afluente amostras não filtradas; ● – efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Em relação ao monitoramento diário de glicerina, a média de concentração afluente não filtrada foi igual a 835 mgCarboidratos.L⁻¹, efluente não filtrado 24 mgCarboidratos.L⁻¹ e efluente filtrado 13 mgCarboidratos.L⁻¹, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 97,0% e para amostras filtradas de 98,4% (Figura 5.20) – um ótimo consumo desse substrato.

A média do pH afluente foi de 8,54 e do efluente de 7,5. A alcalinidade a bicarbonato do afluente teve média de 2117 mgCaCO₃.L⁻¹ sendo que a mesma se manteve no efluente com uma média de 2144 mgCaCO₃.L⁻¹. A média de AVT do afluente foi de 117 mgHAc.L⁻¹ e a média de AVT do efluente de 107 mgHAc.L⁻¹. Nesta condição, finalmente, houve um comportamento estável dos ácidos voláteis totais tanto no afluente quanto no efluente graças ao efeito tampão fornecido pela glicerina.

Figura 5.20. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 3: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas na Figura 5.21, com média de 2758 mL de biogás e 2115 mL de metano, sendo que a porcentagem média de metano foi igual a 77%. Embora a porcentagem de metano obtida ao final do ciclo seja a maior obtida até agora, a produtividade molar de metano foi igual a $94,2 \text{ molCH}_4.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, o que é um decréscimo em relação ao Ensaio 2, mas ainda é 0,5% maior do que a produtividade obtida no Ensaio 1.

Figura 5.21. Volume de biogás (V_G) e de metano (V_{CH_4}) na CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 3: ◇ – Biogás; ♦ – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

Em relação aos perfis, a Figura 5.22 apresenta o perfil de DQO, de Carboidratos e de Glicerina. O mesmo comportamento observado nos Ensaio 1 e 2 pode ser notado aqui.

Figura 5.22. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e glicerina durante o ciclo no Ensaio 3: ● – C_{SF} ; ○ – C_{CF} ; ■ – C_{GF} .

A Figura 5.23 apresenta os perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 7,2, juntamente com a alcalinidade total (que fica por volta de 3330 mgCaCO₃.L⁻¹). Os ácidos voláteis totais apresentam valores mais baixos dos que os obtidos nos Ensaios 1 e 2, mas mostram o mesmo comportamento de produção até a metade do tempo de ciclo e, nas últimas 4 h houve predominantemente o consumo dos mesmos.

Figura 5.23. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 3.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.24. Assim como nos Ensaios 1 e 2, há a predominância dos ácidos acético e propiônico, com o mesmo comportamento visto anteriormente: produção dos mesmos enquanto o afluente é alimentado (primeiras 4 h do ciclo) e, depois do término da alimentação, há o consumo desses compostos para a produção de metano.

Figura 5.24. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 3: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ – ácido acético ; $-x-$ ácido propiônico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\bullet$ – ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ – ácido valérico; $\blacktriangle$ – ácido capríco.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.25 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.26. Novamente, nota-se baixa variação no volume de gás recolhido diariamente, o que é um bom indicador da estabilidade do sistema e, ao final do perfil, tinha-se 24% de CO_2 e 76% de CH_4 – a melhor qualidade de biogás obtida até o momento.

Figura 5.25. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 3.

Figura 5.26. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 3: ○ – H₂; ● – CH₄; Δ – CO₂.

5.1.4 Ensaio 4 (25% Soro e 75% Glicerina - 5000 mgDQO.L⁻¹ – 8h – BA)

O Ensaio 4 representa a última condição que avalia a codigestão entre soro e glicerina com foco na produção de biometano. O valor real da COAV foi de 7,8 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 7,3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. A Tabela 5.4 apresenta a média dos parâmetros monitorados.

O monitoramento diário apresentou um ótimo consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluente não filtrada de 5194 mgDQO.L⁻¹, efluente não filtrada 384 mgDQO.L⁻¹ e de efluente filtrada de 298 mgDQO.L⁻¹, o que representa um bom rendimento em relação a esse parâmetro, com remoção média para amostras não filtradas de 93% e para amostras filtradas de 94% (Figura 5.27).

O monitoramento diário de carboidratos, apresentou, mais uma vez, um excelente consumo, com média de concentração afluente não filtrada de 660 mgCarboidratos.L⁻¹, efluente não filtrado 11 mgCarboidratos.L⁻¹ e de efluente filtrado 7 mgCarboidratos.L⁻¹, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 98,2% e para amostras filtradas de 98,9% (Figura 5.28).

Finalmente, no monitoramento diário de glicerina, a média de concentração afluente não filtrada foi igual a 1151 mgCarboidratos.L⁻¹, efluente não filtrado 3 mgCarboidratos.L⁻¹ e efluente filtrado 1 mgCarboidratos.L⁻¹, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 99,7% e para amostras filtradas de 99,9% (Figura 5.29) – um excelente consumo desse substrato.

Tabela 5.4. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 4.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C _{MO}	(mgDQO.L ⁻¹)	5194	± 465 (10)	384	± 169 (10)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—		298	± 120 (10)
ε _{MOT}	(%)	—		93	± 3 (10)
ε _{MOF}	(%)	—		94	± 2 (10)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	660	± 116 (10)	11	± 5 (10)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	—		7	± 3 (10)
ε _{CT}	(%)	—		98,2	± 0,8 (10)
ε _{CF}	(%)	—		98,9	± 0,5 (10)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	1151	± 175 (10)	3	± 3 (10)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	—		1	± 1 (10)
ε _{GT}	(%)	—		99,7	± 0,3 (10)
ε _{GF}	(%)	—		99,9	± 0,1 (10)
pH	(u)	8,80	± 0,08 (8)	7,4	± 0,1 (10)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	106	± 37 (8)	131	± 36 (10)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2125	± 195 (8)	2110	± 143 (10)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1726	± 164 (8)	1636	± 129 (10)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	400	± 41 (8)	474	± 44 (10)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2050	± 192 (8)	2017	± 151 (10)
ST	(mg.L ⁻¹)	4373	± 196 (5)	2742	± 187 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	1973	± 149 (5)	523	± 145 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	202	± 49 (5)	85	± 53 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	176	± 52 (5)	66	± 60 (5)
M _{SVT}	(g)	—		55,7	
C _x	(g.L ⁻¹)	—		18,6	
C _{x'}	(g.gsuporte ⁻¹)	—		1,027	
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	—		2257	± 133 (10)
V _{CH4}	(mL.ciclo ⁻¹)	—		1745	± 108 (10)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,8		—	
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		7,3	
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,0		—	
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		1,0	
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,7		—	
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		1,7	
COAE _{ST}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4		—	
CORE _{SF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		0,4	
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1		—	
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		0,1	
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1		—	
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		0,1	
n _{CH4}	(molCH ₄ .d ⁻¹)	—		0,2	
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—		78,2	
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		4,2	
RMCA	(molCH ₄ .kgDQO ⁻¹)	10,1		—	
RMSA	(molCH ₄ .molSubstrato ⁻¹)	3,6		—	
RMSR	(molCH ₄ .molSubstrato ⁻¹)	—		3,6	
V _A	(L)	1,49	± 0,05 (11)	—	
V _R	(L)	3,0		—	

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.27. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 4: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.28. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 4: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.29. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 4: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

A média do pH afluente foi de 8,80 e do efluente de 7,4. A alcalinidade a bicarbonato afluente teve média de $2050 \text{ mgCaCO}_3\text{.L}^{-1}$ sendo que a mesma se manteve no efluente com uma média de $2017 \text{ mgCaCO}_3\text{.L}^{-1}$. A média de AVT do afluente foi de 106 mgHAc.L^{-1} e a média de AVT do efluente de 131 mgHAc.L^{-1} . É interessante notar que, embora esta condição tenha uma quantidade significativa de glicerina, os AVT voltaram a apresentar um comportamento mais instável, mas isso provavelmente ocorreu devido ao baixo valor de ácidos voláteis encontrados nessa condição, então o erro devido ao método influencia muito na análise realizada.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo são observadas na Figura 5.30, com média de 2257 mL de biogás e 1745 mL de metano, sendo que a porcentagem média de metano foi igual a 77%. Sendo assim, a produtividade molar de metano foi igual a $78,2 \text{ molCH}_4\text{.m}^{-3}\text{.d}^{-1}$ – a menor obtida dentre todos os ensaios de codigestão realizados, inclusive quando comparado com a DA de soro puro. Um resultado esperado, pois o soro é um substrato de biodegradabilidade notadamente mais fácil do que a glicerina crua.

Figura 5.30. Volume de biogás (V_G) e de metano (V_{CH_4}) na CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 4: $\diamond$ – Biogás; $\blacklozenge$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

Em relação aos perfis, a Figura 5.31 apresenta o perfil de DQO, de Carboidratos e de Glicerina. Nota-se que os perfis seguem a mesma tendência dos ensaios passados, embora haja uma concentração bem baixa dos substratos ao longo do ciclo.

Figura 5.31. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e glicerina durante o ciclo no Ensaio 4: ● – C_{SF} ; ○ – C_{CF} ; ■ – C_{GF} .

A Figura 5.32 apresenta os perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 7,4, graças a alcalinidade fornecida pelo afluente que é alimentado gradualmente e é consumida durante o ciclo. Os ácidos voláteis totais mostram o mesmo comportamento observado nos outros ensaios.

Figura 5.32. Valores de pH, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 4.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.33. Assim como nos outros ensaios, há a predominância de ácido acético e ácido propiônico, embora em menores concentrações.

Figura 5.33. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 4: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ – ácido acético ; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\bullet$ – ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ – ácido valérico; $\blacktriangle$ – ácido capríco.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.34 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens estão ilustrados na Figura 5.35. Houve baixíssima variação no volume de biogás recolhido diariamente e, ao final do ensaio, tinha-se 23% de CO_2 e 77% de CH_4 – uma excelente qualidade de biogás, mas com baixa quantidade de volume produzido quando é feita sua comparação com outros ensaios.

Figura 5.34. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 4.

Figura 5.35. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 4: ○ – H₂; ● – CH₄; △ – CO₂.

5.1.5 Ensaio 5 (100% Glicerina - 5000 mgDQO.L⁻¹ – 8h – BA)

O Ensaio 5 é a última condição da Fase I. Ele foi realizado com um afluente contendo 100% de glicerina, o que foram, em média, 1724 mgGlicerina.L⁻¹, e ele teve como objetivo servir como comparação para os Ensaio onde houve codigestão, assim como o Ensaio 1 (100% soro).

O valor real da COAV foi de 7,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 7,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. A Tabela 5.5 apresenta a média dos parâmetros monitorados.

O monitoramento diário apresentou um bom consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluente não filtrada de 5286 mgDQO.L⁻¹, efluente não filtrada 808 mgDQO.L⁻¹ e de efluente filtrada de 673 mgDQO.L⁻¹, com remoção média para amostras não filtradas de 85% e para amostras filtradas de 87% (Figura 5.36). Isso representa as piores eficiências de remoção de matéria orgânica dentre todos os ensaios da Fase I.

Em relação ao monitoramento diário de glicerina, a média de concentração afluente não filtrada foi igual a 1724 mgGlicerina.L⁻¹. Neste ensaio, o processo consumiu praticamente toda a glicerina alimentada, mas seus valores residuais ainda são altos quando comparados aos obtidos nos outros ensaios. Os valores das amostras de efluente não filtrado ficaram em 105 mgGlicerina.L⁻¹ e os valores para o filtrado ficaram em torno de 103 mgGlicerina.L⁻¹, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas e filtradas de 94% (Figura 5.37).

Tabela 5.5. Valores médios dos parâmetros monitorados no Ensaio 5.

Parâmetro		Afluente	Efluente
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	5286 ± 275 (10)	808 ± 257 (10)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	673 ± 191 (10)
ε _{MOT}	(%)	—	85 ± 5 (10)
ε _{MOF}	(%)	—	87 ± 4 (10)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	1724 ± 91 (10)	105 ± 47 (9)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	—	103 ± 47 (9)
ε _{GT}	(%)	—	94 ± 3 (9)
ε _{GF}	(%)	—	94 ± 3 (9)
pH	(u)	8,9 ± 0,1 (10)	7,8 ± 0,2 (10)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	115 ± 50 (10)	142 ± 24 (10)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2201 ± 52 (10)	2149 ± 61 (10)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1747 ± 93 (10)	1668 ± 67 (10)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	454 ± 94 (10)	482 ± 48 (10)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	2120 ± 49 (10)	2048 ± 69 (10)
ST	(mg.L ⁻¹)	3681 ± 97 (4)	2891 ± 111 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	1275 ± 105 (4)	581 ± 108 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	33 ± 31 (4)	57 ± 25 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	21 ± 21 (4)	36 ± 20 (4)
M _{SVT}	(g)	—	65,6
C _X	(g.L ⁻¹)	—	22,0
C _{X'}	(g.gsuporte ⁻¹)	—	0,959
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	—	2196 ± 166 (8)
V _{CH4}	(mL.ciclo ⁻¹)	—	1751 ± 122 (8)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,9	—
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	6,9
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,6	—
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	2,6
COAE _{ST}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4	—
CORE _{SF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	0,3
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1	—
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	0,1
n _{CH4}	(molCH ₄ .d ⁻¹)	—	0,2
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	78,7
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	3,6
RMCA	(molCH ₄ .kgDQO ⁻¹)	10,0	—
RMSA	(molCH ₄ .molSubstrato ⁻¹)	2,8	—
RMSR	(molCH ₄ .molSubstrato ⁻¹)	—	2,8
V _A	(L)	1,48 ± 0,04 (9)	—
V _R	(L)	3,0	—

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.36. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 5: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas

Figura 5.37. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 5: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

A média do pH afluente foi de 8,89 e do efluente de 7,8. A alcalinidade a bicarbonato do afluente teve média de 2120 mgCaCO₃.L⁻¹ sendo que a mesma se manteve no efluente com uma média de 2048 mgCaCO₃.L⁻¹. A média de AVT do afluente foi de 115 mgHAc.L⁻¹ e a média de AVT do efluente de 142 mgHAc.L⁻¹.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo são observadas na Figura 5.38, com média de 2196 mL de biogás e 1751 mL de metano, sendo que a porcentagem média de metano foi igual a 80%. Sendo assim, a produtividade molar de metano foi igual a 78,7 molCH₄.m⁻³.d⁻¹, o que é ligeiramente maior do que a produtividade obtida no Ensaio 4. Comparando todas as produtividades obtidas na Fase I, encontra-se que o maior índice foi o encontrado no Ensaio 2 (101,8 molCH₄.m⁻³.d⁻¹), sendo 29,4% maior que o Ensaio 5.

Figura 5.38. Volume de biogás (V_G) e de metano (V_{CH_4}) na CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 5: $\diamond$ – Biogás; $\blacklozenge$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

Em relação aos perfis, a Figura 5.39 apresenta o perfil de DQO e de Glicerina.

Figura 5.39. Concentração de matéria orgânica e glicerina durante o ciclo no Ensaio 5: $\bullet$ – C_{MOF} ; $\blacksquare$ – C_{GF} .

A Figura 5.40 apresenta os perfis de pH, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 7,7, juntamente com a alcalinidade ($2071 mgCaCO_3.L^{-1}$). Os ácidos voláteis totais mostram um comportamento um pouco instável durante o ciclo, mas, como ocorreu anteriormente, deve-se lembrar que os valores obtidos são muito baixos e, portanto, mais influenciáveis pelo erro experimental.

Figura 5.40. Valores de pH, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 5.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.41. Assim como nos outros ensaios, há a predominância de ácido propiônico e de ácido acético, mas com maior quantidade de propiônico, o que ocorreu apenas neste ensaio.

Figura 5.41. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 5: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ - ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ - ácido isobutírico; $\bullet$ - ácido butírico; $+$ ácido isovalérico; $\bullet$ - ácido valérico; $\blacktriangle$ - ácido capróico.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.42 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens estão ilustrados na Figura 5.43. Houve baixíssima variação no volume de biogás recolhido diariamente e, ao final do ensaio, tinha-se 21% de CO₂ e 79% de CH₄.

Figura 5.42. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 5.

Figura 5.43. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 5: $\circ$ – H₂; $\bullet$ – CH₄; Δ – CO₂.

5.1.6 Análise comparativa entre os Ensaio de 1 a 5 (Fase I)

O objetivo desta seção é comparar os Ensaio de 1 a 5 para verificar quais parâmetros foram favorecidos em cada ensaio. Os parâmetros comparados serão a matéria orgânica, carboidratos, glicerina (englobando carga aplicada e removida), pH, alcalinidade e ácidos (AVT e AVI), sólidos e, por último, parâmetros relativos à produção de biometano.

A Figura 5.44 e Figura 5.45 mostram os dados experimentais dos Ensaio de 1 a 5. Os dados são mostrados continuamente para observar as mudanças entre uma condição e outra.

Em relação à remoção de matéria orgânica na forma de DQO, a Figura 5.44 mostra a diferença entre as concentrações do afluente e efluente, indicando que houve adequada e estável remoção de matéria orgânica em todos os ensaios, sendo a eficiência mínima de remoção de DQO atingida no Ensaio 5 (87%) e a máxima, nos Ensaio 3 e 4 (94%). Essa

remoção mostra a estabilidade e desempenho do reator metanogênico, havendo o consumo de matéria orgânica (DQO) e a geração/consumo de ácidos intermediários para a produção de metano e dióxido de carbono. Além disso, também é possível notar o consumo dos dois substratos utilizados, com remoção acima de 94% tanto para o soro quanto para a glicerina em todos os ensaios.

Quanto ao pH, observa-se pela Figura 5.45 um comportamento estável nos ensaios. O afluente apresentou um valor mínimo de 8,4 no Ensaio 1 (100% soro) e um valor máximo de 8,9 para o Ensaio 5 (100% glicerina), pois a glicerina ainda contém traços de hidróxido de sódio (catalisador no processo de produção de biodiesel). O efluente apresentou um valor mínimo de pH de 7,4 nos Ensaios 2 e 4 (75% soro e 25% soro, respectivamente) e um valor máximo de 7,8 no Ensaio 5 (100% glicerina), o que representa uma reduzida variação. Vale mencionar que tais valores de pH do efluente estão de acordo com o ideal para reatores metanogênicos (Lettinga e Haandel, 1993). A alcalinidade a bicarbonato se manteve próxima entre afluente (1905-2140 mgCaCO₃.L⁻¹) e efluente (2776-2196 mgCaCO₃.L⁻¹) em todos os ensaios (Tabela 5.7), corroborando para o comportamento estável do processo, sendo também observado tal comportamento com relação aos ácidos voláteis totais no afluente (106-242 mgHAc.L⁻¹) e efluente (107-325 mgHAc.L⁻¹).

Figura 5.44. Monitoramento da DQO, dos carboidratos e da glicerina nos Ensaio de 1 a 5: ■ – afluente amostras não filtradas; ○ - efluente amostras não filtradas; ● – efluente amostras filtradas.

Figura 5.45. Monitoramento do pH, da AB e dos AVT nos Ensaios de 1 a 5: ■ – afluente amostras não filtradas; ○ - efluente amostras não filtradas.

Analisando a série de sólidos e a quantidade de biomassa presente no reator em cada ensaio (Tabela 5.6) nota-se que não houve perda de sólidos significativa em nenhuma das condições estudadas, principalmente quando se trata de sólidos voláteis totais e sólidos totais, ou seja, o sistema não foi submetido a nenhuma condição crítica o suficiente para que houvesse o desprendimento da biomassa do suporte inerte, o que é um ótimo resultado.

Observando a quantidade de biomassa dentro do reator (M_{SVT}), é possível dizer que não há uma correlação direta entre essa quantidade e a produtividade de biogás atingida.

Tabela 5.6. Comparação entre os valores médios da série de sólidos entre os Ensaios da Fase I.

Parâmetro	1		2		3		4		5	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
M_{SVT} (g)	53,8		63,5		55,7		55,7		65,6	
ST (mg.L ⁻¹)	6081	3342	5560	3096	5002	3043	4373	2742	3680	2890
SVT (mg.L ⁻¹)	3203	774	3014	825	2536	922	1973	523	1274	581
SST (mg.L ⁻¹)	83	195	39	177	90	133	202	85	34	57
SSV (mg.L ⁻¹)	68	172	28	137	77	114	176	66	21	36

O desempenho do reator quanto à produção de biogás é mostrado na Figura 5.46 e na Tabela 5.7, as quais indicam um comportamento estável em todos os ensaios, obtendo-se valores de produtividade de 78.2-101.8 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ com composição de metano de 71.7-79.1%, cujo valor máximo foi obtido no Ensaio 2 (75% soro, 3241 mL.ciclo⁻¹, 101.8 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ e 71.7% de metano), o que representa um aumento de 7,9% em relação a produtividade alcançada com a digestão de soro puro e de 29,4% quando comparada com a produtividade de digestão de glicerina pura, ou seja, a codigestão entre soro e glicerina foi eficiente em melhorar o desempenho do reator, provavelmente por causa da capacidade tamponante da glicerina. No Ensaio 2 obteve-se o melhor rendimento em relação à carga orgânica aplicada (13,3 molH₂.kgDQO⁻¹).

Figura 5.46. Produção volumétrica por ciclo de Biogás (◇) e Metano (◆).

Analisando os rendimentos em relação ao substrato aplicado (Tabela 5.7), o Ensaio 1 foi o que obteve o melhor parâmetro com $6,0 \text{ molCH}_4.\text{molSubstrato}^{-1}$, o que é igual ao rendimento máximo teórico do soro ($6,0 \text{ molCH}_4.\text{molSoro}^{-1}$). Nota-se também uma diminuição do rendimento conforme se adiciona glicerina ao afluente, pois o rendimento máximo teórico da glicerina ($1,75 \text{ molCH}_4.\text{molGlicerina}^{-1}$) é menor do que o do soro. No entanto, o ensaio com 100% de glicerina apresentou um rendimento maior do que o teoricamente possível ($2,8 \text{ molCH}_4.\text{molSubstrato}^{-1}$) devido à presença de impurezas na glicerina utilizada (o teor de pureza da glicerina utilizada era de 40%) que provavelmente foram digeridas e utilizadas para a produção de metano. Isso mostra que é necessário cuidado quando se compara o rendimento teórico de um substrato puro com um substrato industrial.

Em relação aos compostos intermediários mostrados na Tabela 5.7, a produção de ácido acético (43,0-86,4%) e ácido propiônico (11,9-54,0%), foram predominantes em todos os ensaios, com reduzida parcela de ácido butírico (0-5,0%), sendo que a maior concentração de ácido acético foi observada no Ensaio 2 (75% soro, 86,4%) no qual obteve-se a maior produção de metano, mostrando o favorecimento da codigestão ao metabolismo acidogênico/acetogênico/metanogênico. Esse comportamento pode estar diretamente relacionado à metanogênese hidrogenotrófica (uso do hidrogênio formado na acidogênese e acetogênese para formar metano – Equações 4.33/35, 36/37 e 39, respectivamente), pois tem-se uma alta quantidade de ácido acético presente no efluente, ou seja, ele não foi consumido para a produção de metano. Esses resultados são corroborados com a modelagem ajustada ao processo, como é visto mais adiante.

Tabela 5.7. Estabilidade e desempenho nas variáveis monitoradas nos Ensaios de 1 a 5.

Parâmetro		1	2	3	4	5
$\varepsilon_{MO,F}$	(%)	$90 \pm 4^{(12)}$	$89 \pm 3^{(12)}$	$94 \pm 1^{(12)}$	$94 \pm 2^{(10)}$	$87 \pm 4^{(10)}$
$\varepsilon_{C,F}$	(%)	$99,2 \pm 0,5^{(12)}$	$99,6 \pm 0,1^{(12)}$	$99,5 \pm 0,3^{(12)}$	$98,9 \pm 0,5^{(10)}$	-
$\varepsilon_{G,F}$	(%)	-	$98,2 \pm 0,9^{(12)}$	$98,4 \pm 0,6^{(12)}$	$99,9 \pm 0,1^{(10)}$	$94 \pm 3^{(10)}$
M_{SVT}	(g)	53,8	63,5	55,7	55,7	65,6
COAV	(kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	7,5	7,7	7,9	7,8	7,9
CORV	(kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	6,7	6,8	7,4	7,3	6,9
Afluente	pH (u)	$8,38 \pm 0,06^{(13)}$	$8,51 \pm 0,05^{(8)}$	$8,54 \pm 0,08^{(10)}$	$8,80 \pm 0,08^{(8)}$	$8,9 \pm 0,1^{(10)}$
	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	$2312 \pm 192^{(13)}$	$1999 \pm 135^{(8)}$	$2200 \pm 43^{(10)}$	$2125 \pm 195^{(8)}$	$2201 \pm 52^{(10)}$
	AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	$2140 \pm 189^{(13)}$	$1905 \pm 124^{(8)}$	$2117 \pm 44^{(10)}$	$2050 \pm 192^{(8)}$	$2120 \pm 49^{(10)}$
	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	$242 \pm 95^{(13)}$	$132 \pm 23^{(8)}$	$117 \pm 36^{(10)}$	$106 \pm 37^{(8)}$	$115 \pm 50^{(10)}$
Efluente	pH (u)	$7,7 \pm 0,3^{(12)}$	$7,4 \pm 0,1^{(11)}$	$7,5 \pm 0,2^{(10)}$	$7,4 \pm 0,1^{(8)}$	$7,8 \pm 0,2^{(10)}$
	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	$2384 \pm 213^{(12)}$	$2006 \pm 164^{(11)}$	$2220 \pm 115^{(10)}$	$2110 \pm 143^{(8)}$	$2149 \pm 61^{(10)}$
	AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	$2196 \pm 300^{(12)}$	$1776 \pm 204^{(11)}$	$2144 \pm 107^{(10)}$	$2016 \pm 151^{(8)}$	$2048 \pm 69^{(10)}$
	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	$266 \pm 143^{(12)}$	$325 \pm 137^{(11)}$	$107 \pm 17^{(10)}$	$131 \pm 36^{(8)}$	$142 \pm 24^{(10)}$
Compostos Intermediários (molar)	Ácido Acético (%)	73,3	86,4	77,0	80,3	43,0
	Ácido Propiônico (%)	26,7	11,9	19,3	14,7	54,0
	Ácido Butírico (%)	0,0	1,7	3,7	5,0	3,0
	Concentração total (mmol.L ⁻¹)	1,07	3,34	1,75	1,09	2,52
PrM	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	93,7	101,8	94,2	78,2	78,7
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	5,3	4,8	5,1	4,2	3,6
RMCA	(molCH ₄ .kgDQO ⁻¹)	12,6	13,3	12,0	10,1	10,0
RMSA	(molCH ₄ .molSubstrato ⁻¹)	6,0	5,7	4,9	3,6	2,8
Y _G	(%)CH ₄	73,0	71,7	76,4	77,1	79,1
	(%)CO ₂	27,0	28,3	23,6	22,9	20,9

A Tabela 5.8 mostra uma comparação dos resultados deste trabalho com resultados da literatura em relação à digestão de soro e glicerina sozinhos, pois não foram encontrados outros trabalhos publicados que estudem essa. Nota-se que tanto a produtividade molar e o rendimento por carga orgânica aplicada encontrados neste trabalho foram superiores aos índices encontrados na maior parte dos artigos. Isso é um ótimo indicador de que a codigestão proposta é uma solução promissora para os dois resíduos, otimizando a relação entre remoção de matéria orgânica e produção de biogás. Cabe destacar a facilidade de armazenamento da glicerina com o efluente de uma indústria de laticínios, o que é um fator importante na escolha desse cosubstrato (Mata-Alvarez *et al.*, 2014).

Tabela 5.8. Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho na Fase I com resultados publicados na literatura que utilizaram soro ou glicerina para a produção de biometano.

Substrato	Reator	PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	RMCA (molCH ₄ .kgDQO ⁻¹)	Referência
Glicerina	CSTR	3,3	13,4	Vlassis <i>et al.</i> (2013)
Glicerina	PABR	44,3	14,7	Vlassis <i>et al.</i> (2013)
Glicerina	Digestor	30,0	6,7	Baba <i>et al.</i> (2013)
Glicerina	AnSBBR	14,3	2,5	Lovato <i>et. al</i> (2012)
Glicerina	AnSBBR	78,7	10,0	Este trabalho
Soro	ASBR	24,3	5,1	Mockaitis <i>et al.</i> (2006)
Soro	AnSBBR	16,3	1,35	Bezerra <i>et al.</i> (2007)
Soro	UASB	499,7	64,3	Yan <i>et al.</i> (1989)
Soro	AnSBBR	93,7	12,6	Este trabalho
Soro + Glicerina	AnSBBR	101,8	13,3	Este trabalho

É interessante mencionar que Yan *et al.* (1989) utilizando um reator UASB com carga orgânica aplicada próxima ao valor utilizado nesse trabalho (7,77 kgDQO.m⁻³.d⁻¹), mas com superiores tempo de residência (2-3 dia) e concentração afluente (38,1 gDQO.L⁻¹), encontraram uma produtividade molar cinco vezes maior, indicando a necessidade de realização de estudos com o reator AnSBBR para verificar a influência da relação entre concentração afluente e tempo de ciclo, mantendo a carga orgânica aplicada, no intuito de otimizar a produtividade de metano.

5.1.7 Modelagem Cinética para os Ensaio de 1 a 5.

A Figura 5.47 mostra os valores obtidos experimentalmente (marcadores) e os valores obtidos pelo modelo cinético ajustado (linhas), ambos ao longo do ciclo, para as principais variáveis monitoradas e que estão relacionadas com o entendimento do metabolismo metanogênico na condição de substrato puro (soro ou glicerina) e na condição de codigestão (soro e glicerina em proporções diferentes).

Analisando essas figuras é possível notar que o modelo foi eficiente em prever os dados experimentais em relação à concentração de substrato, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico e metano, validando a interpretação do comportamento dos parâmetros cinéticos nas diferentes condições experimentais implementadas.

Assim, pelos parâmetros cinéticos ajustados (Tabela 5.9), tem-se que a produção de metano nos Ensaio 1 (k_{6M} 1,4 h^{-1} e k_{7M} 36,6 h^{-1}), 2 (k_{6M} 0,8 h^{-1} e k_{7M} 24,4 h^{-1}), 3 (k_{6M} 1,3 h^{-1} e k_{7M} 32,3 h^{-1}) e 4 (k_{6M} 1,5 h^{-1} e k_{7M} 31,7 h^{-1}) acontece principalmente pela via hidrogenotrófica, pois os parâmetros cinéticos k_{7M} , parâmetro associado à produção de metano pelo consumo de hidrogênio (Equação 4.39) são mais altos do que os parâmetros k_{6M} , parâmetro associado à produção de metano pelo consumo de acetato (Equação 4.38). Enquanto no Ensaio 5 (k_{6M} 1,1 h^{-1} e k_{7M} 0,7 h^{-1}), a produção de metano acontece essencialmente pela via acetoclástica. De fato, o Ensaio 5 apresenta o menor valor de concentração de ácido acético dentre todos os ensaios, o que consolida os valores encontrados por modelagem.

Tabela 5.9. Parâmetros do modelo cinético para a Fase I.

Fase	Parâmetro	1	2	3	4	5
<i>Hidrólise e Acidogênese</i>	$K'_{IS} (h^{-1})$	21,8	15,8	26,7	38,8	0,4
	$K_{IHAC} (h^{-1})$	22,8	24,3	28,5	14,6	0,8
	$K_{2HPR} (h^{-1})$	9,6	5,6	5,9	9,2	0,3
<i>Acetogênese</i>	$K_{3HBU} (h^{-1})$	0,0	8,8	0,5	0,8	0,0
	$K_{4HPR} (h^{-1})$	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4
	$K_{4HAC} (h^{-1})$	0,1	0,2	5,0	1,3	0,0
	$K_{5HBU} (h^{-1})$	0,8	6,9	0,0	0,1	1,4
	$K_{5HPR} (h^{-1})$	0,2	0,2	0,1	0,1	0,8
	$K_{6HAC} (h^{-1})$	0,3	0,3	1,6	0,7	2,1
<i>Metanogênese</i>	$K_{6M} (h^{-1})$	1,4	0,7	1,3	1,5	1,1
	$K_{7M} (h^{-1})$	36,6	24,4	32,3	31,7	0,7

Figura 5.47. Perfis de concentração de substrato no afluente (■), efluente filtrado (○), ácido acético (●), ácido propiônico (▲), ácido butírico (●) e metano (◆) (valores experimentais – marcadores e calculados pelo modelo cinético - linhas).

5.2 FASE II – PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO – INFLUÊNCIA DA RAZÃO DE MISTURA

A Fase II compreendeu os Ensaio de 6 a 10 e teve como objetivo encontrar a melhor razão de mistura entre o soro e a glicerina para a produção de hidrogênio. Todos os ensaios foram operados com concentração afluyente de $5000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, tempo de ciclo igual a 3 h e tempo de alimentação igual a 1,5 h (COAV nominal de $17,1 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), que foram as condições otimizadas encontradas no estudo de produção de biohidrogênio a partir do tratamento de glicerina encontrados em Lovato *et al.* (2015).

Como é característica para sistemas acidogênicos, o reator foi iniciado com a concentração desejada de $5000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ (água residuária a base de soro) no intuito de começar a acidificação do sistema. Vale lembrar que o inóculo para esta Fase foi o mesmo inóculo utilizado na Fase I, mas com o tratamento térmico (HST) para minimizar o consórcio de bactérias metanogênicas.

5.2.1 Ensaio 6 (100% Soro – $5000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ – 3h – BA)

O valor real da COAV para o Ensaio 6 foi de $16,1 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $4,4 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, o que representa uma baixa remoção. No entanto, este valor é coerente com os resultados esperados para um reator acidogênico, pois há a formação de ácidos que não são consumidos pelo processo e que são contabilizados na análise de DQO. Em relação aos carboidratos, a COAV foi de $12,6 \text{ gCarboidratos.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV $12,4 \text{ gCarboidratos.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$; representando um bom consumo de carboidratos como era esperado do sistema. A Tabela 5.10 apresenta a média dos parâmetros monitorados.

O monitoramento diário apresentou um baixo consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluyente não filtrada de $4749 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, efluente não filtrada $3599 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e de efluente filtrada de $3454 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, o que não é um bom rendimento em relação a esse parâmetro, mas o objetivo de um reator focado na produção de biohidrogênio não é a remoção de matéria orgânica devido às características desse sistema. A eficiência de remoção média para amostras não filtradas foi de 24% e para amostras filtradas de 27% (Figura 5.48).

Em relação ao monitoramento diário de carboidratos, o mesmo apresentou um bom consumo, com média de concentração afluyente não filtrada de $3733 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$, efluente não filtrado $107 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ e de efluente filtrado de $85 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$,

atingindo uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 97% e para amostras filtradas de 98% (Figura 5.49).

Tabela 5.10. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 6.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C_{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	4749	± 105 (13)	3599	± 358 (12)
C_{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—		3454	± 327 (12)
ε_{MOT}	(%)	—		24	± 8 (12)
ε_{MOF}	(%)	—		27	± 8 (12)
C_{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	3733	± 155 (13)	107	± 80 (8)
C_{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	—		85	± 74 (8)
ε_{CT}	(%)	—		97	± 2 (8)
ε_{CF}	(%)	—		98	± 2 (8)
pH	(u)	7,2	± 0,1 (12)	4,5	± 0,3 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	147	± 9 (12)	1180	± 357 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	242	± 30 (12)	75	± 84 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	154	± 29 (12)	0	± 0 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	89	± 8 (12)	75	± 84 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	138	± 26 (12)	0	± 0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	4309	± 189 (4)	2659	± 657 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	3855	± 186 (4)	2150	± 664 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	84	± 22 (4)	152	± 64 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	84	± 18 (4)	151	± 58 (4)
M_{SVT}	(g)	—		18,5	
C_X	(g.L ⁻¹)	—		5,3	
C_X'	(g.gsuporte ⁻¹)	—		0,012	
V_G	(mL.ciclo ⁻¹)	—		870	± 254 (9)
V_{H_2}	(mL.ciclo ⁻¹)	—		512	± 153 (9)
$COAV_{MO}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	16,1		—	
$CORV_{MO}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		4,4	
$COAV_C$	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	12,6		—	
$CORV_C$	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		12,4	
$COAE_{MO}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	18,5		—	
$CORE_{MO}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		3,0	
$COAE_C$	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	18,5		—	
$CORE_C$	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		2,4	
n_{H_2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—		0,2	
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—		52,7	
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		9,9	
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	3,3		—	
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	1,8		—	
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	—		1,9	
V_A	(L)	1,47	± 0,10 (12)	—	
V_R	(L)	3,5		—	

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.48. Concentração de matéria orgânica e eficiências de remoção na forma de DQO no Ensaio 6: ■ – afluente amostras não filtradas; ● – efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.49. Concentração e eficiências de remoção de carboidratos no Ensaio 6: ■ – afluente amostras não filtradas; ● – efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

A média do pH afluente foi de 7,2 e do efluente de 4,5. A alcalinidade total do afluente teve média de $242 \text{ mgCaCO}_3.L^{-1}$ sendo consumida pelo processo e resultando em uma média de $75 \text{ mgCaCO}_3.L^{-1}$ no efluente. A média de AVT do afluente foi de 147 mgHAc.L^{-1} e a média de AVT do efluente de $1180 \text{ mgHAc.L}^{-1}$, o que mostra uma alta acidificação no meio, como era esperado em um reator acidogênico.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.50, com média de 870 mL de biogás e 512 mL de hidrogênio, sendo que a porcentagem média de hidrogênio foi igual a 59%. Nesta condição, não foram detectados traços de metano.

Após a estabilização dos parâmetros monitorados, foram realizados perfis ao longo do ciclo para que fosse feita uma análise de comportamento durante o consumo do substrato. A Figura 5.51 apresenta o perfil de DQO e de Carboidratos; nota-se que há variações na medida

de DQO durante o ciclo, mas não é possível tirar conclusões a respeito de consumo de matéria orgânica devido à grande produção de ácidos que ocorre no sistema. Em relação aos carboidratos, há uma baixa variação, indicando que o consumo do mesmo ocorre rapidamente assim que o afluente entra no sistema, com seu ponto máximo sendo atingido em 1,5 h (que é quando a alimentação do afluente termina) e no restante do ciclo há apenas o consumo dos mesmos, como era esperado.

Figura 5.50. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 6: $\diamond$ – Biogás; $\blacklozenge$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

Figura 5.51. Concentração de matéria orgânica e de carboidratos durante o ciclo no Ensaio 6.

A Figura 5.52 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,2, devido à presença da alcalinidade que é fornecida gradualmente pelo afluente e é completamente consumida no processo. Os ácidos voláteis totais apresentam baixa variação ao longo do ciclo, se estabilizando por volta de 1,0 h em 1700 mgHAc.L⁻¹.

Figura 5.52. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 6.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.53. É possível verificar que há a produção dos mesmos enquanto o afluente é alimentado (1,5 h do início do ciclo) e, depois do término da alimentação, há o consumo desses compostos. Os ácidos voláteis intermediários com maiores concentrações molares foram o ácido acético e o ácido butírico. É interessante notar o aumento da concentração dos AVI em relação ao Ensaio 1 (concentração máxima por volta de 5 mmol.L⁻¹).

Figura 5.53. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 6: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ - ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ - ácido isobutírico; $\bullet$ - ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ - ácido valérico; $\blacktriangle$ - ácido capróico.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.54 e o perfil das concentrações de cada um dos

gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.55. Houve grande variação no volume de gás recolhido diariamente em relação à média desse parâmetro e, ao final do ensaio, tinha-se 42% de CO_2 e 58% de H_2 , o que representa uma qualidade de gás inferior quando comparada ao Ensaio 1 (27% de CO_2 e 73% de CH_4).

Figura 5.54. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 6.

Figura 5.55. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 6: ○ – H_2 ; ● – CH_4 ; Δ – CO_2 .

5.2.2 Ensaio 7 (75% Soro e 25% Glicerina – 5000 mgDQO.L⁻¹ – 3h – BA)

O Ensaio 7 representa a primeira condição realizada com codigestão para a produção de hidrogênio. Neste ensaio, o afluente foi feito contendo 75%, em base de DQO, de soro e 25% de glicerina. A Tabela 5.11 mostra os parâmetros médios monitorados no Ensaio 7.

Tabela 5.11. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 7.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	4992	± 157 (13)	3702	± 211 (11)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	_____		3650	± 208 (11)
ε _{MOT}	(%)	_____		26	± 3 (11)
ε _{MOF}	(%)	_____		27	± 3 (11)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	2858	± 316 (13)	48	± 18 (8)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	_____		33	± 14 (8)
ε _{CT}	(%)	_____		98	± 5 (8)
ε _{CF}	(%)	_____		98,9	± 0,4 (8)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	998	± 40 (13)	31	± 39 (8)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	_____		29	± 37 (8)
ε _{GT}	(%)	_____		97	± 4 (8)
ε _{GF}	(%)	_____		97	± 4 (8)
pH	(u)	7,39	± 0,07 (11)	4,42	± 0,09 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	128	± 12 (11)	1006	± 102 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	242	± 18 (11)	50	± 33 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	171	± 13 (11)	0	± 0 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	71	± 9 (11)	50	± 33 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	150	± 19 (11)	0	± 0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	3232	± 98 (6)	1786	± 171 (6)
SVT	(mg.L ⁻¹)	2688	± 93 (6)	1295	± 150 (6)
SST	(mg.L ⁻¹)	62	± 14 (6)	98	± 55 (6)
SSV	(mg.L ⁻¹)	56	± 16 (6)	91	± 44 (6)
M _{SVT}	(g)	_____		10,5	
C _X	(g.L ⁻¹)	_____		3,0	
C _{X'}	(g.gsuporte ⁻¹)	_____		0,006	
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	_____		1360	± 274 (12)
V _{H2}	(mL.ciclo ⁻¹)	_____		900	± 174 (12)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	17,2		_____	
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		4,6	
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	9,9		_____	
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		9,8	
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,4		_____	
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		3,3	
COAE _{MOT}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	10,5		_____	
CORE _{MOF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		5,8	
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	10,5		_____	
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		3,3	
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	10,5		_____	
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		1,2	
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	_____		0,3	
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	_____		91,3	
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		30,7	
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	5,3		_____	
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	1,5		_____	
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	_____		1,6	
V _A	(L)	1,52	± 0,05 (12)	_____	
V _R	(L)	3,5		_____	

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

O valor real da COAV foi de $17,2 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $4,6 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, novamente, o sistema apresentou uma baixa remoção de matéria orgânica. Adicionar 75% da DQO total em soro, significou que o afluente teve, em média, $2858 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ (COAV foi de $9,9 \text{ gCarboidratos.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $9,8 \text{ gCarboidratos.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) e $998 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$ (COAV foi de $3,4 \text{ gGlicerina.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $3,3 \text{ gGlicerina.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Lembrando que a glicerina utilizada nos ensaios focados na produção de biohidrogênio foi obtida de uma usina de produção de biodiesel bidestilada.

O monitoramento diário apresentou um baixo consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluente não filtrada de $4992 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, efluente não filtrado $3702 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e de efluente filtrado de $3650 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, o que representa uma remoção média para amostras não filtradas de 26% e para amostras filtradas de 27% (Figura 5.56) – valores próximos aos obtidos no Ensaio 6.

Figura 5.56. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 7: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Em relação ao monitoramento diário de carboidratos, o mesmo novamente apresentou um ótimo consumo, com média de concentração afluente não filtrada de $2858 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$, efluente não filtrado $48 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ e de efluente filtrado $33 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 98% e para amostras filtradas de 99% (Figura 5.57).

Figura 5.57. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 7: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Neste ensaio houve também o monitoramento diário de glicerina, que apresentou média de concentração afluente não filtrada de 998 mgGlicerina.L⁻¹, efluente não filtrado 31 mgGlicerina.L⁻¹ e de efluente filtrado de 29 mgGlicerina.L⁻¹, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 97% e para amostras filtradas de 97% (Figura 5.58).

Figura 5.58. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 7: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas

A média do pH afluente foi de 7,4 e do efluente de 4,4. A alcalinidade total no afluente teve média de 242 mgCaCO₃.L⁻¹ sendo que a mesma foi consumida até uma média de 50 mgCaCO₃.L⁻¹. A média de AVT no afluente foi de 128 mgHAc.L⁻¹ e a média de AVT no efluente de 1006 mgHAc.L⁻¹. Devido à adição de glicerina, os ácidos voláteis totais foram ligeiramente menores do que no Ensaio 6.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.59, com média de 1360 mL de

biogás e 900 mL de hidrogênio, sendo que a porcentagem média de hidrogênio foi igual a 66%. Este ensaio obteve qualidade e quantidade de biogás melhores do que as obtidas no Ensaio 6, o que demonstra que o codigestão foi benéfica para o sistema de produção de hidrogênio assim como para a produção de metano. A produtividade molar de hidrogênio foi igual a $91,3 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ - um aumento de 73,2% em relação a produtividade atingida com água residuária composta unicamente por soro.

Figura 5.59. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 7: $\diamond$ – Biogás; $\blacklozenge$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

A Figura 5.60 apresenta o perfil de DQO, de Carboidratos e de Glicerina, nota-se que há uma baixa variação na medida de DQO durante o ciclo, enquanto os perfis de carboidrato e de glicerina mostram grandes variações. Nestes últimos dois, é possível observar um ponto de máxima concentração em 1,5 h (que representa o final da alimentação do afluente) e o consumo desses dois substratos até o final do ciclo.

A Figura 5.61 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,3, bem como os ácidos voláteis totais por volta de $988 \text{ mgHAc} \cdot \text{L}^{-1}$. A alcalinidade fornecida pelo afluente é completamente consumida ao longo do processo.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.62. Neste ensaio, é possível verificar que há a predominância de ácido acético e de ácido butírico, mas com um perfil diferente do que o encontrado no Ensaio 6, pois o ponto de mínima concentração acontece em 1,5 h.

Figura 5.60. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 7.

Figura 5.61. Valores de pH, alcalinidade total(AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 7.

Figura 5.62. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 7: △ - etanol; ◇ - butanol; ■ - ácido acético; -x- - ácido propiônico; ■ - ácido isobutírico; ● - ácido butírico; + - ácido isovalérico; ● - ácido valérico; ▲ - ácido capróico.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.63 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.64. Houve baixa variação no volume de gás recolhido diariamente, o que é uma melhora em relação ao resultado obtido no Ensaio 6, e que se manteve estável ao longo do tempo. Ao final do perfil, tinha-se 33% de CO_2 e 67% de H_2 .

Figura 5.63. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 7.

Figura 5.64. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 7: $\circ$ – H_2 ; $\bullet$ – CH_4 ; Δ – CO_2 .

5.2.3 Ensaio 8 (50% Soro e 50% Glicerina – 5000 mgDQO.L⁻¹ – 3h –BA)

O Ensaio 8 foi feito com uma proporção de 1:1 de soro e glicerina (base DQO). A Tabela 5.12 apresenta a média dos parâmetros monitorados.

Tabela 5.12. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 8.

Parâmetro		Afluente	Efluente
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	5119 ± 176 (12)	4064 ± 267 (12)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	3880 ± 231 (12)
ε _{MOT}	(%)	—	21 ± 5 (12)
ε _{MOF}	(%)	—	24 ± 4 (12)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	2435 ± 77 (12)	38 ± 10 (12)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	—	26 ± 7 (12)
ε _{CT}	(%)	—	98,4 ± 0,4 (12)
ε _{CF}	(%)	—	98,9 ± 0,3 (12)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	2061 ± 123 (12)	353 ± 316 (12)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	—	314 ± 288 (12)
ε _{GT}	(%)	—	83 ± 16 (12)
ε _{GF}	(%)	—	85 ± 14 (12)
pH	(u)	7,56 ± 0,08 (11)	4,55 ± 0,09 (12)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	98 ± 11 (11)	952 ± 157 (12)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	245 ± 17 (11)	89 ± 25 (12)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	171 ± 14 (11)	0 ± 0 (12)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	74 ± 5 (11)	89 ± 25 (12)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	176 ± 19 (11)	0 ± 0 (12)
ST	(mg.L ⁻¹)	2473 ± 58 (5)	1910 ± 375 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	1880 ± 59 (5)	1360 ± 353 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	41 ± 15 (5)	90 ± 37 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	37 ± 10 (5)	87 ± 37 (5)
M _{SVT}	(g)	—	19,1
C _X	(g.L ⁻¹)	—	4,1
C _{X'}	(g.gsuporte ⁻¹)	—	0,006
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	—	1076 ± 193 (11)
V _{H2}	(mL.ciclo ⁻¹)	—	513 ± 202 (11)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	17,7	—
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	4,3
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,2	—
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	3,1
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,7	—
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	2,3
COAE _{MOT}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	14,6	—
CORE _{MOF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	4,3
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	14,6	—
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	0,8
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	14,6	—
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	0,6
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	0,2
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	51,9
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	12,6
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	2,9	—
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	0,5	—
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	—	0,6
V _A	(L)	1,53 ± 0,05 (12)	—
V _R	(L)	3,5	—

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

O valor real da COAV foi de $17,7 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $4,3 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Com 50% da DQO total composta por soro, o afluente teve, em média, $2435 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ (COAV foi de $3,2 \text{ gCarboidratos.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $3,1 \text{ gCarboidratos.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) e $2061 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$ (COAV foi de $2,7 \text{ gGlicerina.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $2,3 \text{ gGlicerina.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$).

O monitoramento diário apresentou um baixo consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluente não filtrada de $5119 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, efluente não filtrada $4064 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e de efluente filtrada de $3880 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, o que representa uma remoção média para amostras não filtradas de 21% e para amostras filtradas de 24% (Figura 5.65), o que representam eficiências ligeiramente menores do que as obtidas no Ensaio 7.

Figura 5.65. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 8: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

O monitoramento diário de carboidratos apresentou um excelente consumo, com média de concentração afluente não filtrada de $2435 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$, efluente não filtrado $38 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ e de efluente filtrado $26 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 98,4% e para amostras filtradas de 98,9% (Figura 5.66).

Em relação ao monitoramento diário de glicerina, a concentração afluente não filtrada foi de $2061 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$, efluente não filtrado $353 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$ e de efluente filtrado $314 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 83% e para amostras filtradas de 85% (Figura 5.67), o que representa um bom consumo desse substrato.

Figura 5.66. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 8: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.67. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 8: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

A média do pH afluente foi de 7,6 e do efluente de 4,6. A alcalinidade total no afluente teve média de 245 mgCaCO₃.L⁻¹ sendo que a mesma foi consumida até uma média de 89 mgCaCO₃.L⁻¹. A média de AVT no afluente foi de 98 mgHAc.L⁻¹ e a média de AVT no efluente de 952 mgHAc.L⁻¹.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.68, com média de 1076 mL de biogás e 513 mL de hidrogênio, sendo que a porcentagem média de hidrogênio foi igual a 47%. A produtividade molar de hidrogênio foi igual a 51,9 molH₂.m⁻³.d⁻¹, o que representa uma queda em relação ao Ensaio 7 (91,3 molH₂.m⁻³.d⁻¹) e ao Ensaio 6 (52,7 molH₂.m⁻³.d⁻¹).

Figura 5.68. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 8: $\diamond$ – Biogás; $\blacklozenge$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

A Figura 5.60 apresenta o perfil de DQO, de Carboidratos e de Glicerina. Nota-se que há uma baixa variação na medida de DQO durante o ciclo, enquanto os perfis de carboidrato e de glicerina mostram grandes variações. Nestes últimos dois, é possível observar um ponto de máxima concentração em 1,5 h (que representa o final da alimentação do afluente) e o consumo desses dois substratos até o final do ciclo, assim como aconteceu no Ensaio 7.

Figura 5.69. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 8.

A Figura 5.70 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,5, bem como os ácidos voláteis totais por volta de 917 mgHAc.L⁻¹. A alcalinidade fornecida pelo afluente é consumida ao longo do ciclo, saindo em 52 mgCaCO₃.L⁻¹.

Figura 5.70. Valores de pH, alcalinidade total(AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 8.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.71. Neste ensaio, é possível verificar que há a predominância de ácido propiônico e de ácido acético, o que ajuda a explicar a queda de produtividade obtida neste ensaio, pois a produção de ácido propiônico a partir de substratos consome o hidrogênio disponível no ambiente, como é mostrado na Equação 4.52 da modelagem de hidrogênio.

Figura 5.71. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 8: Δ - etanol; ◇ - butanol; ■ - ácido acético; -x- - ácido propiônico; ■ - ácido isobutírico; ● - ácido butírico; + - ácido isovalérico; ● - ácido valérico; ▲ - ácido capróico.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.72 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.73. Houve baixa

variação no volume de gás recolhido diariamente, atingindo a estabilidade ao longo do tempo; ao final do perfil, tinha-se 46% de H_2 e 54% de CO_2 .

Figura 5.72. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 8.

Figura 5.73. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 8: ○ – H_2 ; ● – CH_4 ; Δ – CO_2 .

5.2.4 Ensaio 9 (25% Soro e 75% Glicerina – 5000 mgDQO.L⁻¹ – 3h – BA)

O Ensaio 9 representa a última condição que avalia a codigestão entre soro e glicerina com foco na produção de biohidrogênio.

O valor real da COAV foi de 17,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 43,2 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Com apenas 25% da DQO total composta por soro, o afluente teve, em média, 1272 mgCarboidratos.L⁻¹ (COAV foi de 4,4 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 4,3 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹) e 3015 mgGlicerina.L⁻¹ (COAV foi de 2,0 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 1,7 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹).

A Tabela 5.13 apresenta a média dos parâmetros monitorados.

Tabela 5.13. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 9.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	4917	± 162 (11)	4152	± 129 (11)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—		3985	± 123 (11)
ε _{MOT}	(%)	—		16	± 3 (11)
ε _{MOF}	(%)	—		19	± 4 (11)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	1272	± 221 (11)	61	± 65 (11)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	—		45	± 54 (11)
ε _{CT}	(%)	—		95	± 5 (11)
ε _{CF}	(%)	—		97	± 4 (11)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	3015	± 111 (11)	389	± 238 (11)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	—		394	± 232 (11)
ε _{GT}	(%)	—		87	± 8 (11)
ε _{GF}	(%)	—		87	± 8 (11)
pH	(u)	7,7	± 0,1 (10)	4,5	± 0,2 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	75	± 8 (10)	1025	± 363 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	224	± 19 (10)	69	± 40 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	165	± 14 (10)	0	± 0 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	59	± 8 (10)	69	± 40 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	171	± 19 (10)	0	± 0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	2114	± 271 (5)	1660	± 232 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	1477	± 197 (5)	1054	± 228 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	24	± 15 (5)	77	± 30 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	18	± 17 (5)	66	± 19 (5)
M _{SVT}	(g)	—		5,3	
C _X	(g.L ⁻¹)	—		1,4	
C _{X'}	(g.gsuporte ⁻¹)	—		0,003	
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	—		1052	± 190 (13)
V _{H2}	(mL.ciclo ⁻¹)	—		559	± 162 (13)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	17,1		—	
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		3,2	
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,4		—	
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		4,3	
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,0		—	
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		1,7	
COAE _{MOT}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	4,9		—	
CORE _{MOF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		12,3	
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	4,9		—	
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		3,2	
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	4,9		—	
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		1,4	
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—		0,2	
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—		56,3	
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		40,4	
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	3,3		—	
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	0,5		—	
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	—		0,5	
V _A	(L)	1,54	± 0,02 (10)	—	
V _R	(L)	3,5		—	

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

O monitoramento diário apresentou, novamente, um baixo consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluyente não filtrada de $4917 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, efluente não filtrada $4152 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e de efluente filtrada de $3985 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, o que representa uma remoção média para amostras não filtradas de 16% e para amostras filtradas de 19% (Figura 5.74).

Figura 5.74. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 9: ■ – afluente amostras não filtradas; ● – efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

O monitoramento diário de carboidratos apresentou um ótimo consumo, com média de concentração afluyente não filtrada de $1272 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$, efluente não filtrado $61 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ e de efluente filtrado $45 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 95% e para amostras filtradas de 97% (Figura 5.75).

Figura 5.75. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 9: ■ – afluente amostras não filtradas; ● – efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Em relação ao monitoramento diário de glicerina, a concentração afluenta não filtrada foi de 3015 mgGlicerina.L⁻¹, efluente não filtrado 389 mgGlicerina.L⁻¹ e de efluente filtrado 394 mgGlicerina.L⁻¹, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 87% e para amostras filtradas de 87% (Figura 5.76), o que representa também um ótimo consumo desse substrato.

Figura 5.76. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 9: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

A média do pH afluente foi de 7,7 e do efluente de 4,5. A alcalinidade total no afluente teve média de 224 mgCaCO₃.L⁻¹ sendo consumida até uma média de 69 mgCaCO₃.L⁻¹. A média de AVT no afluente foi de 75 mgHAc.L⁻¹ e a média de AVT no efluente de 1025 mgHAc.L⁻¹.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.77, com média de 1052 mL de biogás e 559 mL de hidrogênio, sendo que a porcentagem média de hidrogênio foi igual a 52%. A produtividade molar de hidrogênio foi igual a 56,3 molH₂.m⁻³.d⁻¹, o que é um resultado melhor do que os obtidos nos Ensaios 6 e 8, mas ainda assim muito abaixo da produtividade obtida no Ensaio 7.

Figura 5.77. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 9: $\diamond$ – Biogás; $\blacklozenge$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

A Figura 5.78 apresenta o perfil de DQO, de Carboidratos e de Glicerina. Os três perfis apresentam a mesma tendência observada nos Ensaio 7 e 8.

Figura 5.78. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 9.

A Figura 5.79 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4, bem como os ácidos voláteis totais por volta de 1150 mgHAc.L⁻¹. A alcalinidade é consumida ao longo do ciclo e sai por volta de 30 mgCaCO₃.L⁻¹.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.80. Neste ensaio, é possível verificar que há a predominância de etanol e de ácido butírico. Vale lembrar que não é benéfico para a produção de hidrogênio ter altas concentrações de etanol no meio, pois ocorre o consumo do substrato e não há formação de H₂.

Figura 5.79. Valores de pH, alcalinidade total(AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 9.

Figura 5.80. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 9: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ - ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ - ácido isobutírico; $\bullet$ - ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ - ácido valérico; $\blacktriangle$ - ácido capróico.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.81 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.82. Houve uma variação considerável no volume de gás recolhido diariamente, mas o sistema caminhou para a estabilidade ao longo tempo e, ao final do perfil, tinha-se 51% de CO₂ e 49% de H₂.

Figura 5.81. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 9.

Figura 5.82. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 9: ○ – H₂; ● – CH₄; Δ – CO₂.

5.2.5 Ensaio 10 (100% Glicerina – 5000 mgDQO.L⁻¹ – 3h – BA)

O Ensaio 10 foi a última condição da Fase II, sendo realizado com afluente 100% de glicerina (em média 4268 mgGlicerina.L⁻¹) e ele teve como objetivo servir como comparação para os ensaios onde houve codigestão, assim como o Ensaio 6 (100% soro).

O valor real da COAV foi de 17,7 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 2,8 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. A Tabela 5.14 apresenta a média dos parâmetros monitorados.

O monitoramento diário apresentou, novamente, um baixo consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluente não filtrada de 5023 mgDQO.L⁻¹, efluente não filtrada 4239 mgDQO.L⁻¹ e de efluente filtrada de 4217 mgDQO.L⁻¹, o que representa uma eficiência de remoção média de 16% para amostras não filtradas e filtradas (Figura 5.83).

Tabela 5.14. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 10.

Parâmetro		Afluente	Efluente
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	5023 ± 125 (11)	4234 ± 239 (11)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—	4217 ± 222 (11)
ε _{MOT}	(%)	—	16 ± 5 (11)
ε _{MOF}	(%)	—	16 ± 5 (11)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	4268 ± 118 (11)	524 ± 319 (9)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	—	455 ± 246 (9)
ε _{GT}	(%)	—	88 ± 7 (9)
ε _{GF}	(%)	—	89 ± 7 (9)
pH	(u)	7,6 ± 0,1 (10)	4,4 ± 0,3 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	41 ± 4 (10)	638 ± 205 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	143 ± 14 (10)	24 ± 36 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	107 ± 11 (10)	0 ± 0 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	36 ± 4 (10)	24 ± 36 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	114 ± 14 (10)	0 ± 0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	1131 ± 410 (5)	1243 ± 198 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	608 ± 441 (5)	746 ± 177 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	21 ± 10 (5)	29 ± 18 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	20 ± 11 (5)	27 ± 18 (5)
M _{SVT}	(g)	—	7,5
C _X	(g.L ⁻¹)	—	2,1
C _{X'}	(g.gsuporte ⁻¹)	—	0,005
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	—	1339 ± 158 (12)
V _{H2}	(mL.ciclo ⁻¹)	—	1019 ± 155 (12)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	17,7	—
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	2,8
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	15,0	—
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—	13,4
COAE _{MOT}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	7,5	—
CORE _{MOF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	8,5
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	7,5	—
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	7,2
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—	0,4
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—	101,8
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—	48,8
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	5,8	—
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	0,6	—
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	—	0,7
V _A	(L)	1,57 ± 0,12 (11)	—
V _R	(L)	3,6	—

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.83. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 10: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Em relação ao monitoramento diário de glicerina, a concentração afluente não filtrada foi de $4268 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$, efluente não filtrado $524 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$ e de efluente filtrado $455 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 88% e para amostras filtradas de 89% (Figura 5.84).

Figura 5.84. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 10: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

A média do pH afluente foi de 7,6 e do efluente de 4,4. A alcalinidade total no afluente teve média de $143 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ sendo consumida até uma média de $24 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. A média de AVT no afluente foi de 41 mgHAc.L^{-1} e a média de AVT no efluente de 638 mgHAc.L^{-1} , sendo este o menor valor de AVT dentre todos os ensaios da Fase II.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.85, com média de 1339 mL de

biogás e 1019 mL de hidrogênio, sendo que a porcentagem média de hidrogênio foi igual a 76%. A produtividade molar de hidrogênio foi igual a $101,8 \text{ molH}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, o que é o melhor resultado dentre todos os ensaios da Fase II; este foi um resultado surpreendente considerando os resultados obtidos por Lovato *et al.* (2015).

O melhor rendimento conseguido por Lovato *et al.* (2015) com glicerina industrial foi $9,7 \text{ molH}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, enquanto que, com glicerol puro, a produtividade foi igual a $100,9 \text{ molH}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ com condições similares às condições de operação deste Ensaio 10 ($5000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, 3 h de tempo de ciclo e 1,5 h de tempo de enchimento). Isso mostra que os resultados alcançados com glicerina bidestilada se assemelham aos resultados obtidos com glicerol puro, o que traz a produção de biohidrogênio a partir deste resíduo um passo mais próximo à viabilidade industrial, mas ainda é necessária uma análise econômica deste processo.

Figura 5.85. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 9: $\diamond$ – Biogás; $\diamond$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

A Figura 5.86 apresenta o perfil de DQO e de Glicerina. Esses dois perfis apresentam a mesma tendência observada anteriormente: perfil de DQO sem grandes variações ao longo do ciclo e perfil de glicerina com grandes variações, sendo que a concentração de glicerina aumenta enquanto o afluente é alimentado (1,5 h) e depois há o consumo desse substrato.

Figura 5.86. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 10.

A Figura 5.87 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,2 e toda a alcalinidade é completamente consumida. Os ácidos voláteis totais apresentam uma tendência de queda até as 2 h de tempo de ciclo e depois há uma pequena formação de ácidos; o que provavelmente se deve à degradação dos ácidos voláteis de cadeias maiores (butírico, valérico e capróico) em ácidos de cadeia menor.

Figura 5.87. Valores de pH, alcalinidade total(AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 10.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.88. Neste ensaio, é possível verificar que há a predominância de ácido butírico e de ácido propiônico, com a mesma tendência observada no perfil de AVT: consumo desses dois ácidos até o meio do ciclo com formação na 1,5 h final, o que pode ser devido à degradação dos ácidos valérico e capróico.

Figura 5.88. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 10: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ - ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ - ácido isobutírico; $\bullet$ - ácido butírico; $+$ ácido isovalérico; $\bullet$ - ácido valérico; $\blacktriangle$ - ácido capríco.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.89 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.90. Houve uma variação considerável no volume de gás recolhido diariamente, mas o sistema caminhou para a estabilidade ao longo tempo e, ao final do perfil, tinha-se 22% de CO_2 e 78% de H_2 , o que é uma excelente qualidade de biogás.

Figura 5.89. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 10.

Figura 5.90. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 10: ○ – H₂; ● – CH₄; Δ – CO₂.

5.2.6 Análise comparativa entre os Ensaios de 6 a 10 (Fase II)

O objetivo desta seção é comparar os Ensaios de 6 a 10 para verificar quais parâmetros foram favorecidos em cada ensaio. Os parâmetros comparados serão a matéria orgânica, carboidratos, glicerina (englobando carga aplicada e removida), pH, alcalinidade e ácidos (AVT e AVI), sólidos e, por último, parâmetros relativos a produção de biohidrogênio.

A Figura 5.91 e Figura 5.92 mostram os dados experimentais dos Ensaios de 6 a 10. Os dados são mostrados continuamente para observar as mudanças entre uma condição e outra, sendo importante ressaltar que todos os ensaios foram realizados de modo independente, ou seja, partiram da mesma condição experimental a partir da inoculação do reator.

Em relação à remoção de matéria orgânica na forma de DQO, a Figura 5.91 mostra a diferença entre as concentrações do afluente e efluente, indicando que houve baixa remoção de matéria orgânica em todos os ensaios, sendo a eficiência mínima de remoção de DQO atingida no Ensaio 10 (16%) e a máxima, no Ensaio 7 (27%). Contudo, este é um resultado adequado quando se trata de um reator acidogênico, pois há o consumo dos substratos e a formação de ácidos que não são consumidos pelo processo e geram uma demanda química de oxigênio, além disso, na Figura, também é possível notar a estabilidade do reator em relação a esse parâmetro.

Em relação ao soro, todos os ensaios atingiram ótimas eficiências de remoção, sendo a eficiência mínima atingida no Ensaio 9 (97%) e a máxima, nos Ensaio 7 e 8 (98,9%). Com relação à glicerina, resultados um pouco inferiores foram obtidos, mas ainda bons: a eficiência mínima foi atingida no Ensaio 8 (85%) e a máxima, no Ensaio 7 (97%), essa diferença entre o soro e a glicerina se deve a facilidade de degradação dos carboidratos presentes no soro.

Figura 5.91. Monitoramento da DQO, dos carboidratos e da glicerina nos Ensaios 6 a 10: ■ – afluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras não filtradas; ● – efluente amostras filtradas.

Figura 5.92. Monitoramento do pH, da AT e dos AVT nos Ensaios 6 a 10: ■ – afluente amostras não filtradas; ○ - efluente amostras não filtradas.

Quanto ao pH, observa-se pela Figura 5.92 um comportamento estável nos ensaios. O afluente apresentou um valor mínimo de 7,2 no Ensaio 6 (100% soro) e um valor máximo de 7,7 para o Ensaio 9 (75% glicerina). O efluente apresentou um valor de mínimo de pH de 4,4 no Ensaio 10 (100% glicerina) e um valor máximo de 4,6 no Ensaio 8 (50% soro), o que representa uma reduzida variação.

Para este trabalho, o pH do efluente por volta de 4,5 foi adequado para a produção de hidrogênio, sendo que a mesma foi elevada e não houve traços de metano em nenhum dos ensaios.

A alcalinidade total do afluente se manteve próxima em todos os ensaios (143-244 mgCaCO₃.L⁻¹), sendo consumida pelo processo (24-89 mgCaCO₃.L⁻¹) (Tabela 5.16), corroborando para o comportamento estável do processo, sendo também observado tal comportamento com relação aos ácidos voláteis totais no afluente (41-147 mgHAc.L⁻¹) e efluente (952-1180 mgHAc.L⁻¹), com exceção do Ensaio 10 que atingiu apenas 638 mgHAc.L⁻¹, comportamento coerente com a hipótese de que a glicerina contém traços de álcalis derivados do processo de produção de biodiesel.

Analisando a série de sólidos e a quantidade de biomassa presente no reator em cada ensaio (Tabela 5.15) nota-se que não houve perda de sólidos significativa em nenhuma das condições estudadas, principalmente quando se trata de sólidos voláteis totais e sólidos totais (os sólidos do afluente são maiores do que os sólidos do efluente), ou seja, o sistema não foi submetido a nenhuma condição crítica o suficiente para que houvesse o desprendimento da biomassa do suporte inerte.

Observando a quantidade de biomassa dentro do reator (M_{SVT}), é possível dizer que não há uma correlação direta entre essa quantidade e a produtividade de biogás atingida. Mas mais importante do que esse parâmetro é notar que, para obter um bom funcionamento do sistema de produção de hidrogênio, é necessário controlar a massa específica do reator com lavagens periódicas, o que representa um grande empecilho em um possível aumento de escala, pois seria necessário um sistema de recirculação de água em regime altamente turbulento para promover a remoção dessa quantidade de biomassa (é possível observar que pelo menos 59,7% da biomassa foi removida nessas lavagens).

Tabela 5.15. Comparação entre os valores médios da série de sólidos entre os Ensaios da Fase II.

Parâmetro	6		7		8		9		10	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
M_{SVT} (g)	18,5		10,5		19,1		5,3		7,5	
Biomassa removida por lavagem (g)	---		8,5		13,9		4,7		4,4	
Biomassa removida por lavagem (%)	---		80,1		72,8		88,7		59,7	
ST (mg.L ⁻¹)	4309	2659	3232	1786	2473	1910	2114	1660	1131	1243
SVT (mg.L ⁻¹)	3855	2150	2688	1295	1880	1360	1477	1054	608	746
SST (mg.L ⁻¹)	84	152	62	98	41	90	24	77	21	29
SSV (mg.L ⁻¹)	84	151	56	91	37	87	18	66	20	27

O desempenho do reator quanto à produção de biogás é mostrado na Figura 5.93 e na Tabela 5.16, as quais indicam um comportamento estável em todos os ensaios, obtendo-se valores de produtividade de 51,9-101,8 molH₂.m⁻³.d⁻¹ com composição de hidrogênio entre 46,7-75,9%, cujo valor máximo foi obtido no Ensaio 10 (100% glicerina, 1339 mLbiogás.ciclo⁻¹, 101,8 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e 75,9% de hidrogênio). Foi um resultado surpreendente alcançar a maior produtividade em um ensaio que contém apenas glicerina, pois este é um substrato de difícil degradação; isso se deve ao uso da glicerina bidestilada que tem um comportamento semelhante ao do glicerol puro. No entanto, como o objetivo do trabalho é utilizar a codigestão, nos ensaios daqui por diante foi utilizada a razão de 75% soro e 25% glicerina que obteve os seguintes resultados: 1360 mLbiogás.ciclo⁻¹, 91,3 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e 66,4% de hidrogênio; o que representa a melhor condição de codigestão e um aumento de 73,2% de produtividade em relação ao ensaio com 100% soro. Logo, a codigestão se provou eficaz em melhorar a monodigestão do soro, provavelmente devido à capacidade tamponante da glicerina.

Figura 5.93. Produção volumétrica por ciclo de Biogás (◇) e Hidrogênio (○).

Analisando os rendimentos em relação ao substrato aplicado (Tabela 5.16), o Ensaio 1 foi o que obteve o melhor parâmetro com $1,8 \text{ molH}_2.\text{molSubstrato}^{-1}$, sendo que o rendimento máximo teórico da lactose é de $4,0 \text{ molH}_2.\text{molLactose}^{-1}$. Nota-se também uma diminuição do rendimento conforme se adiciona glicerina ao afluente, pois o rendimento máximo teórico da glicerina ($3,0 \text{ molH}_2.\text{molGlicerina}^{-1}$) é menor do que o do soro, situação praticamente igual a encontrada na Fase I.

Em relação aos compostos intermediários mostrados na Tabela 5.16, houve variada produção de ácidos e álcoois ao longo dos Ensaios. Vale destacar que para o reator acidogênico foram encontradas quantidades significativas de Etanol, Ácido Valérico e Ácido Capróico na maior parte dos Ensaios, o que não aconteceu no reator metanogênico.

Tabela 5.16. Estabilidade e desempenho nas variáveis monitoradas nos ensaios de 6 a 10.

Parâmetro		6	7	8	9	10
$\varepsilon_{MO,F}$	(%)	$27 \pm 8^{(12)}$	$27 \pm 3^{(11)}$	$24 \pm 4^{(12)}$	$19 \pm 4^{(11)}$	$16 \pm 5^{(10)}$
$\varepsilon_{C,F}$	(%)	$98 \pm 2^{(8)}$	$98,9 \pm 0,4^{(8)}$	$98,9 \pm 0,3^{(12)}$	$97 \pm 4^{(10)}$	-
$\varepsilon_{G,F}$	(%)	-	$97 \pm 4^{(8)}$	$85 \pm 14^{(12)}$	$87 \pm 8^{(10)}$	$89 \pm 7^{(10)}$
M_{SVT}	(g)	18,5	10,5	19,1	5,3	7,5
COAV	(kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	16,1	17,2	17,7	17,1	17,7
CORV	(kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	4,4	4,6	4,3	3,2	2,8
Afluente	pH (u)	$7,2 \pm 0,1^{(12)}$	$7,39 \pm 0,07^{(11)}$	$7,56 \pm 0,08^{(12)}$	$7,7 \pm 0,1^{(10)}$	$7,6 \pm 0,1^{(10)}$
	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	$242 \pm 30^{(12)}$	$242 \pm 18^{(11)}$	$245 \pm 17^{(12)}$	$224 \pm 19^{(10)}$	$143 \pm 14^{(10)}$
	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	$147 \pm 9^{(12)}$	$128 \pm 12^{(11)}$	$98 \pm 11^{(12)}$	$75 \pm 8^{(10)}$	$41 \pm 4^{(10)}$
Efluente	pH (u)	$4,5 \pm 0,3^{(11)}$	$4,42 \pm 0,09^{(11)}$	$4,55 \pm 0,09^{(12)}$	$4,5 \pm 0,2^{(11)}$	$4,4 \pm 0,3^{(11)}$
	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	$75 \pm 84^{(11)}$	$50 \pm 33^{(11)}$	$89 \pm 25^{(12)}$	$69 \pm 40^{(11)}$	$24 \pm 36^{(11)}$
	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	$1180 \pm 357^{(11)}$	$1006 \pm 102^{(11)}$	$952 \pm 157^{(12)}$	$1025 \pm 363^{(11)}$	$638 \pm 205^{(11)}$
Compostos Intermediários (molar)	Etanol (%)	17,3	18,9	24,4	34,9	20,6
	Butanol (%)	0,9	0,7	0,4	1,0	3,2
	Ácido Acético (%)	39,6	20,7	23,8	14,6	11,1
	Ácido Propiônico (%)	3,6	15,5	35,7	11,7	28,4
	Ácido Butírico (%)	33,9	32,6	6,1	28,7	29,5
	Ácido Valérico (%)	2,6	8,7	8,9	5,2	4,7
	Ácido Capróico (%)	2,1	2,9	0,7	3,9	2,4
	Concentração total (mmol.L ⁻¹)	51,9	23,5	32,2	19,3	20,4
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	52,7	91,3	51,9	56,3	101,8
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	9,9	30,7	12,6	40,4	48,8
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	3,3	5,3	2,9	3,3	5,8
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	1,8	1,5	0,5	0,5	0,6
Y _G	(%) H ₂	58,8	66,4	46,7	52,3	75,9
	(%) CO ₂	41,2	33,6	53,3	47,7	24,1

A maior concentração de ácido acético (11,1-39,6%) ocorreu no Ensaio 6, o que teoricamente seria melhor para a produção de hidrogênio, pois uma razão HAc/HBu alta é um bom indicativo de produção de hidrogênio em sistemas acidogênicos (Das e Veziroglu, 2001). No entanto, nos Ensaios 7 e 510 (maiores produção de H₂) ocorreu predominância de ácido butírico (6,1-33,9%), indicando que a adição da glicerina muda a rota metabólica ótima de produção desse biogás, como é mostrado nas Equações 4.51 e 4.53.

Em relação à produção de álcoois, nos Ensaios 8 e 9 houve grande concentração de etanol (17,3-20,6%) coincidindo com menores produtividades de hidrogênio; o que faz sentido considerando que a produção de álcoois consome o substrato e não libera hidrogênio.

A Tabela 5.17 mostra uma comparação dos resultados deste trabalho com resultados da literatura em relação à digestão de soro e glicerina sozinhos, pois não foram encontrados outros trabalhos publicados que estudem a codigestão entre soro e glicerina com foco da produção de biohidrogênio.

Tabela 5.17. Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho na Fase II com resultados publicados na literatura que utilizaram soro ou glicerina para a produção de biohidrogênio.

Substrato	Reator	PrM (molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	RMSA (molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	Referência
Glicerol	PBR	-	1,05	Ito <i>et al.</i> (2005)
Glicerina	PBR	-	1,12	Ito <i>et al.</i> (2005)
Glicerina	CSTR	-	0,05	Termudo <i>et al.</i> (2008)
Glicerol	AnSBBR	100,9	1,19	Lovato <i>et al.</i> (2015)
Glicerina	AnSBBR	9,7	0,10	Lovato <i>et al.</i> (2015)
Glicerina	AnSBBR	101,8	0,60	Este trabalho
Soro	AnSBBR	48,4	1,04	Lima <i>et al.</i> (2015)
Soro	Reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente	44,6	1,10	Perna <i>et al.</i> , (2013)
Soro	Reator anaeróbio de leito fluidizado	128,5	1,27	Rosa <i>et al.</i> (2014)
Soro	Reator tubular de leito fixo	13,9	0,50	Fernández <i>et al.</i> (2014)
Soro	AnSBBR	52,7	1,81	Este trabalho
Soro + Glicerina	AnSBBR	91,3	1,52	Este trabalho

É possível observar que tanto a produtividade molar quanto o rendimento molar neste trabalho foram muito bons quando comparados aos outros artigos, sendo que o rendimento

encontrado na condição de codigestão foi superior ao de todos os trabalhos utilizados na comparação. Vale destacar ainda a estabilidade atingida pelo AnSBBR e a qualidade do biogás produzido, com altas concentrações de hidrogênio e sem traços de metano.

5.2.7 Modelagem Cinética para os Ensaio de 6 a 10.

A Figura 5.94 mostra os valores obtidos experimentalmente (marcadores) e os valores obtidos pelo modelo cinético ajustado (linhas), ambos ao longo do ciclo, para as principais variáveis monitoradas e que estão relacionadas com o entendimento do metabolismo acidogênico na condição de substrato puro (soro ou glicerina) e na condição de codigestão (soro e glicerina em proporções diferentes).

Analizando essas figuras é possível notar que o modelo foi eficiente em prever os dados experimentais em relação à concentração de substrato, ácidos acético, propiônico, butírico, valérico e hidrogênio, validando a interpretação do comportamento dos parâmetros cinéticos nas diferentes condições experimentais implementadas.

Analizando, primeiramente, a influência da adição de glicerina nas rotas metabólicas, nota-se que a produção de hidrogênio no Ensaio 6 ($k_{1HAc} = 705,3 \text{ h}^{-1}$, $k_{1H} = 12,6 \text{ h}^{-1}$, $k_{3HBu} = 157,6 \text{ h}^{-1}$, $k_{3H} = 10,6 \text{ h}^{-1}$) vem predominante da conversão de substrato em ácido acético (Equação 1) como é recomendado por Das and Veziroglu (2001). No entanto, assim que 25% de glicerina são adicionados ao meio, observa-se que a produção de hidrogênio pela conversão de substrato em ácido acético e em ácido butírico fica aproximadamente equivalente e essa tendência se mantém ao longo dos Ensaios 7, 8 e 9 ($k_{1HAc} = 0,2\text{-}2,4 \text{ h}^{-1}$, $k_{1H} = 0,1\text{-}0,8 \text{ h}^{-1}$, $k_{3HBu} = 0,0\text{-}0,2 \text{ h}^{-1}$, $k_{3H} = 0,2\text{-}0,8 \text{ h}^{-1}$); como foi notado nos dados obtidos experimentalmente. É possível notar também que não há grande relevância no hidrogênio produzido a partir do ácido valérico ($k_{4H} = 0,0\text{-}0,1 \text{ h}^{-1}$), como era esperado, pois a concentração de ácido valérico foi de, no máximo, 8,9%.

Verificando agora as reações prejudiciais a produção de hidrogênio (Equações 4.52 e 4.55), é possível inferir que a adição de glicerina diminui a influência tanto da produção de ácido propiônico quanto da produção de etanol (Ensaio 6: $k_{2HPr} = 23,2 \text{ h}^{-1}$ e $k_{5ETOH} = 71,0 \text{ h}^{-1}$; Ensaios 7 a 9: $k_{2HPr} = 0,0\text{-}1,9 \text{ h}^{-1}$ e $k_{5ETOH} = 0,1\text{-}0,6 \text{ h}^{-1}$), o que é corroborado pelos dados experimentais, pois a adição de glicerina melhorou a produtividade de hidrogênio em relação ao ensaio com monodigestão do soro.

A acetogênese (Equações 4.56, 4.57 e 4.58) tem um papel muito menor na produção de hidrogênio quando comparada com a acidogênese, o que está de acordo com a teoria de digestão anaeróbia, como é possível ver pelos parâmetros k_{6H} , k_{7H} , k_{8H} de todos os ensaios.

Entretanto, é possível notar que a adição de glicerina deixa a acetogênese ligeiramente menos acentuada (enquanto os parâmetros k_{7H} e k_{8H} são nulos para os Ensaios 8, 9 e 10, os mesmos têm valores baixos para os Ensaios 6 e 7).

A respeito da metanogênese, a mesma foi completamente inibida em todos os ensaios, daí são justificados os valores de k_{9HAc} , k_{9M} , k_{10H} , k_{10M} iguais a 0 h^{-1} em todas as condições.

Finalmente, em relação ao consumo de substrato por microrganismos do gênero *Megasphaera*, é possível observar que ele é aumentado nos Ensaio 6 e 9 ($k_{11HAc} = 15,6$ e $24,8 \text{ h}^{-1}$) (Hino *et al.*, 1991).

Tabela 5.18. Parâmetros do modelo cinético para a Fase II.

Fase	Parâmetro	6	7	8	9	10
<i>Hidrólise e Acidogênese (positivo para produção H_2)</i>	$k'_{1S} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	68,7	1,7	3,0	0,7	2,0
	$k_{1HAc} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	705,3	0,2	2,2	2,4	0,7
	$k_{1H} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	12,6	0,7	0,8	0,1	0,6
	$k_{3HBU} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	157,6	0,0	0,1	0,2	0,0
	$k_{3H} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	10,6	0,7	0,8	0,2	0,6
	$k_{4HVa} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,2	0,1	0,3	0,0	0,1
	$k_{4H} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
<i>Hidrólise e Acidogênese (negativo para produção H_2)</i>	$k_{2HPr} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	23,2	0,4	1,9	0,3	0,0
	$k_{2H} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
	$k_{5ETOH} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	71,0	0,3	0,6	0,2	0,1
<i>Acetogênese (positivo para produção de H_2)</i>	$k_{6HPr} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,1	3,3	2,4	4,9	2,9
	$k_{6HAc} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	137,7	2,0	2,6	26,8	0,4
	$k_{6H} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	$k_{7HPr} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0	1,6	14,8	1,7	3,1
	$k_{7HBU} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,1	0,0	0,0	1,1	1,0
	$k_{7H} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0
	$k_{8HBU} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0	0,6	0,1	6,5	5,0
	$k_{8HVa} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	$k_{8H} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Metanogênese (negativo para produção de H_2)</i>	$k_{9HAc} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	$k_{9M} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	$k_{10H} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	$k_{10M} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Crescimento celular</i>	$k_{11HAc} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	15,6	1,4	4,0	24,8	1,5

Figura 5.94. Perfis de substrato ($\blacksquare$), efluente filtrado ($\circ$), ácido acético ($\bullet$), ácido propiônico ($\blacktriangle$), ácido butírico ($\bullet$), etanol ($\blacktriangle$), ácido valérico ($\bullet$) e hidrogênio ($\diamond$) (valores experimentais e calculados pelo modelo).

5.3 FASE III – PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO AFLUENTE

A Fase III compreendeu os Ensaios 11 e 12 e teve como objetivo encontrar a melhor concentração do afluente utilizando a melhor razão de mistura entre glicerina e soro que foi encontrada na Fase II (75% soro e 25% glicerina). Ambos os ensaios foram operados com tempo de ciclo de 3 h em modo batelada alimentada. O Ensaio 11 teve concentração do afluente reduzida para 3000 mgDQO.L⁻¹ e o Ensaio 12, aumentada para 7000 mgDQO.L⁻¹.

5.3.1 Ensaio 11 (75% Soro e 25% Glicerina - 3000 mgDQO.L⁻¹ – 3h – BA)

O Ensaio 11 foi feito com concentração do afluente de 3000 mgDQO.L⁻¹ (75% de soro e 25% de glicerina), tempo de ciclo de 3h e tempo de alimentação de 1,5 h.

O valor real da COAV foi de 10,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 3,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, novamente, o sistema apresentou uma baixa remoção de matéria orgânica. O afluente teve, em média, 1731 mgCarboidratos.L⁻¹ (COAV foi de 5,9 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 5,8 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹) e 609 mgGlicerina.L⁻¹ (COAV foi de 2,1 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 2,0 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹), de acordo com a Tabela 5.19.

O monitoramento diário apresentou um baixo consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluente não filtrada de 2989 mgDQO.L⁻¹, efluente não filtrada 2250 mgDQO.L⁻¹ e de efluente filtrada de 2110 mgDQO.L⁻¹, o que representa uma remoção média para amostras não filtradas de 25% e para amostras filtradas de 29% (Figura 5.95) – valores próximos aos obtidos nos ensaios da Fase II.

Em relação ao monitoramento diário de carboidratos, o mesmo novamente apresentou um ótimo consumo, com média de concentração afluente não filtrada de 1731 mgCarboidratos.L⁻¹, efluente não filtrado 22 mgCarboidratos.L⁻¹ e de efluente filtrado 15 mgCarboidratos.L⁻¹, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 98,7% e para amostras filtradas de 99,1% (Figura 5.96).

O monitoramento diário de glicerina apresentou média de concentração afluente não filtrada de 609 mgGlicerina.L⁻¹, efluente não filtrado 23 mgGlicerina.L⁻¹ e de efluente filtrado de 21 mgGlicerina.L⁻¹, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 96 e filtradas de 97% (Figura 5.97).

Tabela 5.19. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 11.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	2989	± 144 (12)	2250	± 187 (11)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	_____		2110	± 142 (11)
ε _{MOT}	(%)	_____		25	± 5 (11)
ε _{MOF}	(%)	_____		29	± 4 (11)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	1731	± 167 (12)	22	± 3 (9)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	_____		15	± 5 (9)
ε _{CT}	(%)	_____		98,7	± 0,2 (9)
ε _{CF}	(%)	_____		99,1	± 0,3 (9)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	609	± 24 (12)	23	± 36 (9)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	_____		21	± 35 (9)
ε _{GT}	(%)	_____		96	± 6 (9)
ε _{GF}	(%)	_____		97	± 6 (9)
pH	(u)	7,5	± 0,1 (10)	4,6	± 0,1 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	70	± 3 (10)	778	± 120 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	205	± 15 (10)	78	± 29 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	147	± 12 (10)	0	± 0 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	58	± 3 (10)	78	± 29 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	155	± 15 (10)	0	± 0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	2151	± 218 (4)	1402	± 154 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	1735	± 155 (4)	998	± 118 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	37	± 21 (4)	339	± 581 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	42	± 12 (4)	343	± 549 (4)
M _{SVT}	(g)	_____		8,0	
C _X	(g.L ⁻¹)	_____		2,3	
C _{X'}	(g.gsuporte ⁻¹)	_____		0,005	
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	_____		1076	± 115 (11)
V _{H2}	(mL.ciclo ⁻¹)	_____		677	± 80 (11)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	10,1		_____	
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		3,0	
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,9		_____	
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		5,8	
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,1		_____	
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		2,0	
COAE _{MOT}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	8,0		_____	
CORE _{MOF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		4,4	
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	8,0		_____	
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		2,5	
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	8,0		_____	
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		0,9	
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	_____		0,2	
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	_____		69,6	
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		30,1	
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	6,9		_____	
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	1,9		_____	
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	_____		2,1	
V _A	(L)	1,47	± 0,04 (10)	_____	

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.95. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 11: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.96. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 11: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.97. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 11: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas

A média do pH afluente foi de 7,5 e do efluente de 4,6. A alcalinidade total no afluente teve média de 205 mgCaCO₃.L⁻¹ sendo que a mesma foi consumida até uma média de

78 mgCaCO₃.L⁻¹. A média de AVT no afluente foi de 70 mgHAc.L⁻¹ e a média de AVT no efluente de 778 mgHAc.L⁻¹, o que representa uma concentração menor de AVT em relação ao Ensaio 7, ou seja, a mesma é influenciada pela concentração do afluente.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.98, com média de 1076 mL de biogás e 677 mL de hidrogênio, sendo que a porcentagem média de hidrogênio foi igual a 63%. Este ensaio obteve qualidade e quantidade de biogás piores do que as obtidas no Ensaio 7, o que demonstra que a limitação de substrato influenciou diretamente (e negativamente) na produção de biogás. A produtividade molar de hidrogênio foi igual a 69,6 molH₂.m⁻³.d⁻¹ contra 91,3 molH₂.m⁻³.d⁻¹ do Ensaio 7, uma redução de quase 24%.

Figura 5.98. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H₂}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 11: ◇ – Biogás; ♦ – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

A Figura 5.99 apresenta o perfil de DQO, de Carboidratos e de Glicerina, nota-se que há uma baixa variação na medida de DQO durante o ciclo, enquanto os perfis de carboidrato e de glicerina mostram variações maiores. Nestes últimos dois, é possível observar um ponto de máxima concentração em 1,5 h (que representa o final da alimentação do afluente) e o consumo desses dois substratos até o final do ciclo.

A Figura 5.100 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,5, bem como os ácidos voláteis totais por volta de 959 mgHAc.L⁻¹. A alcalinidade fornecida pelo afluente não chega a ser totalmente consumida pelo processo. No geral, perfis bem próximos aos encontrados no Ensaio 7.

Figura 5.99. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 11.

Figura 5.100. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 11.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.101. Neste ensaio, é possível verificar que há a predominância de ácido acético e de etanol, mas com o ponto de mínima concentração que acontece em 1,5 h, assim como no Ensaio 7.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.102 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.103. Houve baixa variação no volume de gás recolhido diariamente e o mesmo manteve-se estável ao longo do tempo; ao final do perfil, tinha-se 40% de CO₂ e 60% de H₂.

Figura 5.101. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 11: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ - ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ - ácido isobutírico; $\bullet$ - ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ - ácido valérico; $\blacktriangle$ - ácido capríco.

Figura 5.102. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 11.

Figura 5.103. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 11: $\circ$ - H_2 ; $\bullet$ - CH_4 ; Δ - CO_2 .

5.3.2 Ensaio 12 (75% Soro e 25% Glicerina - 7000 mgDQO.L⁻¹ – 3h – BA)

O Ensaio 12 foi feito com concentração do afluente de 7000 mgDQO.L⁻¹ (75% de soro e 25% de glicerina), tempo de ciclo de 3 h e tempo de alimentação de 2h. A Tabela 5.20 mostra os parâmetros médios monitorados neste ensaio. O valor real da COAV foi de 23,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 4,7 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, como era esperado. O afluente teve, em média, 4485 mgCarboidratos.L⁻¹ (COAV foi de 15,4 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 15,2 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹) e 1480 mgGlicerina.L⁻¹ (COAV foi de 5,1 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 4,9 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹).

O monitoramento diário apresentou um baixo consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluente não filtrada de 6955 mgDQO.L⁻¹, efluente não filtrada 5774 mgDQO.L⁻¹ e de efluente filtrada de 5586 mgDQO.L⁻¹, o que representa uma remoção média para amostras não filtradas de 16% e para amostras filtradas de 19% (Figura 5.104) – valores ainda mais baixos do que os encontrados até agora.

O monitoramento diário de carboidratos apresentou um excelente consumo, com média de concentração afluente não filtrada de 4485 mgCarboidratos.L⁻¹, efluente não filtrado 101 mgCarboidratos.L⁻¹ e de efluente filtrado 68 mgCarboidratos.L⁻¹, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 98% e para amostras filtradas de 98% (Figura 5.105).

Em relação ao monitoramento da glicerina, a média de concentração afluente não filtrada foi de 1480 mgGlicerina.L⁻¹, efluente não filtrado 46 mgGlicerina.L⁻¹ e de efluente filtrado de 45 mgGlicerina.L⁻¹, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas e filtradas de 97% (Figura 5.106).

A média do pH afluente foi de 7,7 e do efluente de 4,3. A alcalinidade total no afluente teve média de 522 mgCaCO₃.L⁻¹ sendo que a mesma foi consumida até uma média de 126 mgCaCO₃.L⁻¹. A média de AVT no afluente foi de 137 mgHAc.L⁻¹ e a média de AVT no efluente de 1461 mgHAc.L⁻¹. Neste ensaio, houve grande dificuldade em controlar o pH do efluente: o pH inicial era de 4,2 e houve uma queda contínua até 3,8 mesmo aumentando o bicarbonato de sódio que era adicionado ao meio, sendo observado que na faixa de pH entre 3,8 e 4,3 houve uma significativa redução na produção de hidrogênio. Assim que o pH do efluente retornou a 4,5 (pelo aumento da suplementação de bicarbonato no afluente para 1.4 gNaHCO₃.gCOD⁻¹), a produção de hidrogênio aumentou e atingiu o maior valor dentre todos os ensaios (129 molH₂.m⁻³.d⁻¹), como se vê na Figura 5.107.

Tabela 5.20. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 12.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	6955	± 249 (11)	5774	± 332 (11)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	_____		5586	± 383 (11)
ε _{MOT}	(%)	_____		16	± 4 (11)
ε _{MOF}	(%)	_____		19	± 6 (11)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	4485	± 182 (11)	101	± 96 (5)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	_____		68	± 87 (5)
ε _{CT}	(%)	_____		98	± 2 (5)
ε _{CF}	(%)	_____		98	± 2 (5)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	1480	± 75 (11)	46	± 58 (5)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	_____		45	± 58 (5)
ε _{GT}	(%)	_____		97	± 4 (5)
ε _{GF}	(%)	_____		97	± 4 (5)
pH	(u)	7,7	± 0,2 (11)	4,3	± 0,4 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	137	± 16 (11)	1461	± 561 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	522	± 200 (11)	196	± 283 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	370	± 155 (11)	0	± 0 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	152	± 45 (11)	196	± 283 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	424	± 196 (11)	0	± 0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	5086	± 354 (4)	3879	± 736 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	3977	± 252 (4)	2854	± 864 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	62	± 15 (4)	91	± 57 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	44	± 17 (4)	82	± 57 (4)
M _{SVT}	(g)	_____		18,4	
C _X	(g.L ⁻¹)	_____		5,3	
C _{X'}	(g.gsuporte ⁻¹)	_____		0,012	
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	_____		2034	± 146 (5)
V _{H2}	(mL.ciclo ⁻¹)	_____		1267	± 77 (5)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	23,9		_____	
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		4,7	
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	15,4		_____	
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		15,2	
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,1		_____	
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		4,9	
COAE _{MOT}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	15,3		_____	
CORE _{MOF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		5,5	
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	15,3		_____	
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		3,5	
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	15,3		_____	
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		1,2	
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	_____		0,5	
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	_____		129,0	
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		29,5	
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	5,4		_____	
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	1,4		_____	
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	_____		1,5	
V _A	(L)	1,51	± 0,03 (11)	_____	

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.104. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 12: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.105. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 12: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.106. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 12: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas

Figura 5.107. Medidas de pH no afluente e efluente no Ensaio 12: ● - Efluente; ○ – Afluente.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.108, com média de 2034 mL de biogás e 1267 mL de hidrogênio depois que o pH foi estabilizado acima de 4,5, sendo que a porcentagem média de hidrogênio foi igual a 62%. Assim que o pH foi estabilizado acima de 4,5, este ensaio representa a maior quantidade de biogás atingida pelo sistema, sendo sua produtividade igual a $129,0 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

Figura 5.108. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 12: ◇ – Biogás; ♦ – Metano; ○ – Hidrogênio; △ – Dióxido de Carbono

A Figura 5.109 apresenta o perfil de DQO, de Carboidratos e de Glicerina, onde é possível observar o mesmo comportamento observado no Ensaio 11.

A Figura 5.110 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,3, bem como os ácidos voláteis totais por volta de $1642 \text{ mgHAc} \cdot \text{L}^{-1}$. A alcalinidade fornecida pelo afluente não chega a ser totalmente consumida pelo processo, assim como no Ensaio 11.

Figura 5.109. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 12.

Figura 5.110. Valores de pH, alcalinidade total(AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 12.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.111. Neste ensaio, é possível verificar que há a predominância de ácido acético e de etanol, com o ponto de mínima concentração que acontece em 1,5 h, assim como nos Ensaios 7 e 11.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.112 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.113. Houve uma variação muito baixa no volume de gás recolhido diariamente depois da estabilização do pH; ao final do perfil, tinha-se 39% de CO₂ e 61% de H₂.

Figura 5.111. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 12: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ - ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ - ácido isobutírico; $\bullet$ - ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ - ácido valérico; $\blacktriangle$ - ácido capríco.

Figura 5.112. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 12.

Figura 5.113. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 12: $\circ$ - H₂; $\bullet$ - CH₄; Δ - CO₂.

5.3.3 Análise comparativa entre os Ensaios 11 e 12 (Fase III)

Nesta seção, a influência da variação da concentração do afluente será analisada tendo como comparação o Ensaio 7 que foi a melhor condição de codigestão (5000 mgDQO.L⁻¹ e AVOL 17,2 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ – 75% soro): o Ensaio 11 teve a concentração do afluente reduzida para 3000 mgDQO.L⁻¹ (AVOL 10,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹) e o Ensaio 12 teve a concentração do afluente aumentada para 7000 mgDQO.L⁻¹ (AVOL 23,9 kgDQO.m⁻³.d⁻¹).

Os parâmetros comparados serão a matéria orgânica, carboidratos, glicerina (englobando carga aplicada e removida), pH, alcalinidade e ácidos (AVT e AVI), sólidos e, por último, parâmetros relativos a produção de biohidrogênio, de acordo com a Tabela 5.21.

Analizando as eficiências de remoção de matéria orgânica (29-19%), de remoção de carboidratos (98-99,1%) e de glicerina (97%) dos ensaios, é possível notar que a diminuição da concentração do afluente aumenta ligeiramente a remoção de matéria orgânica e substratos, de acordo com a Figura 5.114.

Em relação ao pH, nota-se que o efluente fica mais ácido conforme aumenta-se a carga orgânica. Os Ensaios 11 e 7 não apresentaram interferência (pH médio de 4,6 e 4,4, respectivamente), mas o Ensaio 12 apresentou pH inicial do efluente de 4,2 com queda contínua até 3,8 mesmo aumentando o bicarbonato de sódio que era adicionado ao meio (Figura 5.115), sendo observado que na faixa de pH entre 3,8 e 4,3 houve uma significativa redução na produção de hidrogênio, como nota-se na Figura 5.116. A influência do pH na produção de hidrogênio é bastante controversa na literatura, sendo que Lay *et al.* (1999) destacam que um pH muito abaixo de 4,5 é desfavorável para a produção de hidrogênio, pela possível redução da atividade da hidrogenase e de outras enzimas, com consequente alteração das rotas metabólicas envolvidas no processo. Tal fato pode justificar o que foi verificado neste estudo, pois assim que o pH do efluente retornou a 4,5 (pelo aumento da suplementação de bicarbonato no afluente para 1.4 gNaHCO₃.gCOD⁻¹), a produção de hidrogênio aumentou e atingiu o maior valor dentre todos as condições (129 molH₂.m⁻³.d⁻¹).

Observando a biomassa no reator, nota-se que há um aumento concomitante com o aumento da concentração do afluente, assim com a série de sólidos. Novamente, destaca-se que as lavagens periódicas realizadas no reator ao longo de cada ensaio se mostraram necessárias para o bom funcionamento do sistema (por volta de 76% da biomassa era removida em cada lavagem), de acordo com a Tabela 5.22.

Tabela 5.21. Estabilidade e desempenho nas variáveis monitoradas nos Ensaios 11, 7 e 12.

Parâmetro		11	7	12
Soro:Glicerina	(%)	75:25	75:25	75:25
$\epsilon_{MO,F}$	(%)	$29 \pm 4^{(11)}$	$27 \pm 3^{(11)}$	$19 \pm 6^{(11)}$
$\epsilon_{C,F}$	(%)	$99,1 \pm 0,3^{(9)}$	$98,4 \pm 0,4^{(11)}$	$98 \pm 2^{(11)}$
$\epsilon_{G,F}$	(%)	$97 \pm 6^{(9)}$	$97 \pm 4^{(11)}$	$97 \pm 4^{(11)}$
M_{SVT}	(g)	8,0	10,5	18,4
COAV	(kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	10,1	17,2	23,9
CORV	(kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	3,0	4,6	4,7
Afluente	pH (u)	$7,5 \pm 0,1^{(11)}$	$7,4 \pm 0,1^{(11)}$	$7,7 \pm 0,2^{(11)}$
	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	$205 \pm 15^{(11)}$	$242 \pm 18^{(11)}$	$522 \pm 200^{(11)}$
	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	$70 \pm 3^{(11)}$	$128 \pm 12^{(11)}$	$137 \pm 16^{(11)}$
Efluente	pH (u)	$4,6 \pm 0,1^{(11)}$	$4,4 \pm 0,1^{(11)}$	$4,3 \pm 0,4^{(11)}$
	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	$78 \pm 29^{(11)}$	$50 \pm 33^{(11)}$	$196 \pm 283^{(11)}$
	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	$778 \pm 120^{(11)}$	$1006 \pm 102^{(11)}$	$1461 \pm 561^{(11)}$
Compostos intermediários (molar)	Etanol (%)	26,3	18,9	38,3
	Butanol (%)	0,9	0,7	0,3
	Ácido Acético (%)	27,1	20,7	30,1
	Ácido Propiônico (%)	22,0	15,5	13,2
	Ácido Butírico (%)	14,7	32,6	10,7
	Ácido Valérico (%)	7,5	8,7	6,8
	Ácido Capróico (%)	1,4	2,9	0,7
	Concentração total (mmol.L ⁻¹)	14,7	23,5	42,6
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	69,6	91,3	129,0
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	30,1	30,7	29,5
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	6,9	5,3	5,4
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	1,9	1,5	1,4
Y _G	(%) H ₂	62,9	66,4	62,3
	(%) CO ₂	37,1	33,6	37,7

Tabela 5.22. Comparação entre os valores médios da série de sólidos entre os Ensaios 11, 7 e 12.

Parâmetro		11		7		12	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
M_{SVT}	(g)	8,0		10,5		18,4	
Biomassa removida por lavagem	(g)	6,0		8,5		14,4	
	(%)	74,9		80,1		74,7	
ST	(mg.L ⁻¹)	2151	1402	3232	1786	5086	3879
SVT	(mg.L ⁻¹)	1735	998	2688	1295	3977	2854
SST	(mg.L ⁻¹)	37	339	62	98	62	91
SSV	(mg.L ⁻¹)	42	343	56	91	44	82

Figura 5.114. Monitoramento da DQO, dos carboidratos e da glicerina nos Ensaios 11, 7 e 12: ■ – afluente amostras não filtradas; ○ - efluente amostras não filtradas; ● – efluente amostras filtradas.

Figura 5.115. Monitoramento do pH, da AT e dos AVT nos Ensaios 11, 7 e 12: ■ – afluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras não filtradas.

O desempenho do reator quanto à produção de biogás foi significativamente melhor no Ensaio 12 (depois que o pH foi estabilizado acima de 4,5) e reduzido no Ensaio 11. O Ensaio 12 produziu 2034 mLbiogás.ciclo⁻¹ com 62,3% de hidrogênio, o que representa 129,0 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e o torna a melhor condição operacional. Realizando uma comparação com os outros ensaios, esta condição obteve uma produtividade 145% maior do que a do Ensaio 6 (100% soro) e 27% maior do que a do Ensaio 10 (100% glicerina). É possível notar, no entanto, que a redução na carga orgânica no Ensaio 11 aumentou o rendimento (1,9 molH₂.molSubstrato⁻¹), mas não atingiu uma produtividade significativa de biogás (69,6 molH₂.m⁻³.d⁻¹), como ilustrado na Figura 5.116.

No geral, nota-se que quanto maior a concentração do afluente, maior a produtividade de biogás, mas deve-se prestar atenção ao controle do pH. Dentro destes ensaios, não foi observada uma carga orgânica máxima para a operação do sistema.

Figura 5.116. Produção volumétrica por ciclo de Biogás (◇) e Hidrogênio (○) nos Ensaios 11, 7 e 12.

Finalmente, analisando os compostos intermediários, nota-se que o Ensaio 12 apresenta predominância de etanol dentre os compostos (38,3%), indicando que é uma condição que pode ser melhorada se a redução da produção de etanol for atingida. Em seguida à produção de etanol, seguem a produção de ácido acético (20,7-30,1%) e de ácido butírico (10,7-32,6%), semelhante ao encontrado nos ensaios da Fase II. A distribuição dos compostos intermediários destes ensaios indica que é difícil deduzir sobre a produção de hidrogênio apenas observando os AVI, pois a melhor condição operacional apresentou predominância de etanol (que é nocivo para a produção de H₂) e a razão HAC/HBu não apresenta linearidade em relação às produtividades encontradas.

5.3.4 Modelagem Cinética para os Ensaios 11 e 12.

A Figura 5.117 mostra os valores obtidos experimentalmente (marcadores) e os valores obtidos pelo modelo cinético ajustado (linhas), ambos ao longo do ciclo, para as principais variáveis monitoradas e que estão relacionadas com o entendimento do metabolismo acidogênico para os Ensaios 11 e 12. A Tabela 5.23 mostra os parâmetros cinéticos ajustados.

Analizando essas figuras é possível notar, novamente, que o modelo foi eficiente em prever os dados experimentais em relação à concentração de substrato, ácidos acético, propiônico, butírico, valérico e hidrogênio, validando a interpretação do comportamento dos parâmetros cinéticos nas diferentes condições experimentais implementadas.

Figura 5.117. Perfis de substrato (■), efluente filtrado (○), ácido acético (●), ácido propiônico (▲), ácido butírico (●), etanol (▲), ácido valérico (●) e hidrogênio (◇) (valores experimentais e calculados pelo modelo).

É possível conferir que o aumento da concentração do afluente equilibra as rotas de produção de H₂. Enquanto o Ensaio 11 produz H₂ preferencialmente pela conversão de substrato em ácido acético e butírico ($k_{1H} = 3,8 \text{ h}^{-1}$, $k_{3H} = 4,4 \text{ h}^{-1}$, $k_{4H} = 0,0 \text{ h}^{-1}$), o Ensaio 12 produz hidrogênio similarmente pela conversão de substrato em ácidos acético, butírico e valérico ($k_{1H} = 1,4 \text{ h}^{-1}$, $k_{3H} = 1,4 \text{ h}^{-1}$, $k_{4H} = 1,4 \text{ h}^{-1}$).

Verificando agora as reações prejudiciais a produção de hidrogênio (Equações 4.52 e 4.55), é possível observar que, a concentração do afluente não tem grande influência nessas rotas ($k_{2HP} = 0,4\text{-}0,9 \text{ h}^{-1}$ e $k_{5ETOH} = 0,3\text{-}1,8 \text{ h}^{-1}$).

Em relação a metanogênese, novamente a mesma foi completamente inibida em todos os ensaios, daí são justificados os valores de $k_{9\text{HAc}}$, $k_{9\text{M}}$, $k_{10\text{H}}$, $k_{10\text{M}}$ iguais a 0 h^{-1} em todas as condições.

Enfim, em relação ao consumo de substrato por microrganismos do gênero *Megasphaera*, é possível observar que ele é aumentado no Ensaio 11 – $3000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ ($k_{11\text{HAc}} = 30,7 \text{ h}^{-1}$), o que pode estar ligado a uma inibição desse microrganismo em concentrações mais altas de substrato.

Tabela 5.23. Parâmetros do modelo cinético para a Fase III.

Fase	Parâmetro	11	7	12
<i>Hidrólise e Acidogênese (positivo para produção H_2)</i>	$k'_{1\text{S}} (\text{h}^{-1})$	7,4	1,7	3,4
	$k_{1\text{HAc}} (\text{h}^{-1})$	0,0	0,2	0,0
	$k_{1\text{H}} (\text{h}^{-1})$	3,8	0,7	1,4
	$k_{3\text{HBu}} (\text{h}^{-1})$	0,0	0,0	0,0
	$k_{3\text{H}} (\text{h}^{-1})$	4,4	0,7	1,4
	$k_{4\text{HVa}} (\text{h}^{-1})$	0,2	0,1	0,1
	$k_{4\text{H}} (\text{h}^{-1})$	0,0	0,1	1,4
<i>Hidrólise e Acidogênese (negativo para produção H_2)</i>	$k_{2\text{HPr}} (\text{h}^{-1})$	0,6	0,4	0,9
	$k_{2\text{H}} (\text{h}^{-1})$	0,1	0,0	0,1
	$k_{5\text{ETOH}} (\text{h}^{-1})$	1,8	0,3	1,8
<i>Acetogênese (positivo para produção de H_2)</i>	$k_{6\text{HPr}} (\text{h}^{-1})$	0,5	3,3	6,0
	$k_{6\text{HAc}} (\text{h}^{-1})$	38,5	2,0	19,7
	$k_{6\text{H}} (\text{h}^{-1})$	0,3	0,0	0,0
	$k_{7\text{HPr}} (\text{h}^{-1})$	0,9	1,6	7,5
	$k_{7\text{HBu}} (\text{h}^{-1})$	0,6	0,0	0,5
	$k_{7\text{H}} (\text{h}^{-1})$	0,0	0,3	0,0
	$k_{8\text{HBu}} (\text{h}^{-1})$	1,5	0,6	1,2
	$k_{8\text{HVa}} (\text{h}^{-1})$	0,0	0,0	0,0
	$k_{8\text{H}} (\text{h}^{-1})$	0,0	0,0	0,0
<i>Metanogênese (negativo para produção de H_2)</i>	$k_{9\text{HAc}} (\text{h}^{-1})$	0,0	0,0	0,0
	$k_{9\text{M}} (\text{h}^{-1})$	0,0	0,0	0,0
	$k_{10\text{H}} (\text{h}^{-1})$	0,0	0,0	0,0
	$k_{10\text{M}} (\text{h}^{-1})$	0,0	0,0	0,0
<i>Crescimento celular</i>	$k_{11\text{HAc}} (\text{h}^{-1})$	30,7	1,4	8,5

5.4 FASE IV – PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CICLO

A Fase IV compreendeu os Ensaios 13, 14 e 15 e teve como objetivo encontrar o melhor tempo de ciclo e tempo de enchimento para o sistema, sendo que todos os ensaios foram conduzidos com a razão ótima de mistura entre soro e glicerina (75:25) – e com a concentração ótima de afluente ($7000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$) encontradas nas Fases II e III.

O Ensaio 13 teve o tempo de ciclo aumentado para 4 h com tempo de alimentação de 2 h, o Ensaio 14 teve o tempo de ciclo reduzido para 2 h com tempo de enchimento de 1 h e o Ensaio 15 trabalhou com 3 h de tempo de ciclo, mas com tempo de enchimento de 10 minutos, caracterizando o modo batelada.

5.4.1 Ensaio 13 (75% Soro e 25% Glicerina - $7000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ – 4 h – BA)

O Ensaio 13 foi feito com concentração do afluente de $7000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ (75% de soro e 25% de glicerina), tempo de ciclo de 4h e tempo de alimentação de 2h. Os parâmetros médios deste ensaio se encontram na Tabela 5.24.

O valor real da COAV foi de $17,9 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $4,5 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, uma baixa remoção de matéria orgânica, como era esperado. O afluente teve, em média, $4201 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ (COAV foi de $10,8 \text{ gCarboidratos.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $10,7 \text{ gCarboidratos.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) e $1440 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$ (COAV foi de $3,7 \text{ gGlicerina.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $3,6 \text{ gGlicerina.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$).

O monitoramento diário apresentou baixo consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluente não filtrada de $6977 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, efluente não filtrada $5402 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e de efluente filtrada de $5225 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, o que representa uma remoção média para amostras não filtradas de 23% e de 25% para as filtradas (Figura 5.118).

Em relação ao monitoramento diário de carboidratos, o mesmo novamente apresentou um bom consumo, com média de concentração afluente não filtrada de $4201 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$, efluente não filtrado $70 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ e de efluente filtrado $45 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 98% e para amostras filtradas de 99% (Figura 5.119).

O monitoramento diário de glicerina apresentou média de concentração afluente não filtrada de $1440 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$, efluente não filtrado $39 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$ e de efluente filtrado de $37 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas e filtradas de 97% (Figura 5.120).

Tabela 5.24. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 13.

Parâmetro		Afluente	Efluente
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	6977 ± 239 (14)	5402 ± 447 (13)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	_____	5225 ± 424 (13)
ε _{MOT}	(%)	_____	23 ± 6 (13)
ε _{MOF}	(%)	_____	25 ± 6 (13)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	4201 ± 268 (14)	70 ± 56 (10)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	_____	45 ± 42 (10)
ε _{CT}	(%)	_____	98 ± 1 (10)
ε _{CF}	(%)	_____	99 ± 1 (10)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	1440 ± 37 (14)	39 ± 37 (10)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	_____	37 ± 37 (10)
ε _{GT}	(%)	_____	97 ± 3 (10)
ε _{GF}	(%)	_____	97 ± 3 (10)
pH	(u)	7,8 ± 0,1 (11)	4,6 ± 0,3 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	169 ± 14 (11)	2123 ± 783 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	612 ± 77 (11)	252 ± 169 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	458 ± 62 (11)	0 ± 0 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	153 ± 25 (11)	252 ± 169 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	492 ± 75 (11)	0 ± 0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	2151 ± 218 (4)	1402 ± 154 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	1735 ± 155 (4)	998 ± 118 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	37 ± 21 (4)	339 ± 581 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	42 ± 12 (4)	343 ± 549 (4)
M _{SVT}	(g)	_____	8,0
C _X	(g.L ⁻¹)	_____	2,3
C _{X'}	(g.gsuporte ⁻¹)	_____	0,005
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	_____	1502 ± 388 (12)
V _{H2}	(mL.ciclo ⁻¹)	_____	811 ± 229 (12)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	17,9	_____
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	4,5
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	10,8	_____
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	10,7
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,7	_____
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	3,6
COAE _{MOT}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	8,0	_____
CORE _{MOF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	7,8
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	8,0	_____
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	4,7
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	8,0	_____
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	1,6
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	_____	0,2
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	_____	62,2
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	27,0
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	3,5	_____
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	1,0	_____
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	_____	1,1
V _A	(L)	1,49 ± 0,08 (12)	_____

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.118. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 13: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.119. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 13: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.120. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 13: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas

A média do pH afluente foi de 7,8 e do efluente de 4,6. A alcalinidade total no afluente teve média de 612 mgCaCO₃.L⁻¹ sendo que a mesma foi consumida até uma média de

252 mgCaCO₃.L⁻¹. A média de AVT no afluente foi de 169 mgHAc.L⁻¹ e a média de AVT no efluente de 2123 mgHAc.L⁻¹.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.121, com média de 1502 mL de biogás e 811 mL de hidrogênio, sendo que a porcentagem média de hidrogênio foi igual a 54%. Este ensaio obteve qualidade e quantidade de biogás ainda piores do que as obtidas no Ensaio 12, o que demonstra que o aumento do tempo de ciclo não foi benéfico para a produção de hidrogênio e ainda acarretou na diminuição da produtividade, que foi de 62,2 molH₂.m⁻³.d⁻¹ – quase 52% pior que os 129,0 molH₂.m⁻³.d⁻¹ do Ensaio 12.

Figura 5.121. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 13: ◇ – Biogás; ♦ – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

A Figura 5.122 apresenta o perfil de DQO, de Carboidratos e de Glicerina, nota-se que há uma baixa variação na medida de DQO durante o ciclo, assim como nos perfis anteriores, enquanto os perfis de carboidrato e de glicerina mostram variações maiores. No perfil de carboidratos, nota-se que a velocidade de consumo de substrato é alta, com ponto de máximo em 0,5 h ao invés de 2,0 h (final da alimentação do afluente). Em relação ao perfil de glicerina, nota-se o típico padrão da batelada alimentada com ponto de máximo de 2,0 h.

A Figura 5.123 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,6, bem como os ácidos voláteis totais por volta de 2545 mgHAc.L⁻¹, como nos perfis anteriores. A alcalinidade fornecida pelo afluente não chega a ser totalmente consumida pelo processo e é gerada no final de ciclo.

Figura 5.122. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 13.

Figura 5.123. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 13.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.124, sendo possível verificar predominância de ácido acético e etanol, com ponto de mínima concentração em 2 h, mesmo padrão dos ensaios da Fase III.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.125 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.126. Nota-se que a produção volumétrica de biogás é maior do que a produção atingida no Ensaio 11, mas, devido ao tempo de ciclo maior, a produtividade é mais baixa, evidenciando a importância de trabalhar-se com parâmetros intrínsecos ao processo. Houve baixa variação no volume de gás recolhido diariamente e o mesmo manteve-se estável ao longo do tempo; ao final do perfil, tinha-se 43% de CO₂ e 57% de H₂.

Figura 5.124. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 13: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ - ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ - ácido isobutírico; $\bullet$ - ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ - ácido valérico; $\blacktriangle$ - ácido capríco.

Figura 5.125. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 13.

Figura 5.126. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 13: $\circ$ - H_2 ; $\bullet$ - CH_4 ; Δ - CO_2 .

5.4.2 Ensaio 14 (75% Soro e 25% Glicerina - 7000 mgDQO.L⁻¹ – 2 h – BA)

O Ensaio 14 foi feito com concentração do afluente de 7000 mgDQO.L⁻¹ (75% de soro e 25% de glicerina), tempo de ciclo de 2h e tempo de alimentação de 1 h. Os parâmetros médios deste ensaio se encontram na Tabela 5.25.

O valor real da COAV foi de 36,4 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 7,6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. O afluente teve, em média, 4258 mgCarboidratos.L⁻¹ (COAV foi de 22,0 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 20,9 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹) e 1440 mgGlicerina.L⁻¹ (COAV foi de 7,5 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 6,5 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹).

O monitoramento diário apresentou o mais baixo consumo de matéria orgânica na forma de DQO até o momento, com média de concentração afluente não filtrada de 7032 mgDQO.L⁻¹, efluente não filtrada 5733 mgDQO.L⁻¹ e de efluente filtrada de 5561 mgDQO.L⁻¹, o que representa uma remoção média para amostras não filtradas de 18% e para amostras filtradas de 21% (Figura 5.127).

Em relação ao monitoramento diário de carboidratos, a média de concentração afluente não filtrada foi de 4258 mgCarboidratos.L⁻¹, efluente não filtrado 306 mgCarboidratos.L⁻¹ e de efluente filtrado 223 mgCarboidratos.L⁻¹, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 93% e para amostras filtradas de 95% (Figura 5.128).

O monitoramento diário de glicerina apresentou média de concentração afluente não filtrada de 1440 mgGlicerina.L⁻¹, efluente não filtrado 196 mgGlicerina.L⁻¹ e de efluente filtrado de 189 mgGlicerina.L⁻¹, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 86% e filtradas de 87% (Figura 5.129).

A média do pH afluente foi de 8,0 e do efluente de 4,7. A alcalinidade total no afluente teve média de 681 mgCaCO₃.L⁻¹ sendo que a mesma foi consumida até uma média de 245 mgCaCO₃.L⁻¹. A média de AVT no afluente foi de 193 mgHAc.L⁻¹ e a média de AVT no efluente de 2228 mgHAc.L⁻¹.

Tabela 5.25. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 14.

Parâmetro		Afluente	Efluente
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	7032 ± 106 (12)	5733 ± 275 (12)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	_____	5561 ± 300 (12)
ε _{MOT}	(%)	_____	18 ± 4 (12)
ε _{MOF}	(%)	_____	21 ± 4 (12)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	4258 ± 235 (12)	306 ± 307 (11)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	_____	223 ± 232 (11)
ε _{CT}	(%)	_____	93 ± 8 (11)
ε _{CF}	(%)	_____	95 ± 6 (11)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	1440 ± 26 (12)	196 ± 180 (11)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	_____	189 ± 170 (11)
ε _{GT}	(%)	_____	86 ± 13 (11)
ε _{GF}	(%)	_____	87 ± 12 (11)
pH	(u)	8,0 ± 0,1 (11)	4,7 ± 0,4 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	193 ± 53 (11)	2228 ± 726 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	681 ± 70 (11)	245 ± 176 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	517 ± 42 (11)	0 ± 0 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	164 ± 30 (11)	245 ± 176 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	544 ± 57 (11)	0 ± 0 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	3008 ± 1640 (4)	2121 ± 692 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	2363 ± 1191 (4)	1439 ± 431 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	48 ± 18 (4)	121 ± 90 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	32 ± 18 (4)	70 ± 18 (4)
M _{SVT}	(g)	_____	26,6
C _X	(g.L ⁻¹)	_____	3,8
C _{X'}	(g.gsuporte ⁻¹)	_____	0,008
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	_____	1053 ± 241 (12)
V _{H2}	(mL.ciclo ⁻¹)	_____	605 ± 220 (12)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	36,4	_____
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	7,6
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	22,0	_____
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	20,9
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,5	_____
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	6,5
COAE _{MOT}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	13,3	_____
CORE _{MOF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	9,6
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	13,3	_____
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	5,8
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	13,3	_____
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	2,0
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	_____	0,3
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	_____	92,1
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____	24,4
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	2,5	_____
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	0,7	_____
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	_____	0,8
V _A	(L)	1,52 ± 0,07 (11)	_____

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.127. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 14: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.128. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 14: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.129. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 14: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.130, com média de 1553 mL de

biogás e 605 mL de hidrogênio, sendo que a porcentagem média de hidrogênio foi igual a 56%. Este ensaio obteve qualidade e quantidade de biogás semelhantes às do Ensaio 13, mas, devido a diminuição do tempo de ciclo, a produtividade atingiu um valor muito superior: $92,1 \text{ molH}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.130. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 14: $\diamond$ – Biogás; $\bullet$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

A Figura 5.131 apresenta o perfil de DQO, de Carboidratos e de Glicerina. Nota-se que há uma baixa variação na medida de DQO durante o ciclo, assim como nos perfis anteriores, enquanto os perfis de carboidrato e de glicerina mostram variações maiores. Tanto no perfil de carboidratos quanto no de glicerina, nota-se o ponto de máximo em 1,0 h (final da alimentação do afluente), típico padrão da batelada alimentada.

A Figura 5.132 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,5. Nota-se um ponto suave de mínima concentração em 1,0 no perfil dos ácidos voláteis, sendo que a média foi de $2355 \text{ mgHAc.L}^{-1}$. A alcalinidade fornecida pelo afluente não chega a ser totalmente consumida pelo processo e termina o perfil em $110 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$.

Figura 5.131. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 14.

Figura 5.132. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 14.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.133, sendo possível verificar predominância de ácido acético e ácido propiônico, com ponto de mínima concentração em 1 h (para o ácido acético).

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.134 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.135. Nota-se que a produção volumétrica de biogás é semelhante a produção atingida no Ensaio 13, mas, devido ao tempo de ciclo menor, a produtividade é mais alta. Houve baixa variação no volume de gás recolhido diariamente e o mesmo manteve-se estável ao longo do tempo; ao final do perfil, tinha-se 42% de CO₂ e 58% de H₂.

Figura 5.133. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 14: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ - ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ - ácido isobutírico; $\bullet$ - ácido butírico; $+$ ácido isovalérico $\bullet$ - ácido valérico; $\blacktriangle$ - ácido capróico.

Figura 5.134. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 14.

Figura 5.135. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 14: $\circ$ - H_2 ; $\bullet$ - CH_4 ; Δ - CO_2 .

5.4.3 Ensaio 15 (75% Soro e 25% Glicerina - 7000 mgDQO.L⁻¹ – 3 h – B)

O Ensaio 15 foi feito com concentração do afluente de 7000 mgDQO.L⁻¹ (75% de soro e 25% de glicerina), tempo de ciclo de 3 h e tempo de alimentação de 10 minutos, o que caracteriza este ensaio como uma batelada e não como uma batelada alimentada como foram os Ensaios de 1 a 14. Os parâmetros médios deste ensaio se encontram na Tabela 5.26.

O valor real da COAV foi de 23,3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 4,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. O afluente teve, em média, 4776 mgCarboidratos.L⁻¹ (COAV foi de 12,0 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 11,4 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹) e 1450 mgGlicerina.L⁻¹ (COAV foi de 3,6 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹ e a CORV atingida foi de 3,5 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹).

O monitoramento diário apresentou um baixo consumo de matéria orgânica na forma de DQO, mas semelhante ao encontrado nos outros ensaios, com média de concentração afluente não filtrada de 6977 mgDQO.L⁻¹, efluente não filtrada 5739 mgDQO.L⁻¹ e de efluente filtrada de 5497 mgDQO.L⁻¹, o que representa uma remoção média para amostras não filtradas de 18% e para amostras filtradas de 21% (Figura 5.136).

Em relação ao monitoramento diário de carboidratos, a média de concentração afluente não filtrada foi de 4776 mgCarboidratos.L⁻¹, efluente não filtrado 279 mgCarboidratos.L⁻¹ e de efluente filtrado 242 mgCarboidratos.L⁻¹, o que representa eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 94% e filtradas de 95% (Figura 5.137).

O monitoramento diário de glicerina apresentou média de concentração afluente não filtrada de 1450 mgGlicerina.L⁻¹, efluente não filtrado 35 mgGlicerina.L⁻¹ e de efluente filtrado de 33 mgGlicerina.L⁻¹, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas e filtradas de 97% (Figura 5.138). As eficiências de remoção tanto de glicerina quanto de carboidratos são inferiores às encontradas no Ensaio 12 (mesmas condições deste ensaio, só que em BA), isso provavelmente se deve a liberação gradual de substrato na batelada alimentada e, por conseguinte, uma melhor assimilação do mesmo pelo consórcio microbiano.

A média do pH afluente foi de 7,9 e do efluente de 4,7. A alcalinidade total no afluente teve média de 688 mgCaCO₃.L⁻¹ sendo que a mesma foi consumida até uma média de 253 mgCaCO₃.L⁻¹. A média de AVT no afluente foi de 187 mgHAc.L⁻¹ e a média de AVT no efluente de 2198 mgHAc.L⁻¹, o que são resultados equivalentes aos encontrados nos ensaios em batelada alimentada.

Tabela 5.26. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 15.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	6977 ± 156	(12)	5739 ± 222	(12)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	—		5497 ± 253	(12)
ε _{MOT}	(%)	—		18 ± 3	(12)
ε _{MOF}	(%)	—		21 ± 4	(12)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	4776 ± 419	(12)	279 ± 412	(10)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	—		342 ± 380	(10)
ε _{CT}	(%)	—		94 ± 8	(10)
ε _{CF}	(%)	—		95 ± 7	(10)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	1450 ± 65	(12)	35 ± 48	(10)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	—		33 ± 48	(10)
ε _{GT}	(%)	—		97 ± 3	(10)
ε _{GF}	(%)	—		97 ± 3	(10)
pH	(u)	7,9 ± 0,1	(10)	4,7 ± 0,2	(10)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	187 ± 61	(10)	2198 ± 708	(10)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	688 ± 71	(10)	253 ± 103	(10)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	508 ± 58	(10)	0 ± 0	(10)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	180 ± 15	(10)	253 ± 103	(10)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	555 ± 85	(10)	0 ± 0	(10)
ST	(mg.L ⁻¹)	5258 ± 155	(5)	3344 ± 142	(5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	4162 ± 72	(5)	2240 ± 151	(5)
SST	(mg.L ⁻¹)	89 ± 39	(5)	136 ± 101	(5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	62 ± 28	(5)	115 ± 83	(5)
M _{SVT}	(g)	—		12,3	
C _X	(g.L ⁻¹)	—		3,6	
C _{X'}	(g.gsuporte ⁻¹)	—		0,008	
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	—		948 ± 352	(11)
V _{H2}	(mL.ciclo ⁻¹)	—		606 ± 291	(11)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	23,3		—	
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		4,9	
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	12,0		—	
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		11,4	
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,6		—	
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	—		3,5	
COAE _{MOT}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	12,3		—	
CORE _{MOF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		6,5	
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	12,3		—	
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		3,4	
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	12,3		—	
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		1,0	
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	—		216,2	
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	—		63,0	
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	—		17,6	
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	2,7		—	
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	0,7		—	
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	—		0,8	
V _A	(L)	1,43 ± 0,04	(9)	—	

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.136. Concentração e eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO no Ensaio 15: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.137. Concentração e eficiência de remoção na forma de carboidratos no Ensaio 15: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Figura 5.138. Concentração e eficiência de remoção na forma de glicerina no Ensaio 15: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.139, com média de 948 mL de biogás e 606 mL de hidrogênio, sendo que a porcentagem média de hidrogênio foi igual a 62%. Este ensaio obteve qualidade de biogás semelhantes a do Ensaio 12, mas a quantidade de biogás produzido foi significativamente menor, com produtividade de $63,0 \text{ molH}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.139. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 15: $\diamond$ – Biogás; $\bullet$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

A Figura 5.140 apresenta o perfil de DQO, de Carboidratos e de Glicerina. Observa-se uma baixa variação na medida de DQO ao longo do ciclo, assim como nos ensaios em batelada alimentada, mas os perfis de substrato (carboidratos e glicerina) mostram o perfil característico da batelada: alta concentração de substrato no início do ciclo, logo após a finalização da alimentação, seguida de gradual diminuição ao longo do ciclo devido ao consumo.

A Figura 5.141 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece constante ao longo do ciclo por volta de 4,4, mas tanto o perfil de AT quanto o de AVT variam ao longo do ciclo. No início do ciclo, devido ao término da alimentação, a alcalinidade total é alta e os ácidos voláteis totais, baixos. Ao longo do ciclo, a alcalinidade é consumida e os ácidos são gerados.

Figura 5.140. Concentração de matéria orgânica, carboidratos e de glicerina durante o ciclo no Ensaio 15.

Figura 5.141. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 15.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.142, seguindo a mesma tendência verificada no perfil de AVT. É possível verificar que há predominância de ácido acético e de ácido propiônico.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.143 e o perfil das concentrações de cada um dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.144. Nota-se que a produção volumétrica de biogás é menor do que a atingida no Ensaio 12, mas é importante ressaltar a grande variação do volume de biogás recolhido diariamente; o que mostra que a batelada alimentada gera um sistema mais estável que a batelada no que concerne a produção de biogás. Ao final do perfil de biogás, tinha-se 51% de CO₂ e 49% de H₂.

Figura 5.142. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 15: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético; -x- ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capróico.

Figura 5.143. Produção volumétrica média acumulada do biogás durante o ciclo no Ensaio 15.

Figura 5.144. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo e suas respectivas porcentagens no Ensaio 15: ○ – H₂; ● – CH₄; Δ – CO₂.

5.4.4 Análise comparativa entre os Ensaios 13, 14 e 15 (Fase IV)

Nesta seção, será avaliada a influência do tempo de ciclo e do tempo de enchimento, tendo como comparação o Ensaio 12, que foi a melhor condição encontrada até agora, conforme Tabela 5.27.

Tabela 5.27. Resumo das condições experimentais para comparação da Fase IV.

Ensaio	COAV (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	Concentração do Afluente (mgDQO.L ⁻¹)	Tempo de ciclo (h)	Tempo de enchimento (h)	Modo de Operação
14	36,0	7000	2	1,0	BA
12	24,0	7000	3	1,5	BA
13	18,0	7000	4	2,0	BA
15	24,0	7000	3	0,2	B

Os parâmetros comparados serão a matéria orgânica, carboidratos, glicerina (englobando carga aplicada e removida), pH, alcalinidade e ácidos (AVT e AVI), sólidos e, por último, parâmetros relativos a produção de biohidrogênio, de acordo com a Tabela 5.28.

Analizando as eficiências de remoção de matéria orgânica (19-25%), de remoção de carboidratos (95-99%) e de glicerina (87-97%) dos ensaios, é possível notar que a remoção de substrato foi adequada para todos os ensaios. Em relação a variação do tempo de ciclo, é possível notar que a remoção aumenta concomitantemente com o aumento do tempo de ciclo. Observa-se também que o uso do modo batelada alimentada (comparando os Ensaios 12 e 15) aumentou a eficiência de remoção, devido a liberação gradual de substrato que possibilita a melhor assimilação do mesmo pelos microrganismos.

Em relação ao pH, não houve grandes variações da medida do mesmo em relação a variação do tempo de ciclo e do tempo de enchimento, desconsiderando o período de instabilidade no Ensaio 12.

Considerando agora a biomassa no reator, os valores indicam que quanto maior a carga orgânica (ou seja, menor o tempo de ciclo), maior é a quantidade da mesma, o que é o mesmo padrão encontrado na análise comparativa da Fase III. As lavagens periódicas novamente se mostraram necessárias para o bom desempenho do reator (por volta de 80% de remoção por lavagem) e a série de sólidos indica que não há desprendimento da biomassa imobilizada no suporte inerte em nenhuma das condições (Tabela 5.29).

Tabela 5.28. Estabilidade e desempenho nas variáveis monitoradas nos Ensaios 12 a 15.

Parâmetro		14	12	13	15
Soro: Glicerina	(%)	75:25	75:25	75:25	75:25
$\varepsilon_{MO,F}$	(%)	$21 \pm 4^{(12)}$	$19 \pm 6^{(11)}$	$25 \pm 6^{(13)}$	$21 \pm 4^{(12)}$
$\varepsilon_{C,F}$	(%)	$95 \pm 6^{(11)}$	$98 \pm 2^{(11)}$	$99 \pm 1^{(10)}$	$95 \pm 7^{(10)}$
$\varepsilon_{G,F}$	(%)	$87 \pm 12^{(11)}$	$97 \pm 4^{(11)}$	$97 \pm 3^{(10)}$	$97 \pm 3^{(10)}$
M_{SVT}	(g)	26,6	18,4	8,0	12,3
COAV	(kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	36,4	23,9	17,9	23,3
CORV	(kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	7,6	4,7	4,5	4,9
Afluente	pH (u)	$8,0 \pm 0,1^{(11)}$	$7,7 \pm 0,2^{(11)}$	$7,8 \pm 0,1^{(11)}$	$7,9 \pm 0,1^{(10)}$
	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	$681 \pm 70^{(11)}$	$522 \pm 200^{(11)}$	$612 \pm 77^{(11)}$	$688 \pm 71^{(10)}$
	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	$193 \pm 53^{(11)}$	$137 \pm 16^{(11)}$	$169 \pm 14^{(11)}$	$187 \pm 61^{(10)}$
Efluente	pH (u)	$4,7 \pm 0,4^{(11)}$	$4,3 \pm 0,4^{(11)}$	$4,6 \pm 0,3^{(11)}$	$4,7 \pm 0,2^{(10)}$
	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	$245 \pm 176^{(11)}$	$196 \pm 283^{(11)}$	$252 \pm 169^{(11)}$	$253 \pm 103^{(10)}$
	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	$2228 \pm 726^{(11)}$	$1461 \pm 561^{(11)}$	$2123 \pm 783^{(11)}$	$2198 \pm 708^{(10)}$
Compostos intermediários (molar)	Etanol (%)	0,0	38,3	24,2	14,9
	Butanol (%)	0,0	0,3	0,2	0,3
	Ácido Acético (%)	72,9	30,1	46,3	60,3
	Ácido Propiônico (%)	19,5	13,2	15,0	16,9
	Ácido Butírico (%)	4,6	10,7	8,1	5,1
	Ácido Valérico (%)	2,5	6,8	5,5	2,2
	Ácido Capróico (%)	0,5	0,7	0,7	0,3
	Concentração total (mmol.L ⁻¹)	36,7	42,6	55,8	51,7
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	92,1	129,0	62,2	63,0
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	24,4	29,5	27,0	17,6
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	2,5	5,4	3,5	2,7
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	0,7	1,4	1,0	0,7
Y _G	(%) H ₂	56	62	54	62
	(%) CO ₂	44	38	46	38

Tabela 5.29. Comparação entre os valores médios da série de sólidos entre os Ensaios 12 e 15.

Parâmetro		14		12		13		15	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
M_{SVT}	(g)	26,6		18,4		8,0		12,3	
Biomassa removida por lavagem	(g)	24,7		14,4		6,0		10,1	
	(%)	93,0		74,7		74,9		83,9	
ST	(mg.L ⁻¹)	3008	2121	5086	3879	2151	1402	5258	3344
SVT	(mg.L ⁻¹)	2363	1439	3977	2854	1735	998	4162	2240
SST	(mg.L ⁻¹)	48	121	62	91	37	339	89	136
SSV	(mg.L ⁻¹)	32	70	44	82	42	343	62	115

Em relação aos compostos intermediários, é difícil identificar um padrão em relação ao tempo de ciclo ou o tempo de enchimento. Observa-se que a concentração de AVI aumenta

com o tempo de ciclo (36,7, 42,6 e 55,8 mmol.L⁻¹). É interessante notar que no Ensaio 14 (tempo de ciclo de 2h) não houve produção de etanol, o que é bom considerando que há estudos que focam na minimização da produção deste composto. Em relação a influência do tempo de enchimento nos compostos intermediários, nota-se que o ensaio em batelada (15) teve predominância de ácido acético (60,3%) e o ensaio em batelada alimentada (12) teve predominância de etanol (38,3%), mas a produção de hidrogênio foi significativamente maior no ensaio em BA; então isso demonstra que não é possível observar apenas os compostos intermediários para inferir sobre a produção de biogás, pois a rota de produção de hidrogênio a partir do ácido acético é teoricamente melhor para o desempenho do reator. Vale a pena mencionar que o modo batelada alimentada também minimizou a produção de ácidos voláteis.

A Figura 5.145 mostra a produção de biogás e de hidrogênio em todas as condições. O uso do modo batelada alimentada permitiu produtividades ($63,0\text{-}129,0 \text{ molH}_2\text{.m}^{-3}\text{.d}^{-1}$ e $17,6\text{-}29,5 \text{ molH}_2\text{.kgSVT}^{-1}\text{.d}^{-1}$) e rendimentos ($2,7\text{-}5,4 \text{ molH}_2\text{.kgDQO}^{-1}$ e $0,7\text{-}1,4 \text{ molH}_2\text{.molsubstrato}^{-1}$) muito maiores, mesmo com qualidades de biogás semelhantes; provavelmente devido a liberação gradual de substrato que possibilita a melhor assimilação do mesmo pelos microrganismos e permite velocidades maiores de produção de hidrogênio.

A performance do reator em relação a produção de hidrogênio considerando a influência do tempo de ciclo mostra claramente um ponto de ótimo quando $t_c = 3 \text{ h}$ (Ensaio 12). No entanto, o Ensaio 14 (2 h) também alcançou bons resultados: $92,1 \text{ molH}_2\text{.m}^{-3}\text{.d}^{-1}$ e $24,4 \text{ molH}_2\text{.kgSVT}^{-1}\text{.d}^{-1}$, o que mostra que a produtividade molar aumenta com o tempo de ciclo, mas há um ponto ótimo (3 h). Provavelmente, 4 h de ciclo é muito tempo para o processo acidogênico e há o consumo de H_2 ao longo do ciclo.

Figura 5.145. Produção volumétrica por ciclo de Biogás (◇) e Hidrogênio (○) nos Ensaios 12 a 15.

5.4.5 Modelagem Cinética para os Ensaios 13, 14 e 15

A Figura 5.146 mostra os valores obtidos experimentalmente (marcadores) e os valores obtidos pelo modelo cinético ajustado (linhas), ambos ao longo do ciclo, para as principais variáveis monitoradas e que estão relacionadas com o entendimento do metabolismo acidogênico para os Ensaios 13, 14 e 15. A Tabela 5.30 mostra os parâmetros cinéticos ajustados.

Analisando essas figuras é possível notar, novamente, que o modelo foi eficiente em prever os dados experimentais em relação à concentração de substrato, ácidos acético, propiônico, butírico, valérico e hidrogênio, validando a interpretação do comportamento dos parâmetros cinéticos nas diferentes condições experimentais implementadas.

Figura 5.146. Perfis de substrato (■), efluente filtrado (○), ácido acético (●), ácido propiônico (▲), ácido butírico (●), etanol (▲), ácido valérico (●) e hidrogênio (◇) (valores experimentais e calculados pelo modelo).

Tabela 5.30. Parâmetros do modelo cinéticos para a Fase IV.

Fase	Parâmetro	14	12	13	15
<i>Hidrólise e Acidogênese (positivo para produção H₂)</i>	k _{1S} (h ⁻¹)	0,9	3,4	3,9	1,1
	k _{1HAc} (h ⁻¹)	1,0	0,0	2,7	1,0
	k _{1H} (h ⁻¹)	0,4	1,4	1,7	0,3
	k _{3HBU} (h ⁻¹)	0,9	0,0	0,0	0,5
	k _{3H} (h ⁻¹)	0,4	1,4	1,7	0,9
	k _{4HVa} (h ⁻¹)	0,6	0,1	0,3	0,2
	k _{4H} (h ⁻¹)	0,4	1,5	1,1	0,8
<i>Hidrólise e Acidogênese (negativo para produção H₂)</i>	k _{2HPr} (h ⁻¹)	2,3	0,9	0,0	0,0
	k _{2H} (h ⁻¹)	0,0	0,1	0,2	0,6
	k _{5ETOH} (h ⁻¹)	0,0	1,8	1,7	0,7
<i>Acetogênese (positivo para produção de H₂)</i>	k _{6HPr} (h ⁻¹)	1,7	6,0	0,4	18,6
	k _{6HAc} (h ⁻¹)	0,0	19,7	3,3	0,4
	k _{6H} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
	k _{7HPr} (h ⁻¹)	0,0	7,5	1,1	49,5
	k _{7HBU} (h ⁻¹)	2,6	0,5	0,2	6,8
	k _{7H} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,5
	k _{8HBU} (h ⁻¹)	0,0	1,2	0,5	17,3
	k _{8HVa} (h ⁻¹)	3,1	0,0	0,0	0,2
<i>Metanogênese (negativo para produção de H₂)</i>	k _{8H} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,2	0,0
	k _{9HAc} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
	k _{9M} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
	k _{10H} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Crescimento celular</i>	k _{10M} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
	k _{11HAc} (h ⁻¹)	0,0	8,5	1,0	0,0

Analisando primeiramente a influência do modo de alimentação nos caminhos metabólicos, é possível notar que a produção de hidrogênio no modo batelada (k_{1HAc} = 1,0 h⁻¹, k_{1H} = 0,3 h⁻¹, k_{3HBU} = 0,5 h⁻¹, k_{3H} = 0,9 h⁻¹, k_{4HVa} = 0,2 h⁻¹, k_{4H} = 0,8 h⁻¹) vem principalmente da conversão do substrato em ácidos butírico e valérico (Equações 3 e 4). No entanto, quando o modo batelada alimentada é aplicado, a produção de hidrogênio vem similarmente das rotas de produção de ácido acético, butírico e valérico (k_{1HAc} = 0,0 h⁻¹, k_{1H} = 1,4 h⁻¹, k_{3HBU} = 0,0 h⁻¹, k_{3H} = 1,4 h⁻¹, k_{4HVa} = 0,1 h⁻¹, k_{4H} = 1,4 h⁻¹). Está é uma tendência encontrada no Ensaio 14 que obteve a segunda melhor produtividade molar de hidrogênio (k_{1HAc} = 1,0 h⁻¹, k_{1H} = 0,4 h⁻¹, k_{3HBU} = 0,9 h⁻¹, k_{3H} = 0,4 h⁻¹, k_{4HVa} = 0,6 h⁻¹, k_{4H} = 0,4 h⁻¹).

Em relação às reações prejudiciais a produção de hidrogênio (Equações 4.52 e 4.55), pode ser inferido que o modo batelada alimentada diminui o consumo de hidrogênio para

produção de ácido propiônico ($k_{2H} = 0,1 \text{ h}^{-1}$) e o ciclo de 2 h eliminou a produção de etanol ($k_{5\text{ETOH}} = 0,0 \text{ h}^{-1}$), o que é corroborado pelos dados experimentais.

A acetogênese (Equações 4.56, 4.57 e 4.58) teve uma influência maior no Ensaio 15, que foi operado em batelada, mas mesmo assim seu peso na produção de hidrogênio é menor do que o da acidogênese, como pode ser visto pelos parâmetros k_{6H} , k_{7H} , k_{8H} em todos os ensaios.

A ausência de metano cancelou a metanogênese em todos os ensaios, justificando os valores de $k_{9\text{HAc}}$, k_{9M} , k_{10H} , k_{10M} iguais a zero em todos os ensaios.

Finalmente, em relação ao consumo de ácido acético para crescimento celular, é possível observar que ele tem uma maior importância nos Ensaios 12 ($k_{11\text{HAc}} = 8,5 \text{ h}^{-1}$) e 13 ($k_{11\text{HAc}} = 1,0 \text{ h}^{-1}$), indicando uma relação com ambientes contendo lactose fermentada e preferencialmente com cargas orgânicas mais baixas.

5.5 FASE V – PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A Fase V compreendeu os Ensaios 16, 17 e 18 e teve como objetivo encontrar a melhor temperatura para o sistema dentro da faixa mesofílica, sendo que todos os ensaios foram conduzidos com a razão ótima de mistura entre soro e glicerina (75:25), com a concentração ótima de afluente ($7000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$) e com o tempo de ciclo ótimo (3 h) operado em batelada alimentada (1,5 h de alimentação) encontrados nas Fases II, III e IV, respectivamente.

O Ensaio 16 foi realizado a 20°C , o Ensaio 17 foi realizado a 25°C e, finalmente, o Ensaio 18 foi realizado a 35°C . O Ensaio 12 da Fase III (75% soro e 25% glicerina, $7000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, 3h, BA e 30°C) foi utilizado para comparação nesta Fase V.

5.5.1 Ensaio 16 (75% Soro e 25% Glicerina - $7000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ – 3 h – BA – 20°C)

O Ensaio 16 foi feito com concentração do afluente de $7000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ (75% de soro e 25% de glicerina), tempo de ciclo de 3 h, tempo de alimentação de 1,5 h e 20°C . Os parâmetros médios deste ensaio se encontram na Tabela 5.31.

Os valores obtidos de COAV e CORV foram de, respectivamente, $24,4 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e $4,7 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, o que significa que o sistema apresentou uma baixa remoção de matéria orgânica. A adição de 75% da DQO total em soro significou que o afluente teve, em média, $4166 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ (COAV foi de $14,5 \text{ gCarboidratos.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $12,4 \text{ gCarboidratos.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) e $1227 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$ (COAV foi de $3,2 \text{ gGlicerina.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e a CORV atingida foi de $2,4 \text{ gGlicerina.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$).

Tabela 5.31. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 16.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C_{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	7020	± 151 (14)	5892	± 306 (13)
C_{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	_____		5677	± 382 (13)
ϵ_{MOT}	(%)	_____		16	± 5 (13)
ϵ_{MOF}	(%)	_____		19	± 6 (13)
C_{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	4166	± 256 (13)	638	± 634 (11)
C_{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	_____		604	± 633 (11)
ϵ_{CT}	(%)	_____		88	± 16 (11)
ϵ_{CF}	(%)	_____		88	± 16 (11)
C_{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	1227	± 105 (13)	299	± 296 (11)
C_{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	_____		273	± 363 (11)
ϵ_{GT}	(%)	_____		78	± 25 (11)
ϵ_{GF}	(%)	_____		76	± 30 (11)
pH	(u)	7,7	± 0,2 (12)	4,5	± 0,1 (12)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	159	± 61 (12)	2223	± 931 (12)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	575	± 207 (12)	270	± 195 (12)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	410	± 151 (12)	4	± 13 (12)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	165	± 59 (12)	266	± 187 (12)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	462	± 213 (12)	0	± 0 (12)
ST	(mg.L ⁻¹)	5289	± 229 (5)	3175	± 399 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	4251	± 146 (5)	2156	± 369 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	83	± 23 (5)	128	± 30 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	51	± 24 (5)	91	± 50 (5)
M_{SVT}	(g)	_____		17,7	
C_X	(g.L ⁻¹)	_____		5,0	
C_X'	(g.gsuporte ⁻¹)	_____		0,011	
V_G	(mL.ciclo ⁻¹)	_____		991	± 198 (11)
V_{H_2}	(mL.ciclo ⁻¹)	_____		496	± 198 (11)
$COAV_{MOT}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	24,4		_____	
$CORV_{MOF}$	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		4,7	
$COAV_{CT}$	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	14,5		_____	
$CORV_{CF}$	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		12,4	
$COAV_{GT}$	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,2		_____	
$CORV_{GF}$	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		2,4	
$COAE_{MOT}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	4,9		_____	
$CORE_{MOF}$	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		0,9	
$COAE_{CT}$	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,9		_____	
$CORE_{CF}$	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		2,5	
$COAE_{GT}$	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,6		_____	
$CORE_{GF}$	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		0,5	
n_{H_2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	_____		0,2	
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	_____		50,2	
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		10,0	
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	2,1		_____	
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	0,6		_____	
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	_____		0,8	
V_A	(L)	1,53	± 0,11 (13)	_____	

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média.

O monitoramento diário revelou um baixo consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluente não filtrada de $7020 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, efluente não filtrado de $5892 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e de efluente filtrado de $5677 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, o que representa uma remoção média para amostras não filtradas de 16% e filtradas de 19%, conforme a Figura 5.147.

Figura 5.147. Concentração (C_s) e eficiência de remoção na forma de DQO (ϵ_s) no Ensaio 16: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Em relação ao monitoramento diário de carboidratos, o sistema apresentou um bom consumo, de acordo com a Figura 5.148, com média de concentração afluente não filtrada igual a $4166 \text{ mgLactose.L}^{-1}$, efluente não filtrado igual a $638 \text{ mgLactose.L}^{-1}$ e de efluente filtrado igual a $604 \text{ mgLactose.L}^{-1}$. Isto representou uma eficiência de remoção média para amostras não filtradas e filtradas de 88%.

Figura 5.148. Concentração (C_c) e eficiência de remoção na forma de carboidratos (ϵ_c) no Ensaio 16: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Houve também o monitoramento diário de glicerina, que apresentou média de concentração afluyente não filtrada igual a $1227 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$, efluente não filtrado igual a $299 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$ e de efluente filtrado igual a $273 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas igual a 78%, e para filtradas de 76%, de conforme mostrado na Figura 5.149.

Figura 5.149. Concentração (C_G) e eficiência de remoção na forma de glicerina (ϵ_G) no Ensaio 16: ■ – afluyente amostras não filtradas; ● – efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

A média de pH do afluyente foi igual a 7,7, enquanto que a do efluente foi igual a 4,5. A alcalinidade total no afluyente teve média de $575 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ sendo consumida até uma média de $270 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. A média de AVT no afluyente foi de 159 mgHAc.L^{-1} e a média de AVT no efluente de $2223 \text{ mgHAc.L}^{-1}$.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.150, com média de 991 mL de biogás e 496 mL de hidrogênio, sendo que a porcentagem média de hidrogênio e sua produtividade molar foram iguais 49% e $50,2 \text{ molH}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, respectivamente.

Figura 5.150. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 16: $\diamond$ – Biogás; $\bullet$ – Metano; $\circ$ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

A Figura 5.151 apresenta os perfis de DQO, carboidratos e glicerina. Novamente, notou-se uma pequena variação na medida de DQO durante o ciclo, ao passo que os perfis de carboidrato e de glicerina apresentaram variações significativas. Em ambos os perfis, foi possível observar um ponto de máxima concentração no tempo de 1,5 h (que representa o final da alimentação do afluente), com o consumo desses dois substratos até o final do ciclo.

Figura 5.151. Concentrações de matéria orgânica na forma de DQO (C_S), carboidratos (C_C) e de glicerina (C_G) durante o ciclo no Ensaio 16.

A Figura 5.152 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece praticamente constante ao longo do ciclo (por volta de 4,4), assim como os ácidos voláteis totais (em torno de 2685 mgHAc.L⁻¹). A alcalinidade fornecida pelo afluente foi consumida e depois gerada pela produção de CO_2 , com um valor final de 211 mgCaCO₃.L⁻¹.

Figura 5.152. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e de ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 16.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.153. Neste ensaio, é possível verificar que há a predominância de ácido acético e de ácido propiônico.

Figura 5.153. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 16: Δ - etanol; ◇ butanol; ■ – ácido acético; -x- ácido propiônico; ■ – ácido isobutírico; ● – ácido butírico; + ácido isovalérico ● – ácido valérico; ▲ – ácido capróico.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.154, enquanto que o perfil das concentrações dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.155. Ao final do ciclo, obteve-se 61% de CO₂ e 39% de H₂, sem traços de metano.

Figura 5.154. Produção volumétrica média acumulada do biogás (V_G) durante o ciclo no Ensaio 16.

Figura 5.155. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo (C_G) e suas respectivas porcentagens (Y_G) no Ensaio 16: $\circ$ – H_2 ; $\bullet$ – CH_4 ; Δ – CO_2 .

5.5.2 Ensaio 17 (75% Soro e 25% Glicerina - 7000 mgDQO.L⁻¹ – 3 h – BA – 25°C)

Para o segundo ensaio que estuda a influência da temperatura, utilizou-se uma concentração de afluente de 7000 mgDQO.L⁻¹ (75% de soro e 25% de glicerina) para um tempo de ciclo de 3 h e um tempo de alimentação igual a 1,5 h, operado a uma temperatura de 25°C. A Tabela 5.32 mostra os parâmetros médios monitorados no Ensaio 17.

Os valores obtidos de $COAV_{MOT}$ e $CORV_{MOF}$ foram iguais, respectivamente, a 24,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 4,8 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ - uma baixa remoção de matéria orgânica. O afluente teve, em média, 4020 mgCarboidratos.L⁻¹ ($COAV_{CT}$ foi de 13,9 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹ e a $CORV_{CF}$ atingida foi de 13,4 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹) e 1145 mgGlicerina.L⁻¹ ($COAV_{GT}$ foi de 3,0 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹ e a $CORV_{GF}$ atingida foi de 2,7 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹).

Tabela 5.32. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 17.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	6929	± 197 (11)	5704	± 469 (11)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	_____		5530	± 321 (11)
ε _{MOT}	(%)	_____		18	± 6 (11)
ε _{MOF}	(%)	_____		20	± 4 (11)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	4020	± 129 (11)	133	± 224 (9)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	_____		130	± 224 (9)
ε _{CT}	(%)	_____		97	± 6 (9)
ε _{CF}	(%)	_____		97	± 6 (9)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	1145	± 77 (11)	96	± 133 (9)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	_____		84	± 116 (9)
ε _{GT}	(%)	_____		92	± 11 (9)
ε _{GF}	(%)	_____		93	± 10 (9)
pH	(u)	7,7	± 0,2 (11)	4,8	± 0,8 (10)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	144	± 33 (11)	2439	± 880 (10)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	480	± 164 (11)	221	± 253 (10)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	328	± 118 (11)	26	± 65 (10)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	152	± 48 (11)	194	± 193 (10)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	378	± 155 (11)	0	± 0 (10)
ST	(mg.L ⁻¹)	5157	± 310 (4)	2747	± 407 (4)
SVT	(mg.L ⁻¹)	4307	± 299 (4)	1936	± 354 (4)
SST	(mg.L ⁻¹)	70	± 32 (4)	96	± 68 (4)
SSV	(mg.L ⁻¹)	97	± 59 (4)	110	± 115 (4)
M _{SVT}	(g)	_____		41,8	
Cx	(g.L ⁻¹)	_____		11,9	
Cx'	(g.gsuporte ⁻¹)	_____		0,029	
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	_____		756	± 306 (13)
V _{H2}	(mL.ciclo ⁻¹)	_____		383	± 194 (13)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	24,0		_____	
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		4,8	
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	13,9		_____	
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		13,4	
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,0		_____	
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		2,5	
COAE _{MOT}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,0		_____	
CORE _{MOF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		0,4	
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,2		_____	
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		1,1	
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3		_____	
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		0,2	
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	_____		0,1	
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	_____		38,8	
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		3,3	
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	1,6		_____	
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	0,5		_____	
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	_____		0,6	
V _A	(L)	1,52	± 0,04 (9)	_____	

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Assim como nos ensaios anteriores, o monitoramento diário relevou um baixo consumo de matéria orgânica na forma de DQO, com média de concentração afluenta não filtrada de $6929 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, efluente não filtrada de $5704 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e de efluente filtrada de $5530 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, o que representa uma remoção média para amostras não filtradas de 18% e para amostras filtradas de 20% (Figura 5.156).

Figura 5.156. Concentração (C_S) e eficiência de remoção na forma de DQO (ϵ_S) no Ensaio 17: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Em relação ao monitoramento diário de carboidratos, o sistema apresentou um ótimo consumo, de acordo com a Figura 5.157, com média de concentração afluenta não filtrada igual a $4020 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$, efluente não filtrado igual a $133 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$ e de efluente filtrado igual a $130 \text{ mgCarboidratos.L}^{-1}$, o que representou uma eficiência média de remoção de 97%, tanto para amostras não filtradas quanto para amostras filtradas.

Figura 5.157. Concentração (C_C) e eficiência de remoção na forma de carboidratos (ϵ_C) no Ensaio 17: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

O monitoramento diário de glicerina apresentou média de concentração afluenta não filtrada igual a $1145 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$, efluente não filtrado igual a $96 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$ e de

efluente filtrado igual a $84 \text{ mgGlicerina.L}^{-1}$, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas de 92%, e para amostras filtradas de 93%, de acordo com a Figura 5.158.

Figura 5.158. Concentração (C_G) e eficiência de remoção na forma de glicerina (ϵ_G) no Ensaio 17: ■ – afluente amostras não filtradas; ● – efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

A média de pH do afluente foi igual a 7,71, enquanto que a do efluente foi igual a 4,8. A alcalinidade total no afluente teve média de $480 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, sendo consumida até uma média de $221 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, ao passo que as médias de AVT no afluente e no efluente foram iguais a 144 e $2439 \text{ mgHAc.L}^{-1}$, respectivamente.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.159, com média de 756 mL de biogás e 383 mL de hidrogênio, sendo que a porcentagem média de hidrogênio e sua produtividade molar foram iguais a 49% e a $38,8 \text{ molH}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e respectivamente.

Figura 5.159. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 17: ◇ – biogás; ● – metano; ○ – hidrogênio; Δ – dióxido de carbono.

A Figura 5.160 apresenta os perfis de DQO, carboidratos e glicerina, onde se nota o mesmo comportamento encontrado nos ensaios anteriores.

Figura 5.160. Concentrações de matéria orgânica na forma de DQO (C_s), carboidratos (C_C) e de glicerina (C_G) durante o ciclo no Ensaio 17.

A Figura 5.161 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece praticamente constante ao longo do ciclo (por volta de 4,44), assim como os ácidos voláteis totais (em torno de 3633 mgHAc.L⁻¹) e a alcalinidade, esta com um valor final de 144 mgCaCO₃.L⁻¹.

Figura 5.161. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e de ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 17.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.162. Novamente, é possível verificar que há a predominância de ácido acético e de ácido propiônico.

Figura 5.162. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 17: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ - ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ - ácido isobutírico; $\bullet$ - ácido butírico; $+$ ácido isovalérico; $\bullet$ - ácido valérico; $\blacktriangle$ - ácido capróico.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.163, enquanto que o perfil das concentrações dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.164. No final do ciclo, a composição do biogás gerado era de 53% de CO_2 e 47% de H_2 , não havendo metano.

Figura 5.163. Produção volumétrica média acumulada do biogás (V_G) durante o ciclo no Ensaio 17.

Figura 5.164. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo (C_G) e suas respectivas porcentagens (Y_G) no Ensaio 17: $\circ$ – H_2 ; $\bullet$ – CH_4 ; Δ – CO_2 .

5.5.3 Ensaio 18 (75% Soro e 25% Glicerina - 7000 mgDQO.L⁻¹ – 3 h – BA – 35°C)

Finalmente, para o terceiro ensaio que estuda a influência da temperatura e o último desta tese, utilizou-se uma concentração de afluente de 7000 mgDQO.L⁻¹ (75% de soro e 25% de glicerina), tempo de ciclo de 3 h e tempo de alimentação igual a 1,5 h, operando a uma temperatura de 35°C. A Tabela 5.33 mostra os parâmetros médios monitorados no Ensaio 18.

Os valores obtidos de $COAV_{MOT}$ e $CORV_{MOF}$ foram iguais, respectivamente, a 24,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 5,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ - uma baixa remoção de matéria orgânica, como nos outros ensaios. O afluente teve, em média, 4404 mgCarboidratos.L⁻¹ ($COAV_{CT}$ foi de 15,1 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹ e a $CORV_{CF}$ atingida foi de 14,6 gCarboidratos.L⁻¹.d⁻¹) e 1288 mgGlicerina.L⁻¹ ($COAV_{GT}$ foi de 4,4 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹ e a $CORV_{GF}$ atingida foi de 4,2 gGlicerina.L⁻¹.d⁻¹).

O monitoramento diário de matéria orgânica na forma de DQO teve média de concentração afluente não filtrada de 7004 mgDQO.L⁻¹, efluente não filtrada de 5564 mgDQO.L⁻¹ e de efluente filtrada de 5389 mgDQO.L⁻¹, o que representa uma remoção média para amostras não filtradas de 21% e para amostras filtradas de 23%, conforme mostrado na Figura 5.165.

Tabela 5.33. Parâmetros médios monitorados no Ensaio 18.

Parâmetro		Afluente		Efluente	
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	7004	± 218 (11)	5564	± 361 (11)
C _{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	_____		5389	± 435 (11)
ε _{MOT}	(%)	_____		21	± 5 (11)
ε _{MOF}	(%)	_____		23	± 9 (11)
C _{CT}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	4404	± 359 (11)	158	± 229 (9)
C _{CF}	(mgCarboidratos.L ⁻¹)	_____		139	± 229 (9)
ε _{CT}	(%)	_____		96	± 5 (9)
ε _{CF}	(%)	_____		97	± 5 (9)
C _{GT}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	1288	± 141 (11)	53	± 86 (9)
C _{GF}	(mgGlicerina.L ⁻¹)	_____		52	± 84 (9)
ε _{GT}	(%)	_____		96	± 6 (9)
ε _{GF}	(%)	_____		96	± 6 (9)
pH	(u)	7,7	± 0,2 (11)	4,7	± 0,5 (11)
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	149	± 11 (11)	2535	± 985 (11)
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	688	± 208 (11)	334	± 260 (11)
AP	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	481	± 159 (11)	7	± 22 (11)
AI	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	207	± 52 (11)	327	± 245 (11)
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	582	± 213 (11)	7	± 24 (11)
ST	(mg.L ⁻¹)	5124	± 299 (5)	3212	± 627 (5)
SVT	(mg.L ⁻¹)	3990	± 242 (5)	2164	± 612 (5)
SST	(mg.L ⁻¹)	88	± 43 (5)	94	± 70 (5)
SSV	(mg.L ⁻¹)	78	± 61 (5)	92	± 78 (5)
M _{SVT}	(g)	_____		65,5	
Cx	(g.L ⁻¹)	_____		18,7	
Cx'	(g.gsuporte ⁻¹)	_____		0,04	
V _G	(mL.ciclo ⁻¹)	_____		656	± 425 (11)
V _{H2}	(mL.ciclo ⁻¹)	_____		381	± 310 (11)
COAV _{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	24,0		_____	
CORV _{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		5,5	
COAV _{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	15,1		_____	
CORV _{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		14,6	
COAV _{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,4		_____	
CORV _{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		4,2	
COAE _{MOT}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	1,3		_____	
CORE _{MOF}	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		0,3	
COAE _{CT}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,8		_____	
CORE _{CF}	(gCarboidratos.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		0,8	
COAE _{GT}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,2		_____	
CORE _{GF}	(gGlicerina.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		0,2	
n _{H2}	(molH ₂ .d ⁻¹)	_____		0,1	
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	_____		38,9	
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	_____		2,1	
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	1,6		_____	
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	0,5		_____	
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	_____		0,5	
V _A	(L)	1,50	± 0,09 (11)	_____	

(*) Entre parênteses o número de amostras considerado no cálculo da média

Figura 5.165. Concentração (C_s) e eficiência de remoção na forma de DQO (ϵ_s) no Ensaio 18: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

Em relação ao monitoramento diário de carboidratos, o sistema apresentou um ótimo consumo, de acordo com a Figura 5.166, com média de concentração afluente não filtrada igual a 4404 mgCarboidratos.L⁻¹, efluente não filtrado igual a 158 mgCarboidratos.L⁻¹ e de efluente filtrado igual a 139 mgCarboidratos.L⁻¹, o que representou uma eficiência média de remoção de 96% para amostras não filtradas e de 97% para amostras filtradas.

Figura 5.166. Concentração (C_c) e eficiência de remoção na forma de carboidratos (ϵ_c) no Ensaio 18: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

No monitoramento diário de glicerina, a concentração afluente não filtrada média foi igual a 1288 mgGlicerina.L⁻¹, efluente não filtrado igual a 53 mgGlicerina.L⁻¹ e de efluente filtrado igual a 52 mgGlicerina.L⁻¹, o que representa uma eficiência média de remoção para amostras não filtradas e filtradas de 96%, de acordo com a Figura 5.167.

Figura 5.167. Concentração (C_G) e eficiência de remoção na forma de glicerina (ε_G) no Ensaio 18: ■ – afluente amostras não filtradas; ● - efluente amostras não filtradas; ○ – efluente amostras filtradas.

A média de pH do afluente foi igual a 7,7, enquanto que a do efluente foi igual a 4,7. A alcalinidade total no afluente teve média de $688 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, sendo consumida até uma média de $334 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, ao passo que as médias de AVT no afluente e no efluente foram iguais a 149 e $2535 \text{ mgHAc.L}^{-1}$, respectivamente.

A produção de biogás, em aspecto quantitativo, e a distribuição dos gases que compõem o biogás no final do ciclo podem ser observadas pela Figura 5.168, com média de 656 mL de biogás e 381 mL de hidrogênio, sendo que a porcentagem média de hidrogênio e sua produtividade molar foram iguais a 52% e a $38,9 \text{ molH}_2.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, respectivamente.

Figura 5.168. Volume de biogás (V_G) e de hidrogênio (V_{H_2}) nas CNTP e concentrações dos componentes do biogás no final do ciclo (C_G) no Ensaio 18: ◇ – Biogás; ● – Metano; ○ – Hidrogênio; Δ – Dióxido de Carbono.

A Figura 5.169 apresenta os perfis de DQO, carboidratos e glicerina. Novamente, notou-se uma pequena variação na medida de DQO durante o ciclo. No perfil de carboidratos

e de glicerina, observa-se um ponto de máxima concentração no tempo de 1,5 h (que representa o final da alimentação do afluente) e o consumo dos substratos até o final do ciclo.

Figura 5.169. Concentrações de matéria orgânica na forma de DQO (C_S), carboidratos (C_C) e de glicerina (C_{GF}) durante o ciclo no Ensaio 18.

A Figura 5.170 apresenta os perfis de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo. O pH permanece praticamente constante ao longo do ciclo (por volta de 4,47), com os ácidos voláteis variando de 1415 a 2088 mgHAc.L⁻¹, atingindo um valor máximo de 3093 mgHAc.L⁻¹. A alcalinidade fornecida pelo afluente foi consumida e, depois, gerada na parte final do ciclo, com um valor final de 574 mgCaCO₃.L⁻¹.

Figura 5.170. Valores de pH, alcalinidade total (AT) e de ácidos voláteis totais (AVT) no Ensaio 18.

O perfil dos compostos intermediários do metabolismo é apresentado na Figura 5.171, sendo possível verificar a predominância de ácido acético e de etanol.

Figura 5.171. Concentração dos compostos intermediários ao longo do ciclo no Ensaio 18: Δ - etanol; $\diamond$ butanol; $\blacksquare$ – ácido acético; $\times$ - ácido propiônico; $\blacksquare$ – ácido isobutírico; $\bullet$ – ácido butírico; $+$ ácido isovalérico; $\bullet$ – ácido valérico; $\blacktriangle$ – ácido capróico.

A produção volumétrica acumulada de biogás e os desvios padrões de cada um dos pontos podem ser observados na Figura 5.172, enquanto que o perfil das concentrações dos gases e suas respectivas porcentagens podem ser observados na Figura 5.173. No final do ciclo, a composição do biogás gerado era de 46% de CO_2 e 54% de H_2 , com ausência de metano.

Figura 5.172. Produção volumétrica média acumulada do biogás (V_G) durante o ciclo no Ensaio 18.

Figura 5.173. Concentração dos compostos do biogás durante o ciclo (C_G) e suas respectivas porcentagens (Y_G) no Ensaio 18: ○ – H_2 ; ● – CH_4 ; Δ – CO_2 .

5.5.4 Análise comparativa entre os Ensaios 16, 17 e 18 (Fase V)

O objetivo desta seção é avaliar a influência da temperatura, dentro da faixa mesofílica, no processo de produção de biohidrogênio, tendo como comparação o Ensaio 12 (30°), conforme Tabela 5.34.

Tabela 5.34. Resumo das condições experimentais para comparação da Fase V.

Ensaio	COAV (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	Modo de Operação	Temperatura (°C)
16	24.0	BA	20
17	24.0	BA	25
12	24.0	BA	30
18	24.0	BA	35

Os parâmetros analisados foram a matéria orgânica, carboidratos, glicerina (englobando carga aplicada e removida), pH, alcalinidade e ácidos (AVT e AVI), sólidos e, por último, parâmetros relativos a produção de biogás e biohidrogênio, de acordo com a Tabela 5.35.

A remoção de matéria orgânica, apesar de baixa, ocorreu de forma estável em todos os ensaios e com reduzida variação (19-23%). Esse fenômeno era novamente esperado, já que a remoção de matéria orgânica, na forma de DQO, contabiliza tanto os substratos removidos quanto os ácidos orgânicos e solventes gerados durante a etapa de acidogênese.

Tabela 5.35. Estabilidade e desempenho nas variáveis monitoradas na Fase V

Parâmetro		Ensaio 16 (20°C)	Ensaio 17 (25°C)	Ensaio 12 (30°C)	Ensaio 18 (35°)
ϵ_{MOF}	(%)	19 ± 6	20 ± 4	19 ± 6	23 ± 6
ϵ_{CF}	(%)	88 ± 16	97 ± 6	98 ± 2	97 ± 5
ϵ_{GF}	(%)	76 ± 30	93 ± 10	97 ± 4	96 ± 6
M_{SVT}	(g)	17,7	41,8	18,4	65,5
COAV_{MOT}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	24,4	24,0	23,9	24,0
CORV_{MOF}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,7	4,8	4,7	5,52
COAV_{CT}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	14,5	13,9	15,4	15,1
CORV_{CF}	(gCarboidratos.L ⁻¹ .d ⁻¹)	12,4	13,4	15,2	14,6
COAV_{GT}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,2	3,0	5,1	4,4
CORV_{GF}	(gGlicerina.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,4	2,5	4,9	4,2
pH (u)		$7,7 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,2$
Afluente	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	159 ± 61	144 ± 33	137 ± 16	149 ± 11
	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	575 ± 207	480 ± 164	522 ± 200	688 ± 208
pH (u)		$4,5 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,8$	$4,3 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,5$
Efluente	AVT (mgHAc.L ⁻¹)	2223 ± 931	2439 ± 880	1461 ± 561	2535 ± 985
	AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	270 ± 195	221 ± 253	196 ± 283	334 ± 260
Etanol (%)		18,1	11,5	38,6	31,7
Ácido Acético (%)		49,4	54,2	30,4	39,9
C_{AVI}	Ácido Propiônico (%)	21,0	26,4	13,3	16,7
	Ácido Butírico (%)	7,6	5,1	10,8	7,4
	Ácido Valérico (%)	3,9	2,7	6,9	4,3
	Total (mmol.L ⁻¹)	42,2	54,2	42,5	49,8
PrM	(molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹)	50,2	38,8	129,1	38,9
PrME	(molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	10,0	3,3	29,5	2,1
RMCA	(molH ₂ .kgDQO ⁻¹)	2,1	1,6	5,4	1,6
RMSA	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	0,6	0,5	1,4	0,5
RMSR	(molH ₂ .molSubstrato ⁻¹)	0,8	0,6	1,9	0,5
n_{H_2}	(mmolH ₂ .d ⁻¹)	177,1	136,8	452,3	136,0
V_{G}	(mL.ciclo ⁻¹)	991 ± 198	756 ± 306	2034 ± 146	656 ± 425
V_{H_2}	(mL.ciclo ⁻¹)	496 ± 198	383 ± 194	1267 ± 77	381 ± 311
Y_{G}	H ₂ (%)	39	47	61	54
	CO ₂ (%)	61	53	39	46

Em termos de remoção de carboidratos, nota-se novamente uma ótima eficiência de remoção entre 88 e 98% para os ensaios. A eficiência de remoção de glicerina foi um pouco inferior a remoção de carboidratos: 76-97%, o que também é esperado devido à sua biodegradabilidade. É possível observar que, em relação à remoção de matéria orgânica e substratos, o ensaio operado com menor temperatura (20°C) foi o que atingiu as menores eficiências, o que pode ser atribuído a uma atividade metabólica menor devido à temperatura reduzida (Espinoza-Escalante *et al.*, 2009).

Em relação ao pH, novamente, não são notáveis variações significativas na medida do mesmo em relação a temperatura, desconsiderando o período de instabilidade no Ensaio 12. A alcalinidade total e os ácidos voláteis do afluente ficaram em torno de 550 mgCaCO₃.L⁻¹ e 150 mgHAc.L⁻¹, respectivamente. A alcalinidade total e os ácidos voláteis do efluente, no entanto, foram variáveis conforme a temperatura, mas não apresentaram uma tendência definida. A ordem de grandeza dessas medidas para o efluente foi de 250 mgCaCO₃.L⁻¹ para a alcalinidade total e 2100 mgHAc.L⁻¹ para os ácidos voláteis totais, o que significa que a alcalinidade foi consumida durante a geração dos ácidos.

Nota-se que os ensaios de temperatura mais baixa (20 e 25°C) tiveram predomínio de ácido acético (49,4 e 54,2 %, respectivamente) e que os de temperatura mais elevada (30 e 35°C) tiveram predomínio de ácido acético e etanol (Ensaio 30°C: 30,4 e 38,6 %, Ensaio 35°C: 39,9 e 31,7 %, respectivamente). As mudanças nos metabolitos solúveis com a variação da temperatura resultam da mudança da via metabólica induzida pelos diferentes microorganismos que eram dominantes a cada temperatura (Wang e Wan, 2008).

O desempenho do reator quanto à produção de biogás foi significativamente melhor no Ensaio a 30°C, no qual foram produzidos 2034 mL Biogás.ciclo⁻¹ e 1267 mL H₂.ciclo⁻¹, com 61% de hidrogênio, atingindo 129,0 molH₂.m⁻³.d⁻¹. Analisando a Figura 5.174 e a Tabela 5.36, percebe-se que a temperatura de 35°C tinha potencial para uma alta produção de hidrogênio, mas a quantidade exacerbada de biomassa que foi produzida no reator durante essa condição causou uma rápida queda na produção de hidrogênio, com consequente impossibilidade de retorno às condições iniciais (mesmo realizado a lavagem periódica no reator normalmente). No entanto, a série de sólidos indica que não houve desprendimento da biomassa imobilizada do suporte inerte em nenhum dos ensaios e as lavagens periódicas removeram por volta de 70% da biomassa por lavagem.

Analisando os rendimentos em relação a carga aplicada em termos de DQO e substrato, e a carga removida em termos de substrato, verifica-se que os melhores resultados foram

novamente obtidos a 30°C: 5,4 molH₂.kgDQO⁻¹, 1,4 molH₂.molSubstrato⁻¹ e 1,9 molH₂.molSubstrato⁻¹, respectivamente.

Figura 5.174. Produção volumétrica por ciclo de biogás (○) e hidrogênio (◇) nos Ensaio da Fase V.

Tabela 5.36. Comparação entre os valores médios da série de sólidos entre os Ensaio 16, 17, 12 e 18.

Parâmetro		20°C		25°C		30°C		35°C	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
M _{SVT}	(g)	17,7		67		18,4		65,5	
ST	(mg.L ⁻¹)	5283	3175	5157	2747	5086	3879	5124	3212
SVT	(mg.L ⁻¹)	4251	2156	4307	1936	3977	2854	3990	2164
SST	(mg.L ⁻¹)	83	128	70	96	62	91	88	94
SSV	(mg.L ⁻¹)	51	91	96	110	44	82	78	92

Lin (2004) também descobriu que a produção de hidrogênio aumenta a uma faixa temperatura entre 30-34°C em comparação com temperaturas variando entre 28-32°C. Em um reator anaeróbio contínuo alimentado com glicose (um substrato simples, de fácil assimilação por microrganismos), houve um aumento de 290 para 359 molH₂.m⁻³.d⁻¹ quando a faixa de temperatura foi aumentada. Wang e Wan (2008), por outro lado, realizaram testes em batelada para a produção anaeróbia de biohidrogênio partir de glicose e descobriram que o aumento da temperatura do processo é benéfico para a produtividade do mesmo, atingindo um ponto ótimo a 40°C. No entanto, seu estudo também mostrou que a produção de biomassa aumentou com a temperatura, mas isso não causou instabilidade no processo (provavelmente porque seus estudos em batelada tinham um volume de apenas de 150 mL); o que foi a principal causa da falha do processo a 35°C deste estudo.

5.5.5 Modelagem cinética dos Ensaios 16, 17 e 18

A Figura 5.175 mostra os valores obtidos experimentalmente (marcadores) e os valores obtidos pelo modelo cinético ajustado (linhas), ambos ao longo do ciclo, para as principais variáveis monitoradas e que estão relacionadas com o entendimento do metabolismo acidogênico para os Ensaios 16, 17 e 18. A Tabela 5.37 mostra os parâmetros cinéticos ajustados para todos os Ensaios na Fase V.

Figura 5.175. Perfis de substrato (■), efluente filtrado (○), ácido acético (●), ácido propiônico (▲), ácido butírico (●), etanol (▲), ácido valérico (●) e hidrogênio (◇) (valores experimentais e calculados pelo modelo).

Analisando essas figuras é possível notar, novamente, que o modelo foi eficiente em prever os dados experimentais em relação à concentração de substrato, etanol, ácidos acético, propiônico, butírico, valérico e hidrogênio, validando a interpretação do

comportamento dos parâmetros cinéticos nas diferentes condições experimentais implementadas.

Tabela 5.37. Parâmetros do modelo cinético para a Fase V.

Fase	Parâmetro	Ensaio			
		20°C	25°C	30°C	35°C
<i>Hidrólise e Acidogênese (positivo para produção H₂)</i>	k' _{1S} (h ⁻¹)	2,1	6,1	3,4	6,8
	k _{1HAc} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
	k _{1H} (h ⁻¹)	0,2	0,6	1,4	0,4
	k _{3HBu} (h ⁻¹)	0,0	0,3	0,0	0,3
	k _{3H} (h ⁻¹)	0,2	0,6	1,4	0,5
	k _{4HVa} (h ⁻¹)	0,2	0,2	0,1	0,2
	k _{4H} (h ⁻¹)	0,3	0,6	1,4	0,6
<i>Hidrólise e Acidogênese (negativo para produção H₂)</i>	k _{2HPr} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,9	0,0
	k _{2H} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,1	0,2
	k _{5EtOH} (h ⁻¹)	0,6	1,1	1,8	3
<i>Acetogênese</i>	k _{6HPr} (h ⁻¹)	4,9	0,2	6,0	0,0
	k _{6HAc} (h ⁻¹)	9,7	1,7	19,7	3,2
	k _{6H} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
	k _{7HPr} (h ⁻¹)	16,4	1,8	7,5	0,5
	k _{7HBu} (h ⁻¹)	1,6	0,1	0,5	0,1
	k _{7H} (h ⁻¹)	0,1	0,1	0,0	0,2
	k _{8HBu} (h ⁻¹)	2,8	0,4	1,2	0,5
	k _{8HVa} (h ⁻¹)	2,8	0,4	0,0	0,5
	k _{8H} (h ⁻¹)	0,0	0,2	0,0	0,6
<i>Metanogênese</i>	k _{9HAc} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
	k _{9M} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
	k _{10H} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
	k _{10M} (h ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Crescimento da biomassa</i>	k _{11HAc} (h ⁻¹)	4,2	0,7	8,5	1,3

Analisando a influência da temperatura nas rotas metabólicas, nota-se que a produção de hidrogênio acontece de forma semelhante pela conversão de substrato em ácido acético, butírico e valérico (20°C: $k_{1H} = 0,2 \text{ h}^{-1}$, $k_{3H} = 0,2 \text{ h}^{-1}$, $k_{4H} = 0,3 \text{ h}^{-1}$; 25°C: $k_{1H} = 0,6 \text{ h}^{-1}$, $k_{3H} = 0,6 \text{ h}^{-1}$, $k_{4H} = 0,6 \text{ h}^{-1}$; 30°C: $k_{1H} = 1,4 \text{ h}^{-1}$, $k_{3H} = 1,4 \text{ h}^{-1}$, $k_{4H} = 1,4 \text{ h}^{-1}$; 35°C: $k_{1H} = 0,4 \text{ h}^{-1}$, $k_{3H} = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $k_{4H} = 0,6 \text{ h}^{-1}$), o que é uma tendência encontrada no ensaio realizado em batelada alimentada neste trabalho. Porém, o Ensaio 12, a 30°C, apresentou os maiores valores dos parâmetros cinéticos.

Analisando as reações prejudiciais para a produção de hidrogênio, pode-se inferir que o aumento de temperatura aumenta o consumo de hidrogênio na rota do ácido propiónico (20°C to 35°C: $k_{2H} = 0,0 \text{ h}^{-1}$, $k_{2H} = 0,0 \text{ h}^{-1}$, $k_{2H} = 0,1 \text{ h}^{-1}$, $k_{2H} = 0,2 \text{ h}^{-1}$) e na produção de etanol ($k_{5\text{ETOH}} = 0,6 \text{ h}^{-1}$, $k_{5\text{ETOH}} = 1,1 \text{ h}^{-1}$, $k_{5\text{ETOH}} = 1,8 \text{ h}^{-1}$, $k_{5\text{ETOH}} = 3,0 \text{ h}^{-1}$), embora o aumento da temperatura também tenha aumentado a produção de hidrogênio a partir da acidogênese.

A acetogênese, novamente, teve um papel muito menor na produção de hidrogênio quando comparada com a acidogênese, como é possível ver pelos parâmetros k_{6H} , k_{7H} , k_{8H} de todos os ensaios.

Com relação à metanogênese, a mesma foi completamente inibida, desta forma são justificados os valores de $k_{9\text{HAc}}$, k_{9M} , k_{10H} , k_{10M} iguais a $0,0 \text{ h}^{-1}$ em todos os Ensaios. Finalmente, quanto ao consumo de ácido acético (para o crescimento de microorganismos como *Megasphaera*), é possível observar que o mesmo teve maior importância no Ensaio 12 ($k_{11\text{HAc}} = 8,5 \text{ h}^{-1}$).

5.5.6 Modelo de Arrhenius e estimativa da energia de ativação

Uma vez que o ensaio realizado a 35°C foi muito influenciada pelo crescimento da biomassa, suas constantes cinéticas foram excluídas do ajuste. As constantes cinéticas que foram efetivamente utilizadas são apresentadas na Tabela 5.38. A Figura 5.176 mostra o ajuste à Equação Arrhenius linearizada.

A partir da Figura 5.176 e do ajuste linearizado, foi possível estimar as seguintes energias de ativação para as Equações 4.51 a 4.54: $135,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $220,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $146,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $109,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 5.38. Constantes cinéticas usadas para o ajuste na Equação de Arrhenius.

Constante Cinética	20°C	25°C	30°C
$k_{1H} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,2	0,6	1,4
$k_{2H} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0	0,0	0,1
$k_{3H} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,2	0,6	1,4
$k_{4H} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,3	0,6	1,4

Figura 5.176. Ajuste das constantes cinéticas ao modelo linearizado da equação de Arrhenius.

5.6 CARACTERIZAÇÃO FILOGENÉTICA DO CONSÓRCIO MICROBIANO – PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO

Visando um melhor entendimento do processo de codigestão do soro com a glicerina para a produção de hidrogênio realizou-se a caracterização filogenética do consórcio bacteriano presente no AnSBBR quando se obteve o melhor desempenho em relação à produção de biogás (Ensaio 12). Para isso, ao final do período operacional (18 dias) amostra de biomassa foi coletada e, a partir dela, 87 clones (fragmentos de 16s RNAr) foram analisados. A população dominante no reator nesta condição foi de microrganismos filogeneticamente afiliados com o Filo Firmicutes (96,5 %) e, em reduzida porcentagem, com o Filo Bacteroidetes (3,5 %). A classificação dos clones dentro do filo dominante foi a seguinte: 52,4 % gênero *Ethanoligenens*; 41,6 % *Megasphaera*, 3,6 % *Pectinatus* e 2,4 % *Lactococcus* (Figura 5.177).

Figura 5.177. Árvore filogenética construída com 30 sequências de nucleotídeos a partir de distâncias evolutivas inferidas usando o método Neighbor-Joining (Saitou e Nei, 1987). A porcentagem de réplicas da árvore está apresentada próximo aos ramos e foi calculada com base em teste de bootstrap com 1000 réplicas (Felsenstein, 1985). As distâncias evolutivas foram calculadas usando o método de Jukes e Cantor (1969).

As sequências dos 87 clones foram agrupadas em 9 Unidades Taxonômicas Operacionais (OTU) com similaridade entre si de 95 %. Posteriormente ao agrupamento das sequências, encontrou-se a sequência representativa de cada UTO, a qual foi comparada com aquelas depositadas no banco de dados (Tabela 5.39).

Tabela 5.39. Caracterização filogenética do consórcio microbiano no AnSBBR (Ensaio 12).

OTU	Classificação	Número de clones	Afiliação filogenética		Produtos de fermentação*	Produtor de H ₂ *	Referência
			Espécie do Genbank	Número de acesso			
1	Ruminococcaceae	38	<i>Ethanoligenens harbinense</i>	AY295777	99,5	Etanol, ácido acético	Xing <i>et al.</i> , 2006
2		4			99,3		
3		1			94,9		
6		1			99,2		
4	Veillonellaceae	33	<i>Megasphaera elsdenii</i>	U95027	94,1	Ácidos acético, butírico e capróico	Hino <i>et al.</i> , 1991
5		2	<i>Megasphaera</i> sp.	AB717067	100	-	Yamamoto <i>et al.</i> , 2014
7		3	<i>Pectinatus</i> sp.	FJ668028	99,7	Ácido acético e propiônico	Castelló <i>et al.</i> , 2009
8	Streptococcaceae	2	<i>Lactococcus lactis</i>	AY626142	100	Ácido láctico	Sikora <i>et al.</i> , 2013
9	Bacteroidaceae	3	<i>Bacteroides</i> sp.	DQ168847	99,1	-	Ren <i>et al.</i> , 2007

* produtos da fermentação e produção de hidrogênio para membros do gênero/espécies de acordo com as referências citadas

As sequências representativas das UTOs 1, 2, 3 e 6 foram semelhantes a *Ethanoligenens harbinense* (AY295777) com elevada similaridade (Tabela 5.39). Este microrganismo foi isolado a partir de lodo de reator CSTR tratando água residuária da produção de melaço (Xing *et al.* (2006). Trata-se de uma bactéria gram positiva, anaeróbia obrigatória, não formadora de endósporos, que cresce em ampla faixa de temperatura (20-44 °C) e pH (3,5-9,0) e possui elevada capacidade auto-agregativa (Xing *et al.*, 2006). É capaz de fermentar vários mono, di e oligossacarídeos, e os produtos da fermentação da glicose são o ácido acético, o etanol, o hidrogênio e o gás carbônico. A presença dominante de microrganismos relacionados com a espécie *Ethanoligenens harbinense* justifica a distribuição dos compostos intermediários formados, entre os quais o etanol e o ácido acético perfazem mais que 70 % do total.

Devido à elevada capacidade auto-agregativa e ao desempenho na produção de hidrogênio, *Ethanoligenens harbinense* YUAN-3 tem sido utilizado em diversos trabalhos acerca de produção do referido gás. Xing *et al.* (2008) utilizaram *E. harbinense* YUAN-3 como inóculo e avaliaram a produção de hidrogênio em CSTR alimentado com glicose em

condições não estéreis. Ao final do período experimental (21 dias), os autores identificaram que microrganismos invasores (Filo Firmicutes e Bacteroidetes) estavam presentes no reator, mas a população dominante era de YUAN-3 muito provavelmente devido a elevada capacidade agregativa deste microrganismo (Ren *et al.*, 2009).

Recentemente, a caracterização filogeneticamente da biomassa presente nos biorreatores produtores de hidrogênio têm sido realizada com o objetivo de melhorar o entendimento sobre como os parâmetros operacionais podem selecionar diferentes grupos microbianos e, qual é o efeito dessa seleção no desempenho dos biorreatores. Etchebehere *et al.* (2016) compilaram informações acerca da caracterização de biomassa proveniente de diversos biorreatores e, segundo os autores os gênero microbianos encontrados podem ser divididos em três grande grupos: (1) gêneros, como *Clostridium* e *Enterobacter*, os quais agrupam espécies com elevada capacidade de produção de hidrogênio; (2) microrganismos pertencentes a gêneros, tais como *Pectinatus*, *Megasphaera*, *Prevotella*, que exibem metabolismo fermentativo com reduzido rendimento de produção de hidrogênio e (3) gêneros que agrupam microrganismos que não são capazes de produzir hidrogênio, tais como as bactérias lácticas (*Lactobacillus*).

O segundo grupo de microrganismos dominantes ao final do período experimental foi relacionado com membros da Família Veillonellaceae (*Megasphaera* e *Pectinatus*). Cerca de 40 % do total de clones analisados foram afiliados com membros do gênero *Megasphaera*. A UTO 4, que agrupou 33 clones, foi relacionada com *Megasphaera elsdenii* (94.1%). Trabalhos recentes sobre a produção de hidrogênio em diversas configurações de reator, utilizando diferentes águas residuárias como fonte de carbono e diferentes fontes de inóculo têm reportado a presença de microrganismos afiliados ao gênero *Megasphaera* (Ren *et al.*, 2007; Castelló *et al.*, 2009, Anzola-Rojas *et al.*, 2015). A maioria das espécies do gênero *Megasphaera* não consome açúcares e possui capacidade de consumir ácidos orgânicos e produzir reduzidas quantidades de hidrogênio. Destaca-se que a presença destes microrganismos em reatores produtores de hidrogênio poderia aumentar a produção de hidrogênio após o consumo dos açúcares, todavia, eles são observados em reatores que apresentam reduzido/mediano desempenho (Etchebehere *et al.* (2016)).

A espécie *Megasphaera elsdenii* é um microrganismo gram negativo, anaeróbio obrigatório e que normalmente é encontrada no rumem bovino. Uma das características marcantes deste microrganismo envolve a capacidade que ele possui em utilizar o ácido láctico produzido no rumem, desempenhando assim um papel fundamental na prevenção da acidose nos animais. É também capaz de fermentar glicose produzindo principalmente ácido butírico,

além de ácido acético e capróico, e liberando hidrogênio, o qual é substrato para a produção de metano nos bovinos (Hino *et al.*, 1991).

A elevada proporção (41.6 %) de microrganismos afiliados ao gênero *Megasphaera* poder ser justificada pela capacidade metabólica que estes microrganismos possuem em utilizar ácidos orgânicos como substrato. No caso do presente estudo, sugere-se que o ácido acético proveniente da fermentação dos carboidratos realizada por microrganismos do gênero *Ethanoligenens* e, também, o ácido láctico, componente do soro (Ensaio 7, 75% soro e 25% glicerina), tenham favorecido a seleção de microrganismos semelhantes à *Megasphaera*. Ressalta-se também que, segundo Hino *et al.* (1991), a presença de ácido acético estimula o crescimento de *Megasphaera elsdenii* e promove a produção de ácido butírico, todavia, neste caso a produção de hidrogênio não ocorre. Certamente a ocorrência desse microrganismo em diversos reatores acidogênicos aplicados à produção de hidrogênio deve-se à versatilidade metabólica exibida por ele, uma vez que eles podem atuar fermentando glicose com a produção de ácidos orgânicos e hidrogênio e, também, podem desempenhar papel de consumidores de ácidos orgânicos.

Conforme apresentado no início desta seção, o consórcio microbiano estudado apresentou dominância de microrganismos relacionados aos gêneros *Ethanoligenens* e *Megasphaera* (94 % do total) e, em reduzida porcentagem foram observados clones afiliados com microrganismos dos gêneros *Pectinatus* (OTU 7), *Lactococcus* (OTU 8), ambos pertencentes ao Filo Firmicutes e, também Bacteroides (OTU 9) (Tabela 5.39).

Microrganismos do gênero *Pectinatus* são capazes de consumir ácido láctico produzindo ácido propiônico. Castelló *et al.*, (2009) observaram microrganismos relacionados com esse gênero em reator UASB aplicado à produção de hidrogênio a partir de soro. No referido estudo, tais microrganismos foram responsáveis pelo consumo de ácido láctico gerado a partir da fermentação da lactose do soro. Ferraz Júnior *et al.* (2015) avaliaram a produção de hidrogênio a partir de vinhaça bruta e também observaram a predominância de microrganismos relacionados com *Pectinatus* em diversas condições experimentais.

Em diversos estudos a presença de bactérias lácticas é bastante frequente em reatores alimentados com soro (Castelló *et al.*, 2009; Castelló *et al.*, 2011), todavia, sabe-se que não se trata de microrganismo produtor de hidrogênio e, muitas vezes, o reduzido desempenho dos biorreatores é justificado pela predominância de bactérias lácticas em detrimento das produtoras de hidrogênio. Acredita-se que no presente estudo a aplicação da codigestão (75:25 % soro:glicerina), além das condições operacionais, tenha atuado de maneira a contribuir para seleção de microrganismos produtores de hidrogênio ao invés das bactérias

láticas. Somente 2.4 % dos clones foram relacionadas com bactérias láticas (OTU 8). A última OTU 9, que agrupou somente 3 clones, foi a única não relacionada com o Filo Firmicutes. Trata-se de clones filogeneticamente afiliados com bactéria não cultivada do gênero *Bacteroides*, que podem produzir hidrogênio (REF).

Em suma, pode-se dizer que nesta condição operacional, a comunidade microbiana presente no AnSBBR foi dominada por *Ethanoligenens* e *Megasphaera*. Sugere-se que os carboidratos podem ter sido consumidos por microrganismos tais como *Ethanoligenens* com a produção de ácido acético etanol, hidrogênio. Acredita-se que microrganismos semelhantes a *Megasphaera* podem ter sido responsáveis pelo consumo de ácido acético observado e, também, pela fermentação de carboidratos e produção de ácido butírico. Sugere-se que o melhor desempenho do reator nesta condição operacional em relação às outras pode residir na seleção de microrganismos produtores de hidrogênio e não de bactérias láticas.

6 CONCLUSÕES

A codigestão entre soro e glicerina foi avaliada em um AnSBBR com recirculação da fase líquida aplicado à produção de biometano e biohidrogênio.

Para a produção de biometano:

- A condição com 75% de soro e 25% de glicerina obteve os melhores resultados: produtividade molar de $101,8 \text{ molCH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e rendimento por carga aplicada com base em matéria orgânica de $13,3 \text{ molCH}_4 \cdot \text{kgDQO}^{-1}$;
- Esses resultados representam um aumento de produtividade de cerca de 9% e 30% quando a produtividade obtida é comparada com a digestão anaeróbia de soro e glicerina puros, respectivamente;
- A produção de metano no melhor ensaio aconteceu predominantemente pela rota hidrogenotrófica.

Para a produção de biohidrogênio:

- A melhor razão de mistura entre soro e glicerina foi de 75% soro e 25% glicerina (base DQO);
- A melhor condição operacional de produção de hidrogênio foi de $7000 \text{ mgDQO} \cdot \text{L}^{-1}$, tempo de ciclo de 3 h e tempo de enchimento de 1,5 h (modo batelada alimentada), o que representa uma COAV de $23,9 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, a 30°C ;
- O ensaio com essas condições operacionais obteve uma produtividade molar de $129,0 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e rendimento de $5,4 \text{ molH}_2 \cdot \text{kgDQO}^{-1}$;
- Esses resultados representam um aumento de produtividade de 145% em relação a mono-digestão do soro, o que indica o benefício significativo da adição de glicerina ao afluente, provavelmente devido à sua capacidade tamponante, e à otimização das condições operacionais;
- Tanto o aumento da concentração do afluente quanto a utilização do modo batelada alimentada foram benéficos para a produção de H_2 ;
- A adição de glicerina e o aumento da COAV balancearam as rotas de produção de hidrogênio, pois o hidrogênio foi produzido de forma mais equilibrada pelas vias do ácido acético, butírico e valérico;

- A caracterização do consórcio microbiano do melhor ensaio (COAV de $23,9 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ a 30°C em modo batelada alimentada) indicou que a comunidade microbiana presente no AnSBBR foi dominada por *Ethanoligenens* e *Megasphaera*, indicando que os carboidratos possam ter sido consumidos por microrganismos tais como *Ethanoligenens* com a produção de ácido acético etanol e hidrogênio, e que microrganismos semelhantes a *Megasphaera* possam ter sido responsáveis pelo consumo de ácido acético observado e, também, pela fermentação de carboidratos e produção de ácido butírico, ou seja, o melhor desempenho do reator pode ser atribuído à seleção de microrganismos produtores de hidrogênio e não de bactérias lácticas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos no presente trabalho, são apresentadas sugestões para futuros estudos de produção de hidrogênio em reatores anaeróbios de biomassa imobilizada realizando a codigestão entre soro e glicerina:

- Estudar a influência dos seguintes parâmetros: velocidade ascensional, tipo de suporte e solução de sais;
- Estudar o controle do crescimento da biomassa em temperaturas superiores a 30°C, pois houve indícios de que a produção de biohidrogênio poderia ter sido ainda maior a uma temperatura de 35°C caso houvesse maior controle do crescimento da biomassa;
- Realizar caracterização filogenética em cada ensaio (e não apenas na melhor condição) para identificar a influência da adição de cosubstrato e da variação da carga orgânica nos microrganismos;
- Realizar ensaios com a glicerina bruta e o soro de leite industrial para determinar a melhor condição de operação do sistema proposto.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ak, N., 2013. Organic waste feedstocks to energy. *Life Sciences Journal*, 10, 233-241.
- Alibardi, L., Cossu, R., 2015. Composition variability of the organic fraction of municipal solid waste and effects on hydrogen and methane production potentials. *Waste Management*, 36, 147-155, 2015.
- Alzate-Gaviria, L.M.; Sebastian, P.J.; Pérez, A.; Eapen, D. 2007 Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3141-3146.
- Anzola-Rojas, M.P.; Fonseca, S.G.; Silva, C.C.; Oliveira, V.M.; Zaiat, 2015. M. The use of the carbon/nitrogen ratio and specific organic loading rate as tools for improving biohydrogen production in fixed-bed reactors. *Biotechnology. Reports*, 5, 46-54.
- Argun, H.; Kargi, F.; Kapdan, I.; Oztekin, R. 2008. Biohydrogen production by dark fermentation of wheat powder solution: Effects of C/N an C/P ratio hydrogen yield and formation rate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1813-1819.
- Ashworth, G. S., Azevedo, P. 2009. Preface. "Agricultural Wastes" Ed.: Nova Science, New York.
- Astals, S., Ariso, M., Galí, A., Mata-Alvarez, J. 2011. Co-digestion of pig manure and glycerine: Experimental and modelling study. *Journal of Environmental Management*, 92, 1091-1096.
- Astals, S., Nolla-Ardèvol, V., Mata-Alvarez, J. 2012. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate. *Bioresource Technology*, 110, 63-70.
- Baba, Y.; Tada, C.; Watanabe, R.; Fukuda, Y.; Chida, N.; Nakai, Y., 2013. Anaerobic digestion of crude glycerol from biodiesel manufacturing using a large-scale pilot plant: Methane production and application of digested sludge as fertilizer. *Bioresource Technology*, 140, 342-348.
- Bagley, D.M.; Brodtkorb, T.S., 1999. Modeling microbial kinetics in an anaerobic sequencing batch reactor – model development and experimental validation. *Water and Environment Research*, 71, 1320-1332.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T., Siegrist, H., Vavilin, V.A. 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Science and Technology*, 45, 65-73.

- Bezerra, R.A., Rodrigues, J.A.D., Ratusznei, S.M., Zaiat, M., Foresti, E., 2007. Whey treatment by AnSBBR with circulation: Effects of organic loading, shock loads, and alkalinity supplementation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 143, 257-275.
- Bezerra, R.A.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E., 2009. Effects of feed time, organic loading and shock loads in the anaerobic whey treatment by an AnSBBR with circulation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 157, 140-158.
- Bezerra, R.A.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E., 2011. Effect of organic load on the performance and methane production of an AnSBBR treating effluent from biodiesel production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 165, 347-368.
- Bondioli, P.; Bella, L.D., 2005. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107, 153-157.
- Borges, A.C.; Siman, R.R.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E.; Borzani, W. 2004. Stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass: a behavior study when submitted to different fill times. *Water Science and Technology*, 49, 311-318.
- Bouallagui, H., Lahdheb, H., Romdan, E. B., Rachdi, B., Hamdi, M., 2009. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with cosubstrates addition. *Journal of Environmental Management*, 90, 1844-1849.
- Boubaker, F., Ridha, B.C., 2008. Modelling of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste using anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). *Bioresource Technology*, 99, 14, 6565-6577.
- Bravo, I.S.M.; Lovato, G.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M. 2015. Biohydrogen Production in an AnSBBR Treating Glycerin-Based Wastewater: Effects of Organic Loading, Influent Concentration, and Cycle Time. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 175, 1892-1914.
- Carvalhinha, P.P., Flôres, A, Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E 2010. AnSBBR applied to the treatment of metalworking fluid wastewater: effect of organic and shock load. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 162, 1708-1724.
- Carvalho, F.; Prazeres, A.R.; Rivas, J., 2013. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. *Science of Total Environment*, 445, 385-396.

- Castelló, E.; Garcia Santos, C.; Iglesias, T.; Paolino, G.; Wenzel, J.; Borzacconi, L.; Etchebehere, C. 2009. Feasibility of biohydrogen production from cheese whey using a UASB reactor: Links between microbial community and reactor performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5674-5682.
- Castelló, E.; Perna, V.; Wenzel, J.; Borzacconi, L.; Etchebehere, C. 2011 Microbial community composition and reactor performance during hydrogen production in a UASB reactor fed with raw cheese whey inoculated with compost. *Water Science and Technology*, 64, 2265-2273.
- Chandra, R.; Takeuchi, H.; Hasegawa, T. 2012. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 1462-1476.
- Cheong, D.; Hansen, C.L. 2008. Effect of feeding strategy on the stability of anaerobic sequencing batch reactor responses to organic loading conditions, *Bioresource Technology*, 99, 5058-5068.
- Chernicharo, C.A.L. 1997. Reatores Anaeróbios. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Ed.: DESA/UFMG, Belo Horizonte, 1997.
- Dague, R.R.; Habben, C.E.; Pidaparti, S.R. 1992 Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology* 26, 2429-2432.
- Dai, X., Duan, N., Dong, B., Dai, L. 2013. High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: Stability and performance. *Waste Management.*, 33, 2, 308-316.
- Damasceno, L.F.D.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.R.; Zaiat, M.; Foresti, E. 2007 Effects of feeding time and organic loading in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating diluted whey. *Journal of Environmental Management*, 85(4), 927-935.
- Das, D.; Veziroglu, T. N. 2001. Hydrogen production by biological processes : a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 13-28.
- Del Nery, V. 1987. Utilização de Lodo Anaeróbio Imobilizado em Gel no Estudo de Partida de Reatores de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil - Hidráulica) - Universidade de São Paulo.
- Deng, Y.Y; Blok, K.; Van der Leun, K. 2012. Transition to a fully sustainable global energy system. *Energy Strategy Reviews*, 1, 109-121.

- Dubois, S. M.; Gilles, K.A.; Hamilton, J.L.; Rebers, P.A.; Smith, F., 1956. Colorimetric Methods for determination of sugar and related substance. *Analytical Chemistry*, 228, 13-21.
- Espinoza-Escalante, F. M., Pelayo-Ortíz, C., Navarro-Corona, J., González-García, Y., Bories, A., & Gutiérrez-Pulido, H., 2009. Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of agave tequilana weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. *Biomass and Bioenergy*, 33(1), 14-20.
- Esposito, G., Frunzo, L., Giordano, A., Liotta, F., Panico, A., Pirozzi, F., 2012. Anaerobic co-digestion of organic wastes. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 11, 325-341.
- Etchebehere, C.; Castelló, E.; Wenzel, J.; Anzola-Rojas, M.P.; Borzacconi, L.; Buitrón, G.; Cabrol, L.; Carminato, V.M.; Carrillo-Reyes, J.; Cisneros-Pérez, C.; Fuentes, L.; Moreno-Andrade, I.; Razo-Flores, E.; Filippi, G.R.; Tapia-Venegas, E.; Toledo-Alarcón, J.; Zaiat, M. 2016. Microbial communities from 20 different hydrogen-producing reactors studied by 454 pyrosequencing. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1, 1-14.
- Felsenstein, J., 1985. Confidence limits on phylogenies: An approach using the bootstrap. *Evolution*, 39, 783-791.
- Fernández, C.; Carracedo, B.; Martínez, E. J.; Gómez, X.; Morán, A., 2014. Application of a packed bed reactor for the production of hydrogen from cheese whey permeate: Effect of organic loading rate. *Journal of Environmental Science and Health*, 49, 210-217.
- Ferraz Júnior, A.D. N.; Etchebehere, C.; Zaiat, M., 2015. Mesophilic hydrogen production in acidogenic packed-bed reactors (APBR) using raw sugarcane vinasse as substrate: Influence of support materials. *Anaerobe*, 34, 94-105.
- Fountoulakis, M.S., Petousi, I., Manios, T., 2010. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. *Waste Management*, 30, 1849-1853.
- Fuzzato, M.C.; Adorno, M.A.T.; Pinho, S.C. 2009. Simplified mathematical model for an anaerobic sequencing batch biofilm reactor treating lipid-rich wastewater subject to rising organic loading rates. *Environmental Engineering Science*, 26, 1197-1206.
- Garcia, M.L.; Lapa, K.R.; Foresti, E.; Zaiat, M., 2008. Effects of bed materials on the performance of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor treating domestic sewage. *Journal of environmental management*, 88, 1471-1477.

- Goberna, M., Schoen, M.A., Sperl, D., Wett, B. Insam, H., 2010. Mesophilic and thermophilic co-fermentation of cattle excreta and olive mill wastes in pilot anaerobic digesters. *Biomass Bioenergy*, 34, 340-346.
- Hagelqvist, A., 2013. Batchwise mesophilic anaerobic co-digestion of secondary sludge from pulp and paper industry and municipal sewage sludge. *Waste Management*, 33, 820-824.
- Hartmann, H., Ahring, B.K., 2005. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure. *Water Research*, 39 1543-1552.
- Hino, T.; Miyazaki, K.; Kuroda, S., 1991. Role of extracellular acetate in the fermentation of glucose by a ruminal bacterium *Megasphaera elsdenii*. *Journal of General and Applied Microbiology*, 37, 121-129.
- Inoue, R.K.; Lima, D.M.F.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M., 2014. Effect of organic loading rate and fill time on the biohydrogen production in a mechanically stirred AnSBBR treating synthetic sucrose based wastewater. *Journal of Environmental Management*, 174, 2326-2349.
- Ito, T.; Nakashimada, Y.; Senba, K.; Matsui, T.; Nishio, N., 2005. Hydrogen and ethanol production from glycerol containing wastes discharges after biodiesel manufacturing process. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, 260-265.
- Jiménez, J., Guardia-Puebla, Y., Cisneros-Ortiz, M.E., Morgan-Sagastume, J.M., Guerra, G., Noyola, A., 2015. Optimization of the specific methanogenic activity during the anaerobic co-digestion of pig manure and rice straw, using industrial clay residues as inorganic additive. *Chemical Engineering Journal*, 259, 703-714, 2015.
- Jukes, T.H.; Cantor, C.R., 1969. Evolution of protein molecules. In: Munro HN, editor, *Mammalian Protein Metabolism*. Academic Press, New York.
- Kacprzak, A., Krzystek, L., Ledakowicz, S., 2010. Co-digestion of agricultural and industrial wastes. *Chemical Papers*, 64, 127-131.
- Kim, S; Han, S; Shin, H., 2006. Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16 S rDNA-based analysis of the microbial community in a continuous fermenter. *Process Biochemistry*, 41, 199-207.
- Kumar, S., 2008. *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production. Principles and Applications*. Ed.: Wiley-Blackwell, Nova Deli.
- Lay, J.J.; Lee, Y.J.; Noike, T., 1999. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. *Water Research*, 33, 2579-2586.

- Lee, D.-J.; Show, K.-Y.; Su, A., 2011. Dark fermentation on biohydrogen production: pure culture. *Bioresource Technology*, 102, 8393-8402.
- Leite, J.A.C.; Fernandes, B.S.; Pozzi, E.; Barboza, M.; Zaiat, M., 2008 Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 579-586.
- Lettinga, G.; Haandel, A.C., 1993. Anaerobic Digestion for Energy Production and Environmental Protection. In: Johansson, T.B. *et al.* (Ed.) *Renewable Energy: Sources for Fuels and Electricity*. Island Press, California.
- Lima, D.M.F.; Inoue, R.K.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M., 2015. Biohydrogen from cheese whey treatment in an AnSBBR: achieving process stability. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32, 397-408.
- Lima, D.M.F.; Lazaro, C.Z.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M., 2016. Optimization performance of an AnSBBR applied to biohydrogen production treating whey. *Journal of Environmental Management*, 169, 191-201.
- Lin, C.; Lay, C., 2005. A nutrient formulation for fermentative hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 285-292.
- Lin, C.C.R., 2004. Fermentative hydrogen production at ambient temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 715-720.
- Lovato, G.; Bezerra, R.A.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M., 2012. Effect of feed strategy on methane production and performance of an AnSBBR treating effluent from biodiesel production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 166, 2007-2029.
- Lovato, G.; Moncayo Bravo, I.S.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M., 2015. The effect of organic load and feed strategy on biohydrogen production in an AnSBBR treating glycerin-based wastewater. *Journal of Environmental Management*, 154, 128-137.
- Ma, J., Van Wambeke, M., Carballa, M., Verstraete, W., 2008. Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol. *Biotechnology Letters*, 30, 861-867.
- Manssouri, M.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.; Zaiat, M., 2013. 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*, 171, 1832-1854.

- Mata-Alvarez, J.; Dosta, J.; Romero-Güiza, M.S.; Fonoll, X.; Peces, M.; Astals, S., 2014. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 412-427.
- Mockaitis, G.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Foresti, E., 2006. Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity. *Journal of Environmental Management*, 79, 198-206.
- Mor, S.; Ravindra, K.; De Visscher, A.; Dahiya, R.P.; Chandra, A., 2006. Municipal solid waste characterization and its assessment for potential methane generation: A case study. *Science of Total Environment*, 371, 1-10.
- Oliveira, D.S.; Prinholato, A.C.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Foresti, E., 2009. AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: effect of organic load and fill time. *Journal of Environmental Management*, 90, 3070-3081.
- Oliveira, R.P.; Ghilardi, J.A.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Foresti, E., 2008. Anaerobic sequencing batch biofilm reactor applied to automobile industry wastewater treatment: Volumetric loading rate and feed strategy effects. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47, 1380-1389.
- Oliveira, R.P.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Foresti, E., 2010. Interaction Effects of Organic Load and Cycle Time in an ASBR Applied to a Personal Care Industry Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Management*, 91, 2499-2504.
- Ottaviano, L.M., 2014. Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado a partir de água residuária de soro de queijo em condição termófila. 2014. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Perna, V.; Castellé, E.; Wenzel, J.; Zampol, C.; Fontes Lima, D.M.; Borzacconi, L.; Varesche, M.B.; Zaiat, M.; Etchebehere, C., 2013. Hydrogen production in an upflow anaerobic packed bed reactor used to treat cheese whey. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 54-62.
- Ramos, A.C.T.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M., 2003. Mass transfer improvement of a fixed bed anaerobic sequencing batch reactor with liquid-phase circulation. *Interciencia*, 28, 214-219.
- Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Camargo, E.F.M.; Zaiat, M.; Borzani, W., 2000. Feasibility of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 75, 127-132.

- Ren, N.; Defeng Xing, D.; Rittmann, B.E.; Zhao, L.; Xie, T.; Zhao, X., 2007. Microbial community structure of ethanol type fermentation in bio-hydrogen production. *Environmental Microbiology*, 9, 1112-1125.
- Ren, N.; Li, J.; Li, B.; Wang, Y.; Liu, S., 2006. Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2147-2157.
- Ren, N.; Xie, T.; Xing, D., 2009. Composition of extracellular polymeric substances influences the autoaggregation capability of hydrogen-producing bacterium *Ethanoligenens harbinense*. *Bioresource Technology*, 100, 5109-5113.
- Ripley, L.E.; Boyle, W.C.; Converse, J.C., 1986. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digester of High-Strength Wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 58, 406-411.
- Rittman, B.; Mccarty, P., 2001. *Biotechnology del Medio Ambiente: Principios y Aplicaciones*. Ed.: McGraw-Hill, New York.
- Rivero, M.; Solera, R.; Perez, M., 2014. Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge with glycerol: Enhanced biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 2481-2488.
- Robra, S.; Cruz, R.S.; Oliveira, A.M.; Neto, J.A.A.; Santos, J.V., 2010. Generation of biogas using crude glycerin from biodiesel production as a supplement to cattle slurry. *Biomass and Bioenergy*, 34, 1330-1335.
- Rodrigues, J.A.D.; Oliveira, R.P.; Ratusznei, S.; Zaiat, M., 2011. AnSBBR applied to a personal care industry wastewater treatment: effects of fill time, volume treated per cycle, and organic load. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 163, 127-142.
- Rodrigues, J.A.D.; Pinto, A.G.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Gedraite, R., 2004. Enhancement of the performance of an anaerobic sequencing batch reactor treating low strength wastewater through implementation of a variable stirring rate program. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21, 423-434.
- Rosa, P.R.F.; Santos, S.C.; Silva, E.L. 2014. Different ratios of carbon sources in the fermentation of cheese whey and glucose as substrates for hydrogen and ethanol production in continuous reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 1288-1296.
- Russell, J.B., 1980. *General Chemistry*. McGraw-Hill Education.

- Sá, L.R.V.; Cammarota, M.C.; Oliveira, T.C.; Oliveira, E.M.M.; Matos, A.; Leitão, V.S.F., 2013. Pentoses, hexoses and glycerin as substrates for biohydrogen production: An approach for Brazilian biofuel integration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 2986-2997.
- Saitou, N.; Nei, M., 1987. The neighbor-joining method: A new method for reconstructing phylogenetic trees. *Molecular Biology and Evolution*, 4, 406-425.
- Selma, V.C.; Cotrim, L.H.B.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E., 2010. ASBR applied to the treatment of biodiesel production effluent: effect of organic load and fill time on performance and methane production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 162, 2365-2380.
- Shah, F.A.; Mahmood, Q.; Rashid, N.; Pervez, A.; Raja, I.A.; Shah, M.M., 2015. Co-digestion, pretreatment and digester design for enhanced methanogenesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 627-642.
- Shanmugam, P., Horan, N.J., 2009. Optimising the biogas production from leather fleshing waste by co-digestion with MSW. *Bioresource Technology*, 100, 4117-4120.
- Shi, X.S.; Yuan, X.Z.; Wang, Y.P.; Zeng, S.J.; Qiu, Y.L.; Guo, R.B.; Wang, L.S., 2014. Modeling of the methane production and pH value during the anaerobic co-digestion of dairy manure and spent mushroom substrate. *Chemical Engineering Journal*, 244, 258-263.
- Sialve, B.; Bernet, N.; Bernard, O., 2009. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances*, 27, 409-416.
- Siddique, M.N.I.; Munaim, M.A.S.; Zularisam, A.W., 2014. Mesophilic and thermophilic biomethane production by co-digesting pretreated petrochemical wastewater with beef and dairy cattle manure. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 20, 331-337.
- Sikora, A.; Błaszczuk, M.; Jurkowski, M.; Zielenkiewicz, U., 2013. Lactic Acid Bacteria in Hydrogen-Producing Consortia: On Purpose or by Coincidence? Lactic Acid Bacteria – R&D for Food, Health and Livestock Purposes.
- Silva, R.C.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M., 2013. Anaerobic treatment of industrial biodiesel wastewater by an ASBR for methane production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170, 105-118.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 2012. APHA, AWWA, WPCF. 22th edition, American Public Health Association, Washington.

- Tamura K.; Stecher G.; Peterson D.; Filipski, A.; Kumar, S., 2013. MEGA6: Molecular Evolutionary Genetics Analysis version 6.0. *Molecular Biology and Evolution*, 30, 2725-2729.
- Tanisho, S., 2001. A scheme for developing the yield of hydrogen by fermentation. *An Approach to Environmentally Acceptable Technology*, 131-140.
- Teghammar, A.; Forgács, G.; Horváth, I.S.; Taherzadeh, M.J., 2014. Techno-economic study of NMMO pretreatment and biogas production from forest residues. *Applied Energy*, 116, 125-133.
- Temudo, M.F.; Poldermans, R.; Kleerebezem, R.; Van Loosdrecht, M.C.M. 2008. Glycerol Fermentation by (Open) Mixed Cultures: A Chemostat Study. *Biotechnology and Bioengineering*, 100, 1088-1098.
- Tokumoto, H., Bandow, H., Kurahashi, K., Wakamatsu, T., 2012. Utilization of Crude Glycerin from Biodiesel Production: A Field Test of a Crude Glycerin Recycling Process. *Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications*, 363-383.
- Turcot, J.; Bisaillon, A.; Hallenbeck, P., 2008. Hydrogen production by continuous cultures of *Escherichia coli* under different nutrient regimes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1465-1470.
- Vlassis, T.; Stamatelatou, K.; Antonopoulou, G.; Lyberatos, G., 2013. Methane production via anaerobic digestion of glycerol: A comparison of conventional (CSTR) and high-rate (PABR) digesters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 2000-2006.
- Wang, J., Wan, W., 2008. Effect of temperature on fermentative hydrogen production by mixed cultures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5392-5397.
- Wang, J.; Wan, W., 2009. Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 799-811.
- Wang, M.; Sahu, A.K.; Rusten, B.; Park, C., 2013. Anaerobic co-digestion of microalgae *Chlorella* sp. and waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 142, 585-590.
- Wu, X.; Zhu, J.; Dong, C.; Miller, C.; Li, Y.; Wang, L.; Yao, W., 2009. Continuous biohydrogen production from liquid swine manure supplemented with glucose using an anaerobic sequencing batch reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 6636-6645.
- Wu, X.; Zhu, J.; Miller, C., 2013. 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*, 48, 477-485.

- Xing, D.; Ren, N.; Li, Q.; Lin, M.; Wang, A.; Zhao, L., 2006. *Ethanoligenens harbinense* gen. nov., sp. nov., isolated from molasses wastewater. *International Journal Of Systematic And Evolutionary Microbiology*, 56, 755-760.
- Xing, D.; Ren, N.; Wang, A.; Li, Q.; Feng, Y.; Fang, M., 2008. Continuous hydrogen production of auto-aggregative *Ethanoligenens harbinense* YUAN-3 under non-sterile condition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1489-1495.
- Yamamoto, S.; Suzuki, K.; Araki, Y.; Mochihara, H.; Hosokawa, T.; Kubota, H.; Chiba, Y.; Rubaba, O.; Tashiro, Y.; Futamata, H., 2014. Dynamics of different bacterial communities are capable of generating sustainable electricity from microbial fuel cells with organic waste. *Microbes and Environments*, 29, 145-153.
- Yan, J.Q.A; Lo, K.V.; Liao, P.H., 1989 Anaerobic digestion of cheese whey using up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *Biological Wastes*, 27, 289-305.
- Yen, H.W., Brune, D.E., 2007. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. *Bioresource Technology*, 98, 130-134.
- Zafar, S. Anaerobic Digestion of Animal Manure
<http://www.bioenergyconsult.com/anaerobic-digestion-of-cow-manure> (Accessed March 23, 2015).
- Zupančič, G.D.; Uranjek-Ževart, N.; Roš, M., 2008. Full-scale anaerobic co-digestion of organic waste and municipal sludge. *Biomass and Bioenergy*, 32, 162-167.