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

MEHDI EL MANSSOURI

**INFLUÊNCIA DA CARGA ORGÂNICA NA PRODUÇÃO DE
BIOHIDROGÊNIO EM ASBBR COM AGITAÇÃO TRATANDO
ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA**

VERSÃO CORRIGIDA

SÃO CARLOS, SP

2012

MEHDI EL MANSSOURI

**INFLUÊNCIA DA CARGA ORGÂNICA NA PRODUÇÃO DE
BIOHIDROGÊNIO EM ASBBR COM AGITAÇÃO TRATANDO
ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA**

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

Área de concentração: Engenharia Hidráulica e
Saneamento

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues

VERSÃO CORRIGIDA

SÃO CARLOS, SP

2012

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

Manssouri, Mehdi El

M289i Influência da carga orgânica na produção de
biohidrogênio em ASBBR com agitação tratando água
residuária sintética / Mehdi El Manssouri ; orientador
José Alberto Domingues Rodrigues. São Carlos, 2012.

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

1. ASBBR. 2. Biohidrogênio. 3. Carga orgânica. 4.
Concentração afluyente. 5. Tempo de ciclo. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **MEHDI EL MANSSOURI**

Título da dissertação: "Influência da carga orgânica na produção de biohidrogênio em ASBBR com agitação tratando água residuária sintética".

Data da defesa: 23/03/2012

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

Aprovado

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

Aprovado

Prof. Dr. **Luiz Olinto Monteggia**
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:
Prof. Titular **Edson Cezar Wendland**

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

DEDICATORIA

A mon grand père, mon premier professeur.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a minha família na França e no Brasil e a minha noiva Jennifer pelo apoio e o carinho, eles permitiram esta conquista.

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 a realização deste projeto.

Aos professores do SHS pela qualidade do ensino que constitui uma etapa importante deste trabalho.

Ao Dr. Marcelo Zaiat pelas sugestões no trabalho.

Aos meus colegas de sala e de laboratório.

Ao Daniel, ao Rafael e à Carol pela preciosa ajuda ao longo do trabalho.

Ao pessoal da oficina pelo apoio na montagem do reator.

Ao Danilo, um grande amigo que contribui muito a este trabalho, pelos conselhos, pelas conversas e pelo apoio.

Ao Dr. José Alberto Domingues Rodrigues e à Dra. Suzana Maria Ratusznei, pelas orientações, pela dedicação, pela disponibilidade, pelo profissionalismo e sobretudo pela amizade.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

À FAPESP, pela bolsa de mestrado concedida (processo nº 10/03.876-6) e pelo auxílio financeiro no Projeto Temático “Produção de Bioenergia no Tratamento de Águas Residuárias e Adequação Ambiental dos Efluentes e Resíduos Gerados” (processo nº 09/15.984-0).

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

“If you think that education is expensive, try ignorance”

Derek Bok

RESUMO

EL MANSSOURI, M. *Influência da carga orgânica na produção de biohidrogênio em AnSBBR com agitação tratando água residuária sintética*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, 2012.

Um reator anaeróbio com biomassa imobilizada e agitação mecânica foi operado em bateladas sequenciais com efluente sintético a base de sacarose visando à produção de biohidrogênio. O sistema foi inoculado com lodo proveniente de um reator anaeróbio metanogênico. Foram avaliados a produção de biohidrogênio, os rendimentos por carga aplicada e removida, a estabilidade e eficiência do reator quando submetido a diferentes cargas orgânicas volumétricas aplicada (COAV – 9,0; 12,0 ;13,5; 18,0; 18,0 e 27,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹), as quais foram modificadas em função da concentração afluenta (3600 e 5400 mgDQO.L⁻¹) e do tempo de ciclo (4, 3 e 2 h). O reator apresentou uma capacidade remoção da matéria orgânica (DQO) estável e próxima a um valor de 18%, e uma boa capacidade de conversão de carboidratos (sacarose) a qual permaneceu entre 83 e 97% ao longo da operação. Verificou-se uma diminuição do desempenho de remoção do reator com o aumento da carga orgânica aplicada e, além disso, valores crescentes de concentração afluenta (e tempos de ciclo iguais) e tempos de ciclo menores (e concentrações afluenta iguais) resultaram em eficiências menores de conversão. Houve predominância dos ácidos acético, butírico e propiônico com o aumento da carga orgânica, e de etanol em todas as condições. A maior concentração de biohidrogênio no biogás (24-25%) foi atingida nas condições com COAV de 12,0 e 13,5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹; a maior velocidade de produção diária (0,139 mol.d⁻¹) foi atingida na condição com COAV de 18,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹; e os maiores rendimentos de produção molares por carga aplicada e removida foram 2,83 e 3,04 molH₂.kgSAC⁻¹, respectivamente, na condição com COAV de 13,5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Não se verificou uma tendência de modificação do rendimento de biohidrogênio do reator em função da concentração afluenta para tempos de ciclo iguais e do tempo de ciclo para concentrações afluenta iguais, concluindo-se sobre a necessidade do estudo do comportamento do processo em função da carga orgânica aplicada e também das variáveis que definem a carga orgânica aplicada.

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

ABSTRACT

EL MANSSOURI, M. *Influence of influent concentration and feed time on biohydrogen production in an AnSBBR with agitation treating sucrose based wastewater*. Dissertation (Master in Hydraulic and Sanitary Engineering) – Engineering school of Sao Carlos, University of Sao Paulo, Sao Carlos, 2012

A mechanically stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass treated sucrose-based synthetic wastewater to produce biohydrogen. The system was inoculated with sludge from an anaerobic methanogenic reactor. The following have been assessed: production of biohydrogen, yield per applied and removed load, reactor stability and efficiency under different applied volumetric organic loads applied (AVOL - 9.0, 12.0, 13.5, 18.0, 18.0 and 27.0 kgDQO. m⁻³.d⁻¹), which were modified according to the influent concentration (3600 and 5400 mgDQO.L⁻¹) and cycle time (4, 3 and 2 h). The reactor's ability to remove organic matter (COD) remained stable and close to a value of 18%, and the system shows good ability to convert carbohydrates (sucrose) which remained between 83 and 97% during the operation. There was a decrease in removal performance of the reactor with increasing applied organic load, and furthermore, increasing influent concentration (at constant cycle length) and cycle lengths (at constant influent concentrations) resulted in lower conversion efficiencies. Under all conditions, as organic load increased there was a predominance of acetic, propionic and butyric acid, as well as ethanol. The highest concentration of bio-hydrogen in the biogas (24-25%) was achieved at conditions with AVOL of 12.0 and 13.5 kgDQO. m⁻³.d⁻¹, the highest daily production rate (0.139 mol.d⁻¹) was achieved at AVOL of 18.0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, and the highest production yields per removed and applied load were 2.83 and 3.04 molH₂.kgSAC⁻¹, respectively, at AVOL of 13.5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Biohydrogen yield showed no tendency to change with varying influent concentration at constant cycle length neither with varying cycle length at constant influent concentrations, indicating the need to study the behavior of the process as a function of applied organic load as well as of the variables which define the applied organic load.

Keywords: AnSBBR, agitation, biohydrogen, organic loading, influent concentration, cycle length.

RESUME

EL MANSSOURI, M. *Influence de la charge organique sur la production de bio-hydrogène d'un réacteur de type AnSBBR avec agitation mécanique appliqué au traitement d'effluent synthétique à base de saccharose*. Dissertation (Master) – Ecole d'ingénierie de São Carlos – Département d'hydraulique et assainissement -Université de São Paulo, 2012.

Ce projet consiste en une étude de l'application d'un réacteur anaérobie séquentiel à agitation mécanique traitant un effluent synthétique à base de saccharose visant la production de bio-hydrogène. Le système a été initialement inoculé à partir de boues provenant d'un réacteur methanogénique. La capacité de production de biogaz, les rendements en fonction de la charge appliquée et retirée, la stabilité et l'efficacité du réacteur ont été évalués en fonction de la variation de la charge organique volumique appliquée (COVA – 9,0; 12,0 ; 13,5; 18,0; 18,0 e 27,0 kgDQO.m⁻³.j⁻¹) induite par la modification de la concentration affluente (3600 e 5400 mgDQO.L⁻¹) et du temps de cycle (4, 3,2 h). Le système a montré une capacité d'éliminer la matière organique (DCO) stable et de l'ordre de 18% et une excellente capacité de conversion des glucides évoluant entre 83% à 97% au long de l'opération. Les données expérimentales ont permis de vérifier une tendance de diminution de la performance de conversion du réacteur en fonction de l'augmentation de la charge organique appliquée. L'analyse de paramètres intrinsèques à la charge organique a levé à la conclusion que l'augmentation de la concentration affluente (pour temps de cycles égaux) ou la diminution du temps de cycle (pour valeurs de concentrations égales) affecte négativement la performance du réacteur. L'augmentation de la charge organique a permis de révéler la prédominance de certains composés intermédiaire parmi lesquels l'éthanol et les acides acétique, propionique, butyrique Les plus hautes valeurs de concentrations de bio-hydrogène du biogaz (24-25%) ont été atteintes au cours des conditions opérée sous COVA de 12 et 13, 5 kgDQO.m⁻³.j⁻¹; le plus haut débit journalier de production de bio-hydrogène (0,139 mol.d⁻¹) a été atteint au cours de la condition opérée sous COVA de 18,0 kgDQO.m⁻³.j⁻¹, et les meilleurs rendements par charge appliquée et retirée ont été de 2,83 et 3,04 molH₂.kgSAC⁻¹ respectivement et obtenus sous COVA de 13,5 kgDQO.m⁻³.j⁻¹. Aucune tendance de variation du rendement de production de bio-hydrogène en fonction de l'évolution des paramètres intrinsèques n'a été identifié justifiant la nécessité de réalisation d'études de comportement du procédés afin d'évaluer les meilleures conditions d'opération.

Mots clés: AnSBBR; bio-hydrogène; Charge organique; concentration affluente ; temps de cycle.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Indicadores de produção de hidrogênio presentes na literatura.....	13
Figura 4.1 - Fotografia dos grânulos do material suporte.....	24
Figura 4.2 - Esquema do reator anaeróbico com agitação operado em bateladas sequenciais contendo biomassa imobilizada	26
Figura 4.3 - Fotografia do aparato experimental	27
Figura 4.4 - Ciclos típicos de bateladas sequenciais.....	34
Figura 5.1- Concentrações em carboidratos no afluente e efluente total e filtrado - Condição preliminar.....	44
Figura 5.2 - Eficiências de conversão dos carboidratos na forma total e filtrada - Condição preliminar.....	44
Figura 5.3 - Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado- Condição preliminar.	45
Figura 5.4 - Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada- Condição preliminar.	45
Figura 5.5- Concentrações em ácidos voláteis totais por titulação no afluente e efluente - Condição preliminar.....	46
Figura 5.6 - pH afluente e efluente - Condição preliminar.	46
Figura 5.7 - Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição preliminar.	47
Figura 5.8- Concentrações em carboidratos no afluente e efluente total e filtrado - Condição I.	51
Figura 5.9- Eficiências de conversão dos carboidratos na forma total e filtrada - Condição I.	51
Figura 5.10- Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado - Condição I.	52
Figura 5.11- Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada - Condição I	52
Figura 5.12- Concentrações em ácidos voláteis totais por titulação no afluente e efluente - Condição I.....	53
Figura 5.13- pH afluente e efluente - Condição I.	55
Figura 5.14- Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição I.	55

Figura 5.15 - Variação da produção volumétrica de biogás durante um ciclo – Condição I.....	56
Figura 5.16 - Perfil de evolução da concentração em carboidratos no reator - Condição I.....	57
Figura 5.17 - Perfil de evolução da concentração em DQO no reator- Condição I.....	58
Figura 5.18 - Perfil de evolução da concentração em ácidos voláteis totais por titulação no reator - Condição I.....	58
Figura 5.19 - Perfil de evolução das concentrações dos compostos intermediários - Condição I....	59
Figura 5.20 - Perfil de evoluçãodo pH no reator- Condição I.	59
Figura 5.21 - Perfil de evolução da alcalinidade total por titulação no reator - Condição I.....	60
Figura 5.22 - Perfil produção volumétrica acumulada de biogás - Condição I.	60
Figura 5.23 - Perfil produção volumétrica específica acumulada de gases - Condição I.	61
Figura 5.24 - Concentrações em carboidratos no afluente e efluente total e filtrado - Condição II.	64
Figura 5.25 - Eficiências de conversão dos carboidratos na forma total e filtrada - Condição II.....	65
Figura 5.26 - Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado - Condição II.	65
Figura 5.27 - Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada - Condição II.	66
Figura 5.28 - Concentrações em ácidos voláteis totais por titulação no afluente e efluente - Condição II.	66
Figura 5.29 - pH afluente e efluente - Condição II.	68
Figura 5.30 - Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição II.	68
Figura 5.31 - Variação da produção volumétrica de biogás durante um ciclo - Condição II.	69
Figura 5.32 - Perfil de evolução da concentração em carboidratos no reator - Condição II.	70
Figura 5.33 - Perfil de evolução da concentração em DQO no reator- Condição II.....	71
Figura 5.34 - Perfil de evolução da concentração em ácidos voláteis totais por titulação no reator - Condição II.	71
Figura 5.35 - Perfil de evolução das concentrações dos compostos intermediários - Condição II...	72
Figura 5.36 - Perfil de evolução do pH no reator- Condição II.	72
Figura 5.37 - Perfil de evolução da alcalinidade total por titulação no reator - Condição II.....	73

Figura 5.38 - Perfil produção volumétrica acumulada de biogás - Condição II.	73
Figura 5.39 - Perfil produção volumétrica específica acumulada de gases - Condição II.	74
Figura 5.40 - Concentrações em carboidratos no afluente e efluente total e filtrado - Condição III.	77
Figura 5.41 - Eficiências de conversão dos carboidratos na forma total e filtrada - Condição III. ..	77
Figura 5.42 - Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado - Condição III.	78
Figura 5.43 - Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada - Condição III.	78
Figura 5.44 - Concentrações em ácidos voláteis totais por titulação no afluente e efluente - Condição III.	79
Figura 5.45 - pH afluente e efluente - Condição III.	80
Figura 5.46 - Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição III.	81
Figura 5.47 - Variação da produção volumétrica de biogás durante um ciclo - Condição III.	81
Figura 5.48 - Perfil de evolução da concentração em carboidratos no reator - Condição III.	83
Figura 5.49 - Perfil de evolução da concentração em DQO no reator- Condição III.	83
Figura 5.50 - Perfil de evolução da concentração em ácidos voláteis totais por titulação no reator- Condição III.	84
Figura 5.51 - Perfil de evolução das concentrações dos compostos intermediários - Condição III.	84
Figura 5.52 - Perfil de evolução do pH no reator- Condição III.	85
Figura 5.53 - Perfil de evolução da alcalinidade total por titulação no reator - Condição III.	85
Figura 5.54 - Perfil produção volumétrica acumulada de biogás - Condição III.	86
Figura 5.55 - Perfil produção volumétrica específica acumulada de gases - Condição III.	87
Figura 5.56 - Concentrações em carboidratos totais no afluente e efluente total e filtrado - Condição IV.	90
Figura 5.57 - Eficiências de conversão dos carboidratos totais na forma total e filtrada - Condição IV.	91
Figura 5.58 - Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado - Condição IV.	91

Figura 5.59- Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada - Condição IV.	92
Figura 5.60- Concentrações em ácidos volateís totais por titulação no afluente e efluente - Condição IV.....	93
Figura 5.61- pH afluente e efluente - Condição IV.	94
Figura 5.62- Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição IV.....	94
Figura 5.63- Variação da produção volumétrica de biogás durante um ciclo - Condição IV.....	95
Figura 5.64- Perfil de evolução da concentração em carboidratos totais no reator - Condição IV. .	96
Figura 5.65- Perfil de evolução da concentração em DQO no reator- Condição IV.	97
Figura 5.66- Perfil de evolução da concentração em ácidos volateís totais por titulação no reator- Condição IV.....	97
Figura 5.67 - Perfil de evolução das concentrações dos compostos intermediários - Condição IV. .	98
Figura 5.68- Perfil de evolução do pH no reator- Condição IV.....	98
Figura 5.69- Perfil de evolução da alcalinidade total por titulação no reator - Condição IV.	99
Figura 5.70- Perfil produção volumétrica acumulada de biogás - Condição IV.	99
Figura 5.71 - Perfil produção volumétrica específica cumulada de gases - Condição IV.....	100
Figura 5.72 - Concentrações em carboidratos no afluente e efluente total e filtrado - Condição V.	103
Figura 5.73 - Eficiências de conversão dos carboidratos na forma total e filtrada - Condição V. .	104
Figura 5.74- Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado - Condição V.....	104
Figura 5.75- Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada - Condição V.....	105
Figura 5.76- Concentrações em ácidos volateís totais por titulação no afluente e efluente - Condição V.....	106
Figura 5.77- pH afluente e efluente - Condição V.....	107
Figura 5.78- Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição V.....	107
Figura 5.79- Variação da produção volumétrica de biogás durante um ciclo - Condição V.....	108
Figura 5.80- Perfil de evolução da concentração em carboidratos no reator - Condição V.	109

Figura 5.81- Perfil de evolução da concentração em DQO no reator- Condição V.	110
Figura 5.82- Perfil de evolução da concentração em ácidos volateís totais por titulação no reator- Condição V.	110
Figura 5.83 - Perfil de evolução das concentrações dos compostos intermediários - Condição V.	111
Figura 5.84- Perfil de evolução do pH no reator- Condição V.	111
Figura 5.85- Perfil de evolução da alcalinidade total por titulação no reator - Condição V.	112
Figura 5.86- Perfil produção volumétrica acumulada de biogás - Condição V.	112
Figura 5.87 - Perfil produção volumétrica específica cumulada de gases - Condição V.	113
Figura 5.88 - Concentrações em carboidratos no afluente e efluente total e filtrado - Condição VI.	116
Figura 5.89 - Eficiências de conversão dos carboidratos na forma total e filtrada - Condição VI.	117
Figura 5.90- Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado - Condição VI.	117
Figura 5.91- Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada - Condição VI.	118
Figura 5.92- Concentrações em ácidos volateís totais por titulação no afluente e efluente - Condição VI.	119
Figura 5.93- pH afluente e efluente - Condição VI.	120
Figura 5.94- Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição VI.	120
Figura 5.95- Variação da produção volumétrica de biogás durante um ciclo - Condição VI.	121
Figura 5.96- Perfil de evolução da concentração em carboidratos no reator - Condição VI.	122
Figura 5.97- Perfil de evolução da concentração em DQO no reator- Condição VI.	123
Figura 5.98- Perfil de evolução da concentração em ácidos volateís totais por titulação no reator - Condição VI.	123
Figura 5.99 - Perfil de evolução das concentrações dos compostos intermediários - Condição VI.	124
Figura 5.100- Perfil de evolução do pH no reator- Condição VI.	124
Figura 5.101- Perfil de evolução da alcalinidade total por titulação no reator - Condição VI.	125

Figura 5.102- Perfil produção volumétrica acumulada de biogás - Condição VI.	125
Figura 5.103 - Perfil produção volumétrica específica acumulada de gases - Condição VI.	126
Figura 5.104 - Eficiências de remoção de matéria orgânica (DQO) nas formas não filtrada e filtrada – Todas Condições.....	127
Figura 5.105 - Eficiências de conversão de carboidratos (sacarose) nas formas não filtrada e filtrada em função do aumento da carga orgânica aplicada – Todas Condições.	128
Figura 5.106 - Eficiências de conversão de carboidratos (sacarose) na forma não filtrada e filtrada em função do aumento da concentração afluente – Todas Condições.	129
Figura 5.107 - Eficiências de conversão de carboidratos (sacarose) na forma não filtrada e filtrada em função da diminuição do tempo de ciclo – Todas Condições.	130
Figura 5.108 – Repartição dos compostos intermediários - Todas Condições.....	132
Figura 5.109 - Variação da produção volumétrica de biogás – Todas Condições.....	133
Figura 5.110 - Variação da produção molar específica de biogás – Todas Condições.	134
Figura 5.111 – Diagrama de barra dos indicadores de produção molar em função do aumento da carga orgânica aplicada.– Todas Condições.....	138
Figura 5.112 –Rendimentos molar por carga aplicada na base do substrato em em função da variação da carga orgânica aplicada – Comparação com a literatura.....	142
Figura 5.113 – Microscopias por luz comum e contraste de fase e por fluorescência – Condições I e II.....	143
Figura 5.114 – Microscopias por luz comum e contraste de fase e por fluorescência – Condições III e IV.	144
Figura 5.115 – Microscopias por luz comum e contraste de fase e por fluorescência – Condições V e VI.	144
Figura 5.116 – Potencial energético por combustão – Todas Condições.	150
Figura 5.117 – Equivalente em grama de gasolina do potencial de energético por combustão – Todas Condições.....	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Avaliações da produção de biohidrogênio em função da carga orgânica.....	19
Tabela 4.1 - Características do material suporte da biomassa	24
Tabela 4.2 - Parâmetros operacionais do bioreator.....	25
Tabela 4.3 - Composição da água residuária sintética a ser utilizada nos ensaios*.....	29
Tabela 4.4 - Cronograma das análises.....	30
Tabela 4.5 - Resumo das condições experimentais estudadas.	33
Tabela 5.1 - Valores médios dos parâmetros monitorados - Condição preliminar (DQO 3600 mg.L ⁻¹ – TC 4h).....	42
Tabela 5.2 - Valores médios dos parâmetros monitorados - Condição I (DQO 3600 mg.L ⁻¹ –TC 4h).....	49
Tabela 5.3 - Concentração média e composição dos compostos intermediários - Condição I.	53
Tabela 5.4 - Volumes específicos acumulados de gases e proporção de hidrogênio - Condição I...	61
Tabela 5.5 - Valores médios dos parâmetros monitorados - Condição II. (DQO 3600 mg.L ⁻¹ –TC 3h).....	63
Tabela 5.6 - Concentração média e composição dos compostos intermediários - Condição II.....	67
Tabela 5.7 - Volumes específicos acumulados de gases e proporção de hidrogênio - Condição II.	74
Tabela 5.8 - Valores médios dos parâmetros monitorados - Condição III. (DQO 5400 mg.L ⁻¹ –TC 4h).....	76
Tabela 5.9 - Concentração média e composição dos compostos intermediários - Condição III.	80
Tabela 5.10 - Volumes específicos de gases acumulados e proporção de hidrogênio – Condição III.	86
Tabela 5.11 - Valores médios dos parâmetros monitorados - Condição IV. (DQO 5400 mg.L ⁻¹ –TC 3h).....	89
Tabela 5.12 - Concentração média e composição dos compostos intermediários - Condição IV. ...	93

Tabela 5.13 - Volumes específicos acumulados de gases e proporção de hidrogênio – Condição IV.	100
Tabela 5.14 - Valores médios dos parâmetros monitorados - Condição V. (DQO 3600 mg.L ⁻¹ –TC 2h).....	102
Tabela 5.15 - Concentração média e composição dos compostos intermediários - Condição V....	106
Tabela 5.16 - Volumes específicos acumulados de gases e proporção de hidrogênio – Condição V.	113
Tabela 5.17 - Valores médios dos parâmetros monitorados - Condição VI. (DQO 5400 mg.L ⁻¹ –TC 2h).....	115
Tabela 5.18 - Concentração média e composição dos compostos intermediários - Condição VI. .	119
Tabela 5.19 - Volumes específicos de gases acumulados e proporção de hidrogênio – Condição VI.	126
Tabela 5.20 - Eficiências médias de conversão de matéria orgânica (DQO) e de carboidratos (sacarose) em função do aumento da carga orgânica aplicada.	128
Tabela 5.21 - Eficiências médias de conversão de matéria orgânica (DQO) e de carboidratos (sacarose) em função do aumento da concentração afluenta.....	129
Tabela 5.22 - Eficiências médias de conversão de matéria orgânica (DQO) e de carboidratos (sacarose) em função da diminuição do tempo de ciclo.	130
Tabela 5.23 - Repartição dos compostos intermediários – Todas condições.....	131
Tabela 5.24 - Repartição dos gases produzidos – Todas Condições.....	134
Tabela 5.25 – Indicadores de desempenho por unidade de massa em função do aumento da carga orgânica aplicada. – Todas Condições.	135
Tabela 5.26 – Rendimentos molares por carga aplicada potenciais por vias biológicas.	137
Tabela 5.27 – Desempenho porcentual em função dos potenciais teóricos – Todas Condições. ...	138
Tabela 5.28 - Avaliações da produção de biohidrogênio em função da carga orgânica (Continua).	140

Tabela 5.29 – Balanço de massa entre entrada e saída do elemento Carbono.	147
Tabela 5.30 – Balanço de massa de saída em termos de DQO.	148
Tabela 5.31 – Calor de combustão dos combustíveis.	149
Tabela 5.32 – Cotação de preço da gasolina e do açúcar.	151
Tabela 5.33 – Estudo da viabilidade econômica do projeto.	151

ANEXOS

Tabela AI-1: Características do Afluente em todas condições: concentrações em matéria orgânica DQO e substrato, pH, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do afluente.

Tabela AII-1: Características do efluente e desempenho do reator em todas condições: concentrações em DQO filtrada e total e substrato filtrado e total, eficiências de remoção filtradas e totais.

Tabela AIII-1: Características do efluente em todas condições:, pH, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do afluente.

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

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

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

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

Tabela AV-4: Valores de Perfis da condição IV.

Tabela AV-5: Valores de Perfis da condição V.

Tabela AV-6: Valores de Perfis da condição VI.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Acetil-CoA	Acetila coenzima A
ADP	Adenosina difosfato
AM	Agitação mecânica
AnSBBR	Reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada
ASBR	Reator anaeróbio operado em batelada sequencial
ATP	Adenosina trifosfato
B	Biomassa aderida e/ou retida
CNTP	Condições Normais de Temperatura e de Pressão
DQO	Demanda Química em oxigênio
EEM	Escola de Engenharia Mauá
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
FID	Detector de ionização de chama
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IEA	International Energy Agency
IMT	Instituto Mauá de Tecnologia
LPB	Laboratório de Processos Biológicos
N	Elemento nitrogênio
NAD	Nicotinamida Adenina Dinucleotideo na forma oxidada
NADH	Nicotinamida Adenina Dinucleotideo na forma reduzida
P	Elemento fósforo
RFL	Recirculação da fase líquida
rpm	Rotações por minuto
SI	Suporte inerte
SP	São Paulo

TC	Tempo de ciclo
TCD	Detector de condutividade térmica
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	Upflow anaerobic sludge Blanket
USP	Universidade de São Paulo.

LISTA DE SÍMBOLOS

AB	Alcalinidade a bicarbonato [$\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$]
AI	Alcalinidade intermediário [$\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$]
AP	Alcalinidade Parcial [$\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$]
AT	Alcalinidade Total [$\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$]
AVT	Ácidos voláteis totais [$\text{mgHAC}.\text{L}^{-1}$]
C	Elemnto carbono
$C_{\text{CF,E}}$	Concentração na base da sacarose no efluente filtrado [$\text{mgSAC}.\text{L}^{-1}$]
$C_{\text{CT,A}}$	Concentração na base da sacarose no afluente não filtrado [$\text{mgSAC}.\text{L}^{-1}$]
$C_{\text{CF,E}}$	Concentração na base da sacarose no efluente filtrado [$\text{mgSAC}.\text{L}^{-1}$]
COAE	Carga orgânica aplicada especifica na base do substrato [$\text{kgSAC}.\text{gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$]
COAV_{CT}	Carga orgânica aplicada volumétrica na base do substrato [$\text{kgSAC}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$]
COAV_{ST}	Carga orgânica aplicada volumétrica na base da DQO [$\text{kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$]
CORE_{CF}	Carga orgânica removida volumétrica filtrada na base do substrato [$\text{kgSAC}.\text{gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$]
CORE_{SF}	Carga orgânica removida volumétrica filtrada na base da DQO [$\text{kgDQO}.\text{gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$]
CORV_{CF}	Carga orgânica removida volumétrica na base da sacarose [$\text{kgSAC}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$]
CORV_{SF}	Carga orgânica removida volumétrica na base da DQO [$\text{kgDQO}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$]
$C_{\text{SF,E}}$	Concentração de matéria orgânica na base da DQO no efluente filtrado [$\text{mgDQO}.\text{L}^{-1}$]
$C_{\text{ST,A}}$	Concentração de matéria orgânica na base da DQO no afluente não filtrado [$\text{mgDQO}.\text{L}^{-1}$]
$C_{\text{ST,E}}$	Concentração de matéria orgânica na base da DQO no efluente não filtrado [$\text{mgDQO}.\text{L}^{-1}$]

C_{X-SVT}	Biomassa total presente no reator na forma de sólidos totais voláteis por unidade de volume de fase líquida no reator [gSVT.L ⁻¹]
C'_{X-SVT}	Biomassa total presente no reator na forma de sólidos totais voláteis por unidade de massa de material suporte [gSVT.g-suporte ⁻¹]
E_{H_2}	Potencial energético por combustão do hidrogênio [kJ.d ⁻¹]
ε_{CF}	Eficiência de remoção de matéria orgânica na base da sacarose na forma filtrada [%]
ε_{CT}	Eficiência de remoção de matéria orgânica na base da sacarose na forma não filtrada [%]
ε_{SF}	Eficiência de remoção de matéria orgânica na base da DQO na forma filtrada [%]
ε_{ST}	Eficiência de remoção de matéria orgânica na base da DQO na forma não filtrada [%]
gDQO	massa de DQO [gDQO]
g_s	massa de substrato [gSAC]
HAc	Ácido acético
HBu	Ácido butírico
HCa	Ácido capríco
Hisobut	Ácido isobutírico
HPr	Ácido propionico
HVal	Ácido valérico
M_{A-B}	Massa amostra biomassa separada na forma de SVT [gSVT]
M_{A-SI}	Massa mistura amostra suporte inerte separado [g]
M_{A-SI+B}	Massa mistura amostra suporte inerte + biomassa [g]
Mg	Massa de de gasolina equivalente [g]
M_{SVT}	Biomassa total presente no reator na forma de sólidos totais voláteis [g]
M_{T-SI+B}	Massa mistura total suporte inerte + biomassa [g]
N	Número de ciclos por dia

nDQO	Numero de moles de DQO [molDQO]
n _{CH4}	Vazão diária de metano [mol.d ⁻¹]
n _{CO2}	Vazão diária de dióxido de carbono [mol.d ⁻¹]
n _{H2}	Vazão diária de hidrogênio [mol.d ⁻¹]
n _s	Numero de moles de substrato [molSAC]
OHet	Etanol
OHnbut	n-butanol
pH	Potencial hidrogeniônico [u]
PrV	Produtividade volumétrica [m ³ H ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]
PrVE	Produtividade volumétrica específica [m ³ H ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]
PrM	Produtividade molar [molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]
PrME	Produtividade molar específica [molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]
RMCA	Rendimento molar por carga aplicada [molH ₂ .kg ⁻¹]
RMCA _{C,m}	Rendimento molar por carga aplicada na base do substrato expressa em kg [molH ₂ .kgSAC ⁻¹]
RMCA _{C,n}	Rendimento molar por carga aplicada na base do substrato expressa em mol [molH ₂ .molSAC ⁻¹]
RMCA _{S,m}	Rendimento molar por carga aplicada na base da DQO expressa em kg [molH ₂ .kgDQO ⁻¹]
RMCA _{S,n}	Rendimento molar por carga aplicada na base da DQO expressa em mol [molH ₂ .molDQO ⁻¹]
RMCR _{C,m}	Rendimento molar por carga removida na base do substrato expressa em kg [molH ₂ .kgSAC ⁻¹]
RMCR _{C,n}	Rendimento molar por carga removida na base do substrato expressa em mol [molH ₂ .molSAC ⁻¹]

RMCR _{S,m}	Rendimento molar por carga removida na base da DQO expressa em kg [molH ₂ .kgDQO ⁻¹]
RMCR _{S,n}	Rendimento molar por carga removida na base da DQO expressa em mol [molH ₂ .molDQO ⁻¹]
RVCA	Rendimento volumétrico por carga aplicada [m ³ H ₂ .kg ⁻¹]
RVCA _{C,m}	Rendimento volumétrico por carga aplicada na base do substrato expressa em kg [m ³ H ₂ .kgSAC ⁻¹]
RVCA _{C,n}	Rendimento volumétrico por carga aplicada na base do substrato expressa em mol [m ³ H ₂ .molSAC ⁻¹]
RVCA _{S,m}	Rendimento volumétrico por carga aplicada na base da DQO expressa em kg [m ³ H ₂ .kgDQO ⁻¹]
RVCA _{S,n}	Rendimento volumétrico por carga aplicada na base da DQO expressa em mol [m ³ H ₂ .molDQO ⁻¹]
RVCR	Rendimento volumétrico por carga removida [m ³ H ₂ .kg ⁻¹]
RVCR _{C,m}	Rendimento volumétrico por carga removida na base do substrato expressa em kg [m ³ H ₂ .kgSAC ⁻¹]
RVCA _{C,n}	Rendimento volumétrico por carga removida na base do substrato expressa em mol [m ³ H ₂ .molSAC ⁻¹]
RVCA _{S,m}	Rendimento volumétrico por carga removida na base da DQO expressa em kg [m ³ H ₂ .kgDQO ⁻¹]
RVCA _{S,n}	Rendimento volumétrico por carga removida na base da DQO expressa em mol [m ³ H ₂ .molDQO ⁻¹]
SST	Sólidos suspensos totais [mg.L ⁻¹]
SSV	Sólidos suspensos voláteis [mg.L ⁻¹]
ST	Sólidos totais [mg.L ⁻¹]
SVT	Sólidos voláteis totais [mg.L ⁻¹]

V_A	Volume de água residuária alimentada no ciclo [L]
V_{CH_4}	Volume de metano produzido por unidade de tempo [$L \cdot d^{-1}$] ou [$L \cdot h^{-1}$]
V_{CO_2}	Volume de dióxido de carbono produzido por unidade de tempo [$L \cdot d^{-1}$] ou [$L \cdot h^{-1}$]
V_{H_2}	Volume de hidrogênio produzido ou por unidade de tempo [$L \cdot d^{-1}$] ou [$L \cdot h^{-1}$]
V_R	Volume de meio líquido contido no reator [L]
V_u	Volume de meio líquido útil do reator [L]

SÚMARIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Reator anaeróbio operado em batelada sequencial.....	6
3.2. Produção de bio-hidrogênio no processo anaeróbio.....	8
3.3. Considerações finais.....	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1. AnSBBR com agitação mecânica.....	23
4.2. Imobilização da biomassa anaeróbia.....	24
4.3. Inóculo.....	25
4.4. Aspectos tecnológicos.....	25
4.5. Água residuária.....	28
4.6. Análises físico-químicas e exames microbiológicos.....	29
4.7. Procedimento experimental da operação do reator.....	33
4.8. Fundamentos teóricos.....	35

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1. Condição experimental preliminar (DQO 3600 mg.L ⁻¹ - TC 4h)	41
5.2. Condição experimental I (DQO 3600 mg.L ⁻¹ - TC 4h)	48
5.2.1. Monitoramento	48
5.2.2. Perfis ao longo do ciclo	56
5.3. Condição experimental II (DQO 3600 mg.L ⁻¹ - TC 3h)	62
5.3.1. Monitoramento	62
5.3.2. Perfis ao longo do ciclo	69
5.4. Condição experimental III (DQO 5400 mg.L ⁻¹ - TC 4h).....	75
5.4.1. Monitoramento	75
5.4.2. Perfis ao longo do ciclo	82
5.5. Condição experimental IV (DQO 5400 mg.L ⁻¹ - TC 3h)	88
5.5.1. Monitoramento	88
5.5.2. Perfis ao longo do ciclo	95
5.6. Condição experimental V (DQO 3600 mg.L ⁻¹ - TC 2h).....	101
5.6.1. Monitoramento	101
5.6.2. Perfis ao longo do ciclo	108
5.7. Condição experimental VI. (DQO 5400 mg.L ⁻¹ - TC 2h)	114
5.7.1. Monitoramento	114
5.7.2. Perfis ao longo do ciclo	121
5.8. Análise geral das condições experimentais estudadas.....	127
5.8.1. Desempenho do reator na conversão de substrato	127
5.8.2. Desempenho na produção de biogás.....	133
5.8.3. Exames Microbiológicos	143

5.8.4.	Balanços de massa	145
5.8.5.	Balanco de energia.....	149
6.	CONCLUSÕES	153
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
Anexo I		163
Anexo II.....		165
Anexo III		167
Anexo IV		169
Anexo V		170

1. INTRODUÇÃO

O último relatório publicado pelo IEA (International Energy Agency: Key World Energy Statistics 2011) revela que as energias fósseis representam 80% das energias primárias consumidas para suprir a demanda mundial trazendo consequências negativas hoje bem identificadas. A revolução desta matriz energética é um dos grandes desafios de nosso século e passa pelo desenvolvimento de soluções tecnológicas sustentáveis. O hidrogênio está sendo explorado como potencial carreador alternativo de energia uma vez que ele apresenta ambas as vantagens de ter um alto potencial energético e de ser neutro por combustão gerando apenas água. Entre as formas de produção deste combustível existem processos físico-químicos, tais como: a reforma de combustíveis fósseis e a eletrólise, ambas necessitando um consumo intensivo de energia; e biológicos, sendo esta de baixo custo por ser operada em condições de temperaturas e de pressão ambientes. Vale destacar a recente importância do processo biológico anaeróbico de fermentação na produção de hidrogênio pela geração do biogás produzido por ser tecnicamente mais simples do que a produção por via da fotossíntese.

Se inscrevendo nesta linha de pesquisa, o núcleo de pesquisa do Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP) tem participado a um grande esforço de desenvolvimento e de otimização de configurações de reatores anaeróbicos visando à produção de biohidrogênio por via fermentativa.

Em paralelo, os reatores anaeróbios operados em batelada sequencial vêm sendo estudados por grupos de pesquisa do Laboratório de Engenharia Bioquímica da Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia (EEM/IMT) e do Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP), nas quais os projetos têm enfoque no estudo da otimização do biorreator convencional e de novas propostas de configurações e aplicação para viabilização do uso do sistema em escala plena.

Neste contexto, esse projeto objetiva a verificação das características desse tipo de reator operado em batelada sequencial com agitação mecânica e biomassa imobilizada (AnSBBR), aplicado ao tratamento de uma água residuária sintética a base de sacarose para a produção de bio-hidrogênio. Dessa forma, esta pesquisa avaliou a influência da carga orgânica sobre a eficiência e fator de conversão (entre a matéria orgânica utilizada e o hidrogênio produzido) como também a estabilidade das variáveis monitoradas no intuito de se obter um criterioso conhecimento sobre a viabilidade biotecnológica desse sistema.

2. OBJETIVOS

Esse projeto tem como objetivo principal avaliar a aplicação do reator anaeróbio operado em batelada sequencial com agitação mecânica e biomassa imobilizada (AnSBBR) à produção de bio-hidrogênio pelo tratamento de efluente sintético a base de sacarose. Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o desempenho do reator através do cálculo de indicadores de rendimentos, produtividade e velocidade de produção do bio-hidrogênio para diferentes cargas orgânicas aplicadas, implementadas modificando-se a concentração afluyente e o tempo de ciclo do AnSBBR;
- Avaliar o percentual do gás hidrogênio na composição do biogás produzido (relação entre hidrogênio, metano e dióxido de carbono), a distribuição de ácidos voláteis e álcoois produzidos, bem como a remoção de matéria orgânica em cada condição experimental.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estudos sobre a influência de variáveis de processo sobre a eficiência e estabilidade do reator do tipo AnSBBR quando aplicado ao tratamento de diferentes efluentes têm sido encontrados em literatura, como os relacionados: (i) ao tipo de mistura, a qual poderá ser implementada por recirculação da fase líquida (CAMARGO et al., 2002; BEZERRA et al., 2007; PINHEIRO et al., 2008) ou por agitação mecânica (RODRIGUES et al., 2003, 2004; DAMASCENO et al., 2008; MICHELAN et al., 2009); (ii) ao tempo de enchimento ou estratégia de alimentação; (BORGES et al., 2004; ORRA et al., 2004; ZIMMER et al., 2008); e (iii) a carga orgânica (SIMAN et al., 2004; CHEBEL et al., 2006; DAMASCENO et al., 2007).

Atualmente verifica-se em literatura um aumento da potencial aplicação desses reatores na geração de bio-hidrogênio num contexto amplo no qual as águas residuárias passam a ser tratadas como matéria-prima e não como resíduos de um processo, com o intuito de viabilizar a obtenção de energia a partir do hidrogênio gerado, sendo mantido o objetivo do controle da poluição ambiental com a adequação de todos os resíduos gerados no processo para a disposição no ambiente. A produção biológica de hidrogênio torna-se uma das mais atrativas, pois é uma tecnologia de baixo custo quando comparada a outras técnicas e requer menos energia para geração, podendo ocorrer por meio de dois processos: fotossíntese e 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 H_2 , produzido biologicamente, para geração de energia (WU, S. Y. et al., 2003; ALZATE-GAVIRIA et al., 2007; LEITE et al., 2008; BUITRÓN; CARVAJAL, 2010; SREETHAWONG et al., 2010; BADIEI et al., 2011; MOHANAKRISHNA et al., 2011).

A seguinte revisão bibliográfica relaciona o contexto científico referente ao desenvolvimento do reator AnSBBR com os avanços realizados no uso de processos anaeróbios na produção de biohidrogênio.

3.1. Reator anaeróbio operado em batelada sequencial

No início da década de 90, grupos de pesquisa desenvolveram um reator de alto desempenho: o reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (“Anaerobic Sequencing Batch Reactor: ASBR”). Os princípios operacionais são extremamente simples. O tratamento é efetuado em tanque único, obedecendo a um ciclo típico composto por quatro etapas: *(i)* alimentação; *(ii)* tratamento propriamente dito, por meio de reações ou biotransformações dos constituintes do esgoto por microrganismos; *(iii)* sedimentação; e *(iv)* descarga, com retirada do líquido tratado e clarificado (SUNG; DAGUE, 1995).

A etapa de alimentação envolve a adição de um volume afluente determinado. O tempo de enchimento depende da estratégia de operação aplicada. Na etapa de reação ocorre a realização do processo anaeróbio. Um sistema de mistura permite um contato mais efetivo entre o substrato e a biomassa. O tempo requerido desta fase depende de vários parâmetros, tais como: a qualidade do efluente que se deseja obter, a temperatura do sistema, as características do substrato (composição e concentração) e a concentração da biomassa presente no reator. A etapa de sedimentação garante a separação da biomassa e a clarificação do líquido tratado e pode ser evitada no caso de reatores com biomassa aderida. Finalmente a retirada do efluente clarificado é realizada, sendo o volume removido geralmente igual ao volume alimentado. No final desta fase, o reator está pronto para operação de um novo ciclo.

Os processos anaeróbios operados em bateladas sequenciais se apresentam como uma solução de tratamento apropriada para alguns casos específicos. Eles são adequados para tratamento de efluentes industriais gerados de maneira intermitente, com compostos dificilmente degradáveis ou no caso padrões de lançamento muito restritivos. Implementando diferentes parâmetros de operação do reator (tempo de ciclo principalmente) a remoção desejada pode ser garantida (ZAIAT et al., 2001). Outras vantagens relativas à configuração simples do reator podem ser destacadas, tais como: ausência de curto circuito hidráulico; melhor controle da qualidade do efluente; ausências de

estabilização do processo sendo descontínuo atingindo uma forma de equilíbrio, ausências de recirculação da fase sólida nem líquida o processo sendo realizado em tanque único; bom controle do processo; alta velocidade de remoção de matéria orgânica; operação do sistema simples e estável; e ausência de sistema de distribuição do afluente.

Esta configuração ainda está sendo investigada por grupos de pesquisadores. Avanços no entendimento das variáveis do seu desempenho oferecerão novas perspectivas de uso. Dentro dos parâmetros a serem investigados podem ser citados (RODRIGUES et al., 2006): (i) efeitos do uso de biomassa na forma granulada ou aderida em suporte inerte; (ii) efeitos da agitação promovida mecanicamente ou por recirculação da fase líquida; (iii) efeitos da intensidade da agitação; (iv) efeitos da estratégia de alimentação; (v) efeitos das operações na estabilidade da biomassa; (vi) aplicações usando diferentes tipos de efluentes; e (vii) aplicações na escala real. Foram destacadas duas áreas de estudo dos reatores ASBR: aquelas utilizando biomassa auto imobilizada e aquelas com biomassa imobilizada, crescendo em suporte inerte (ZAIAT et al., 2001).

A imobilização da biomassa em reatores ASBR foi inicialmente proposta por RATUSZNEI et al., (2000) usando espuma de poliuretano. Os autores estudaram a aplicabilidade desta nova configuração de reator ao tratamento de esgoto sanitário sintético e a denominaram de reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biofilme aderido (“Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor: AnSBBR”). O biofilme pode ser definido como uma população de bactérias aderidas umas às outras ou a uma superfície ou interface. Deste modo, incluem-se na definição agregados ou flocos microbianos, componentes da biomassa auto imobilizada e aderida a meios suportes. A biomassa pode crescer no meio de forma dispersa, sem nenhuma outra estrutura de sustentação ou, ao contrário, aderida a um meio suporte. A matriz do meio suporte pode ser um material sólido natural (pedras, areia) ou artificial (plástico, pneus ralados, polímeros) ou constituído pela própria biomassa no caso do crescimento granulada. A interação entre células é promovida pela presença de moléculas de polímeros na parede celular e pela composição do meio. No biofilme ocorre uma dupla circulação dos compostos do metabolismo celular. Sólidos coloidais

são hidrolisados pelas ações enzimáticas em moléculas de menores dimensões na superfície e micronutrientes liberados são adsorvidos e transportados através do biofilme. Os produtos resultantes do metabolismo celular circulam no sentido contrário e são evacuados na direção da fase líquida por difusão. Os biofilmes, além de favorecer a cooperação entre os organismos associados reduzindo as distancias entre si, promovem uma forma de proteção contra fatores ambientais adversos. A criação destes micro-ambientes favorece o conjunto, garantindo grande estabilidade às colônias (FLÔRES, 2009).

Estudos mostraram que a mistura promovida dentro dos reatores tem que ser proporcionada no sentido de melhorar os fluxos de transferência de massa, promovendo assim um aumento de velocidade de consumo do substrato e a solubilização da matéria orgânica particulada (RATUSZNEI et al., 2001). A mistura pode ser realizada por agitação mecânica ou por recirculação da fase líquida ou gasosa (para afluentes concentrados gerando quantidades suficientes de biogás). No caso de agitação mecânica, os impelidores têm um papel fundamental no movimento que eles imprimem à fase líquida, podendo provocar um escoamento tangencial, quando o fluido se desloca de maneira circular em torno do eixo, radial, quando o fluido segue de maneira perpendicular ao eixo, ou longitudinal, quando o fluido percorre um caminho paralelo ao eixo. RATUSZNEI et al., (2001); CUBAS, (2004) investigaram a influência da intensidade da agitação implementando em um AnSBBR rotações variando de 0 a 750 rpm. Os autores obtiveram remoções de matéria orgânica de 90 e 92% para as rotações de 350 e 500 rpm, respectivamente, e concluíram que o aumento da intensidade de agitação melhora o desempenho do reator, entretanto, uma agitação excessiva pode causar a ruptura do biofilme e, assim, o prejudicar.

3.2. Produção de bio-hidrogênio no processo anaeróbio

Atualmente a demanda global de energia é em maioria satisfeita pela queima de combustíveis fósseis (em torno de 80%). Além de não ser renovável, a utilização deste recurso

causa danos importantes ao meio ambiente, pela liberação dos produtos de combustão poluentes (CO_x , NO_x , SO_x , C_xH_x , ect) (DAS; VEZIROGLU, 2001). As consequências deste modo de produção de energia são hoje bem identificadas e soluções sustentáveis alternativas devem ser encontradas.

A ideia de usar o hidrogênio como carreador de energia não é nova e se iniciou em 1868 com os trabalhos do cientista E. Viel. As desvantagens do uso de combustíveis fósseis já eram conhecidas naquela época e o hidrogênio apareceu como uma alternativa segura, resultando somente na produção de água (SUZUKI, 1982). Hoje, 90% do hidrogênio produzido têm origem nas reações de produtos derivados do petróleo. Estes processos, operados em altas temperaturas, necessitam um consumo intensivo de energia e fornecem hidrogênio para aplicações industriais específicas. Assim, esta forma de produção para uso de hidrogênio como fonte de energia não pode ser considerada como economicamente viável. Processos biológicos de produção de hidrogênio são operados em condições de temperatura e de pressão ambiente. O desenvolvimento de tais processos pode oferecer alternativas sustentáveis para responder à crescente demanda de energia. Além do mais, eles podem participar a uma dinâmica de reciclagem quando forem aplicados a valorização de despejos de outro processo. Neste contexto, vários tipos de reatores, operados sob regime contínuo ou em bateladas sequenciais, têm sido estudados, com objetivo de alcançar altas velocidades de produção de bio-hidrogênio (DAVILA-VAZQUEZ et al., 2007). Resultados promissores foram obtidos em parte às contribuições das ciências biológicas no melhor entendimento dos processos anaeróbios.

As diferentes fases nas quais a fermentação acontece foram primeiramente identificadas. A comunidade científica concorda que a fermentação de compostos orgânicos é realizada através de quatro etapas distintas: (i) a primeira etapa é endergônica e envolve a fixação de compostos de fosfato fornecido pela oxidação de ATP a ADP (Adenosina trifosfato/ Adenosina difosfato); (ii) a segunda etapa é a separação do composto de seis carbonos em dois compostos de três carbonos; (iii) na terceira etapa ocorre a fosforização ao nível do substrato onde as bactérias armazenam energia

pela redução de ADP em ATP, esta etapa termina pela formação do piruvato, composto central do metabolismo; (iv) a quarta etapa depende do tipo de microrganismo presente, sendo que várias reações podem acontecer com o objetivo de regenerar a co-enzima NAD (Nicotinamida Adenina Dinucleotideo, forma oxidada) pela oxidação da NADH (Nicotinamida Adenina Dinucleotideo, forma reduzida) (FORESTI, 1994; TANISHO; ISHIWATA, 1995).

Posteriormente, foram identificadas as rotas específicas de liberação de hidrogênio. No processo de fermentação, podem-se destacar três formas de formação de hidrogênio pelas bactérias: (i) a decomposição do formiato, (ii) a produção a partir da fermentação direta do etanol ou do butanol, (iii) a rota do NADH. A rota de produção de hidrogênio chamada de decomposição do formiato envolve várias reações. O formiato é formado pela decomposição do piruvato em acetil-CoA (Acetila coenzima A) e por sua vez a acetil-CoA é levada ao acetato ou etanol. O formiato pela ação das enzimas hidrogenases entra em decomposição e forma hidrogênio e dióxido de carbono, liberando desta forma em torno de 50% da produção teórica de hidrogênio. Na produção a partir da fermentação do etanol e do butanol, hidrogênio é produzido diretamente sem passar pela forma de formiato. A rota do NADH consiste na regeneração da coenzima NAD a partir da NADH. A NADH é produzida durante a conversão da glicose a piruvato no processo chamado de glicólise (TANISHO, 2001). A rota do NADH pode ser comprometida pelo consumo de NADH por reações concorrentes na formação de ácidos e álcoois. Estes esclarecimentos sobre as origens de geração do hidrogênio indicam que para poder alcançar altas eficiências, existem reações favoráveis que devem ser promovidas e desfavoráveis que devem ser limitadas. A única maneira de influenciar o metabolismo no sentido de favorecer a realização de certas rotas é externa, através da estratégia de operação do reator. Assim, investigações foram conduzidas avaliando indicadores de produção de hidrogênio em função de parâmetros operacionais a fim de determinar as condições ideais, como o efeito da natureza do inóculo usado, do pH, da temperatura, da natureza e concentração do substrato, e do tempo de residência do líquido.

O uso destes indicadores não foi padronizado internacionalmente e cada grupo de pesquisa costuma apresentar seus resultados em função dos indicadores usados no seu departamento. Consequentemente existe uma dificuldade em comparar os resultados presentes na literatura, pois conversões sendo uma tarefa complicada e nem sempre possível quando dados são omitidos.

A Figura 3.1 apresenta os diversos indicadores utilizados na literatura e os seus fundamentos teóricos respectivos. Os indicadores relacionam a produção de hidrogênio no numerador com outros parâmetros no denominador, sendo que a produção pode ser expressa em quantidade de matéria de hidrogênio (em base mássica ou molar) ou em volume em condições normais de temperatura e de pressão (CNTP) levando a expressão de indicadores molares ou volumétricos, respectivamente.

Três grupos de indicadores são distintos: a produtividade, o rendimento por carga aplicada e o rendimento por carga removida. Cada um avalia diferentes aspectos da produção de hidrogênio pela variação das variáveis do denominador.

A produtividade relaciona a produção de hidrogênio por unidade de tempo com o volume do reator (produtividade volumétrica) ou a massa de microrganismos presentes (produtividade específica), sendo um parâmetro particularmente interessante no dimensionamento de unidades, 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.

Os rendimentos por carga aplicada ou por carga removida podem ser expressos segundo duas bases, considerando as cargas em termos de DQO ou em termos de substrato. As duas bases têm suas utilidades na avaliação do desempenho, a base da DQO sendo útil no caso de efluente de composição desconhecida, e a base do substrato interessante para avaliar as conversões realizadas pelas biotransformações. Em cada uma das duas bases, em termos de DQO ou em termos de substrato, as cargas orgânicas podem ser avaliadas considerando quantidade de matéria em base molar ou mássica. Expressar a carga orgânica considerando a massa permite mais transparência entre diferentes substratos utilizados. O rendimento por carga aplicada, relaciona a produção de

hidrogênio por unidade alimentada ao reator, sendo interessante a fim de determinar a capacidade de produção em função da quantidade alimentada. O rendimento por carga removida relaciona a produção de hidrogênio por unidade removida pelo reator, sendo interessante a fim de avaliar a forma pela qual o consumo por biotransformação leva à produção de biohidrogênio.

É importante ressaltar o fato de que a avaliação do desempenho de um reator passa por uma utilização de maneira combinada de diferentes indicadores a fim de considerar diferentes aspectos.

Figura 3.1 – Indicadores de produção de hidrogênio presentes na literatura

Nomenclatura:

PrV: Produtividade volumétrica de hidrogênio

PrM: Produtividade molar de hidrogênio

PrVE: Produtividade volumétrica específica de hidrogênio

PrME: Produtividade molar específica de hidrogênio

RVCA_{S,n}: Rendimento volumétrico de hidrogênio por carga aplicada na base da DQO em mol

RVCA_{S,m}: Rendimento volumétrico de hidrogênio por carga aplicada na base da DQO em massa

RMCA_{S,n}: Rendimento molar de hidrogênio por carga aplicada na base da DQO em mol

RMCA_{S,m}: Rendimento molar de hidrogênio por carga aplicada na base da DQO em massa

RVCA_{C,n}: Rendimento volumétrico de hidrogênio por carga aplicada na base do substrato (sacarose) em mol

RVCA_{C,m}: Rendimento volumétrico de hidrogênio por carga aplicada na base do substrato (sacarose) em massa

RMCA_{C,n}: Rendimento molar de hidrogênio por carga aplicada na base do substrato (sacarose) em mol

RMCA_{C,m}: Rendimento molar de hidrogênio por carga aplicada na base do substrato (sacarose) em massa

RVCR_{S,n}: Rendimento volumétrico de hidrogênio por carga removida na base da DQO em mol

RVCR_{S,m}: Rendimento volumétrico de hidrogênio por carga removida na base da DQO em massa

RMCR_{S,n}: Rendimento molar de hidrogênio por carga removida na base da DQO em mol

RMCR_{S,m}: Rendimento molar de hidrogênio por carga removida na base da DQO em massa

RVCR_{C,n}: Rendimento volumétrico de hidrogênio por carga removida na base do substrato (sacarose) em mol

RVCR_{C,m}: Rendimento volumétrico de hidrogênio por carga removida na base do substrato (sacarose) em massa

RMCR_{C,n}: Rendimento molar de hidrogênio por carga removida na base do substrato (sacarose) em mol

RMCR_{C,m}: Rendimento molar de hidrogênio por carga removida na base do substrato (sacarose) em massa

O uso destes indicadores permite avaliar os parâmetros operacionais de produção de hidrogênio quanto à natureza do inóculo usado, ao efeito do pH, ao efeito da temperatura, ao efeito da natureza e concentração do substrato e ao efeito do tempo de residência do líquido.

Quanto à natureza do inóculo, é reconhecido pela comunidade científica que existe uma variedade de microrganismos que podem produzir hidrogênio desde que possuam enzimas hidrogenase ou nitrogenase, podendo-se destacar os gêneros *Clostridium*; *Escherichia Coli*; *Termonaerobacter* e *Enterobacter* (FERNANDES, 2008). Microrganismos foram investigados tanto na forma de culturas puras (LIU, X. et al., 2006; WU, K. J. et al., 2008; WANG, X. et al., 2009) quanto na forma de culturas mistas (CHEONG; HANSEN, 2006; ZHANG et al., 2006; WANG, Y. et al., 2008) na produção de bio-hidrogênio. O uso de cultura pura é interessante no entendimento de aspectos relativos ao metabolismo, entretanto, de um ponto de vista engenharia, a aplicação de culturas puras na concepção de sistemas de escala maior pode se apresentar como dificilmente viável devido aos problemas de contaminação. Quanto às culturas mistas, elas contêm um consórcio microbiano. O emprego destas culturas requer então certos cuidados, a fim de evitar que microrganismos indesejáveis ao processo se desenvolvem e promovam reações consumidoras de hidrogênio ou produtoras de composto inibidor das rotas desejadas. Algumas técnicas podem ser aplicadas antes ou durante o processo para selecionar a determinada população bacteriana, dentro das quais se destacam: tratamentos por choques térmicos, tratamentos ácidos, tratamentos básicos, e aeração sucessivas ou tratamentos químicos (WANG, J.; WAN, 2009). A maioria dos pesquisadores defende que os inóculos devem ser pré-tratados para eliminar as arqueas metanogênicas e assim otimizar a produção de hidrogênio eliminando espécies consumidoras. Entretanto, ainda é discutido se o tratamento por choque térmico oferece boa eficiência, pois existe o risco de reduzir a diversidade da biomassa como aquelas que formam esporo, sendo que várias bactérias produtoras de hidrogênio não são do tipo formadoras de esporo, podendo-se reduzir a produção de hidrogênio. Os processos de aeração repetida podem garantir uma maior diversidade e assim promover o crescimento de uma biomassa mais complexa e estável (REN et al., 2008). Quanto ao pH, é

reconhecido ser este um parâmetro que influencia a atividade das bactérias produtoras de hidrogênio, afetando a ação das enzimas hidrogenases e as rotas metabólicas (WANG, J.; WAN, 2009). Assim, tem sido demonstrado que, em uma faixa adequada, o pH pode aumentar a capacidade das bactérias em produzir hidrogênio, porém para valores fora desta faixa ocorre redução significativa da produção. A maioria dos estudos foi realizados em modo batelada sem controle de pH, apenas o efeito do pH inicial sob a produção foi investigado. Existem desacordos sobre o valor do pH ótimo para produção fermentativa de hidrogênio (WANG, J.; WAN, 2009), sendo verificado que menores pH iniciais oferecem um maior potencial de produção de hidrogênio, mas uma menor produção. Investigações foram realizadas em estudo em batelada variando o pH inicial e medindo a produção de hidrogênio, sendo obtida a produção máxima para valores de pH 4,5 tratando efluente sintético a base de sacarose (KHANAL et al, 2003), e de 6,0 tratando soro de queijo (FERCHICHI et al., 2005). Pesquisas similares foram conduzidas usando reatores operados em bateladas sequenciais e um dispositivo de controle de pH ao longo do ciclo. Valores de pH ótimos foram de 4,9 tratando efluente sintético a base de sacarose (CHEN, W. et al., 2009) e de 5,0 tratando esterco de suínos (WU, X. et al., 2010). As discordâncias podem ser atribuídas às diferenças entre os estudos em termo de substratos, inóculo e faixas de pH inicial. Um valor de pH de operação em torno de 5,0 parece ser o mais indicado na literatura.

A temperatura é outro fator que influencia as atividades dos microrganismos fermentativos produtores de hidrogênio, sendo demonstrado que em uma faixa adequada, aumentos de temperatura podem aumentar a capacidade das bactérias para produzir hidrogênio no processo fermentativo, mas a níveis muito elevados podem reduzir significativamente a atividade das bactérias produtoras de hidrogênio (WANG, J.; WAN, 2009). A maioria dos estudos foi realizada em modo batelada, usando como substrato sacarose ou glicose. Para bactérias mesofílicas, a faixa ideal seria em torno de 37°C e para bactérias termofílicas seria em torno de 55°C (LI, C.; FANG, 2007). Outros grupos de pesquisadores concordaram com esta proposta, constatando aumentos de

produção de hidrogênio para temperaturas crescendo de 30 a 39°C e decrescendo progressivamente para temperaturas em cima de 41°C (MU et al., 2006).

Outro parâmetro importante é o tempo de permanência do líquido no reator. Para processos contínuos esta característica é avaliada pelo tempo de detenção hidráulica (TDH) (FORESTI et al, 1999). O TDH relaciona a vazão ao volume do reator. Por analogia é comum citar TDH para reatores operados em bateladas sequenciais, relacionando o volume alimentado diariamente com volume do reator. Este parâmetro é útil nos cálculos de dimensionamento, permitindo relacionar os volumes de reatores com os volumes de efluentes a tratar, porém ele não representa o tempo de permanência real do líquido dentro do reator. Assim, para investigar o desempenho de processos em bateladas sequenciais é recomendável utilizar como parâmetro os tempos de ciclos (TC). TDH ou TC, em processos contínuos ou sequenciais, têm influência no crescimento da biomassa, pois espécies microbianas com altas velocidades de crescimento conseguem permanecer no reator enquanto espécies com crescimento lento são removidas no efluente líquido. As arqueas metanogênicas (entre as quais, as consumidoras de hidrogênio) têm baixas velocidades de reprodução com tempos de duplicação da ordem de dois a três dias; ao contrário das bactérias acidogênicas (produtoras de hidrogênio) que têm tempos de duplicação da ordem de duas a três horas. Baseado nisso, baixos TDH ou TC podem ser ajustados com objetivo de selecionar as espécies que permanecerão no reator. Grupos de pesquisadores provaram que existe um tempo de permanência do líquido que confere uma maior produção de hidrogênio. Poucas investigações foram realizadas em reatores operados em bateladas sequenciais, sendo que alguns trabalhos mostram que o tratamento de efluente sintético a base de glicose com um ASBR, mantendo-se a carga orgânica igual e variando o volume afluente e o tempo de ciclo, encontra-se uma maior produção para um TC de 4 horas (CHEONG et al., 2007) e que operando um ASBR tratando amido de milho encontra-se uma maior produção para um TC de 6 horas. (AROOJ et al., 2008),

A disponibilidade do substrato para a biomassa deve ser avaliada pela carga orgânica volumétrica aplicada. Este parâmetro integra o tempo de permanência, o volume alimentado e a

concentração do afluente. Este fator foi o objeto de investigações diretas com foco na influência da carga orgânica na produção de hidrogênio em reatores operados em bateladas sequenciais (VENKATA MOHAN et al., 2007; VIJAYA BHASKAR et al., 2008; SREETHAWONG et al., 2010; MOHANAKRISHNA et al., 2011). Entretanto, outros autores estudaram a produção de hidrogênio em função da variação de parâmetros inerentes à carga orgânica, como o efeito das concentrações iniciais (BUITRÓN; CARVAJAL, 2010), dos volumes afluentes (BADIEI et al., 2011) ou dos tempos de permanência (CHEONG et al., 2007; AROOJ et al., 2008; CHEN, W. et al., 2009). Tais parâmetros foram estudados separadamente ou de maneira combinada, mas não foram relacionados com as cargas orgânicas. A Tabela 3.1 mostra resultados obtidos por diferentes autores, relacionando diferentes indicadores de produção de hidrogênio.

Tabela 3.1 - Avaliações da produção de biohidrogênio em função da carga orgânica

Substrato	Configuração	TC [h]	TDH [h]	Vt [L]	Va [L]	COAVc [kg.m ⁻³ .d ⁻¹]	COAVs [kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	n _{H2} [mol.d ⁻¹]	PrM [mol.m ⁻³ .d ⁻¹]	RMCA _{S,m} [mol.kgDQO ⁻¹]	RMCA _{C,m} [mol.kg ⁻¹]	RMCR _{S,m} [mol.kgDQO ⁻¹]	RMCR _{C,m} [mol.kg ⁻¹]	Referências
Efluente de moinho de óleo de palma	ASBR RFL	24	96	3,0	0,75	1,4	5,0	0,100	33,5	6,7	24,5	14,29		(BADIEI et al., 2011)
		24	72	3,0	1,0	1,8	6,7	0,304	101,2	15,2	55,5	41,96		
		24	48	3,0	1,5	2,7	10,0	0,147	49,1	4,9	17,9	20,98		
		24	36	3,0	2,0	3,6	13,3	0,036	11,9	0,9	3,3	10,71		
Resíduos sólidos de mercado de legumes Diluídos	AnSBBR RFL	24	24	1,4	1,4	1,3	4,5	0,004	2,9	0,7	2,3	1,63		(MOHANAKRISHNA et al., 2011)
		24	24	1,4	1,4	2,5	9,0	0,007	5,2	0,6	2,1	1,69		
		24	24	1,4	1,4	4,9	17,6	0,011	8,1	0,5	1,6	2,08		
		24	24	1,4	1,4	7,4	26,4	0,017	11,8	0,4	1,6	2,25		
		24	24	1,4	1,4	9,9	35,3	0,018	12,6	0,4	1,3	2,30		
		24	24	1,4	1,4	9,9	35,3	0,019	13,5	0,4	1,4	2,26		
		24	24	1,4	1,4	12,4	44,3	0,020	14,1	0,3	1,1	2,22		
Vinhaça de produção de Tequila	ASBR AM	12	24	6,0	3,0		0,5	0,022	3,6	14,5				(BUISTRÓN; CARVAJAL, 2010)
		12	24	6,0	3,0		1,0	0,023	3,9	7,7				
		12	24	6,0	3,0		2,0	0,012	1,9	1,9				
		12	24	6,0	3,0		3,0	0,008	1,3	0,9				
		12	24	6,0	3,0		1,0	0,046	7,7	15,3				
		12	24	6,0	3,0		3,0	0,046	7,7	5,1				
		12	24	6,0	3,0		5,0	0,059	9,9	4,0				
		6	12	6,0	3,0		2,0	0,079	13,2	26,5				
		6	12	6,0	3,0		6,0	0,162	27,0	18,0				
		6	12	6,0	3,0		10,0	0,143	23,8	9,5				
Efluente sintético Glicose	ASBR AM	6	24	4,0	1,0	9,4	10,0	0,071	17,9	1,8	1,9	3,43	1,2	(SREETHAWONG et al., 2010)
		6	24	4,0	1,0	18,8	20,0	0,393	98,2	4,9	5,2	7,22	4,6	
		6	24	4,0	1,0	28,1	30,0	0,786	196,4	6,5	7,0	9,92	6,4	
		6	24	4,0	1,0	37,5	40,0	0,875	218,8	5,5	5,8	11,25	5,6	
		6	24	4,0	1,0	46,9	50,0	0,714	178,6	3,6	3,8	9,40	4,0	
		6	24	4,0	1,0	9,4	10,0	0,089	22,3	2,2	2,4	3,60	2,2	
		6	24	4,0	1,0	18,8	20,0	0,429	107,1	5,4	5,7	7,14	5,6	
		6	24	4,0	1,0	28,1	30,0	0,804	200,9	6,7	7,1	8,81	6,7	
		6	24	4,0	1,0	37,5	40,0	1,329	332,1	8,3	8,9	10,35	8,1	
		6	24	4,0	1,0	46,9	50,0	0,375	93,8	1,9	2,0	4,45	2,2	

Continua

Tabela 3.1 - Avaliações da produção de biohidrogênio em função da carga orgânica

Substrato	Configuração	TC [h]	TDH [h]	Vt [L]	Va [L]	COAVc [kg.m ⁻³ .d ⁻¹]	COAVs [kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	n _{H2} [mol.d ⁻¹]	PrM [mol.m ⁻³ .d ⁻¹]	RMCA _{S,m} [mol.kgDQO ⁻¹]	RMCA _{C,m} [mol.kg ⁻¹]	RMCR _{S,m} [mol.kgDQO ⁻¹]	RMCR _{C,m} [mol.kg ⁻¹]	Referências
Continuação														
Efluente sintético Sacarose	ASBR AM	4	16	3,0	0,75	20,1	22,5	0,319	106,2	4,7	5,3		5,4	(CHEN, W. et al., 2009)
		6	16	3,0	1,1	20,1	22,5	0,257	85,7	3,8	4,3		4,4	
		8	16	3,0	1,5	20,1	22,5	0,188	62,8	2,8	3,1		3,2	
Amido de milho	ASBR AM	9	18	3,0	1,5	22,5	26,7	0,117	39,3	1,5	1,7			(AROOJ et al., 2008)
		8	15	3,0	1,5	27,0	32,0	0,240	79,5	2,5	3,0			
		6	12	3,0	1,5	33,8	40,0	0,319	114,7	2,7	3,1			
		5	9	3,0	1,5	45,0	53,3	0,292	96,4	1,8	2,2			
		3	6	3,0	1,5	67,5	80,0	0,550	183,9	2,3	2,7			
		2	4	3,0	1,5	101,3	120,0	0,113	39,3	0,3	0,4			
Efluente sintético Glicose com efluente de indústria química	AnSBBR RFL	24	32	2,0	1,6		6,3	0,024	11,9	1,9			13,4	(VIJAYA BHASKAR et al., 2008)
		24	32	2,0	1,6		7,1	0,015	7,3	1,0			8,2	
		24	32	2,0	1,6		7,9	0,010	5,2	0,7			6,1	
Efluente sintético Glicose	ASBR AM	8	16	2,6	1,3	37,5	32,0	0,250	96,3	2,6	3,0			(CHEONG et al., 2007)
		6	12	2,6	1,3	50,0	42,6	0,607	233,6	4,7	5,5			
		4	8	2,6	1,3	75,0	63,9	0,642	247,1	3,3	3,9			
		2	4	2,6	1,3	150,0	127,8	0,308	118,6	0,8	0,9			

3.3. Considerações finais

No contexto de procura de energias alternativas, a produção de hidrogênio por processos biológicos anaeróbios tem sido o objeto de interesse da comunidade científica, se manifestando por um número crescente de publicações ligadas a esta linha de pesquisa (foram referenciadas 11 publicações em 2000 e 489 em 2010), sendo que diferentes temas de estudo contribuem para a conquista do conhecimento do processo a partir do entendimento das vias biológicas, da utilização de diversos substratos potenciais e da proposta de novas configurações de biorreatores.

Quanto a novas configurações de biorreatores, o grupo de pesquisa resultante da parceria entre a EESC/USP e EEM/IMT foi precursor no desenvolvimento do AnSBBR, entretanto, esta configuração foi aplicada para a remoção de matéria orgânica e/ou a produção de biogás na forma de metano. Assim, o estudo deste biorreator para a produção de hidrogênio deve seguir uma metodologia de desenvolvimento tecnológico pelo ajuste dos parâmetros de operação. Tais parâmetros devem considerar o efeito da influência da carga orgânica, investigando os efeitos de parâmetros inerentes como tempo de ciclo, volume afluente e concentração do afluente, sendo que os trabalhos encontrados em literatura utilizaram na sua maioria reatores contínuos ou em batelada típica (e não sequencial), ou seja, poucos estudos foram direcionados ao AnSBBR, não tendo sido encontrado estudos com agitação mecânica. Além disso, a grande diversidade de substratos utilizados em literatura dificulta a elucidação dos fenômenos fundamentais e o ajuste das condições ótimas de operação.

Dessa forma, a partir dos estudos encontrados em literatura, justifica-se o objetivo desse trabalho: estudar a aplicação do AnSBBR tratando água residuária sintética a base de sacarose, através de ensaios com diferentes cargas orgânicas obtidas por diferentes tempos de ciclo e concentrações afluente, formatando os resultados obtidos em parâmetros de projeto que procuram interpretar o comportamento do sistema e fornecer informações para uma potencial ampliação de escala e uso de diversos substratos disponíveis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. AnSBBR com agitação mecânica

A Figura 4.2 apresenta o esquema do biorreator com agitação mecânica (modelo BIOFLO III[®], fabricado pela New Brunswick Scientific Co.), constituído por um frasco de vidro de 20 cm de diâmetro e 30 cm de altura, com capacidade total de 7,5 L e capacidade útil de 6,5 L. O material suporte foi confinado em um cesto de aço Inox - 316 perfurado de 18 cm de altura, 7 cm e 17,5 cm de diâmetros interno e externo respectivamente. As partes superior, inferior e lateral do cilindro interno (onde é introduzido o eixo de agitação) foram cobertas por uma tela de aço Inox de malha fina (1 mm) de modo a reter o biofilme, preso entre o cesto e a própria parede interna do reator.

A Figura 4.3 apresenta umas fotografias do sistema. A agitação fixa de 300 rpm foi implementada por motor acoplado aos impelidores tipo turbina de 6 cm de diâmetro constituído por seis lâminas planas (padrão Rushton) e instalados a 8 e 16 cm do fundo do tanque (MICHELAN et al., 2009)

A alimentação e descarga foram realizadas por bombas tipo diafragma marca Prominent modelos β e Concept, respectivamente. Um sistema de automação composto por temporizadores foi o responsável pelo acionamento/parada das bombas e do agitador, de modo a implementar as etapas da operação em batelada sequencial: alimentação, reação e descarga. A temperatura foi controlada pela circulação de água, cuja temperatura foi regulada no valor de $30 \pm 1^\circ\text{C}$ graça a um banho ultratermostatizado (marca Marconi modelo MA-184), na dupla parede externa do reator.

4.2. Imobilização da biomassa anaeróbia

Foram utilizados grânulos de polietileno de baixa densidade como material suporte da biomassa cujas características foram calculadas relacionando volumes com peso. Elas são descritas pela Tabela 4.1 e a Figura 4.1. A empresa doadora é localizada na região de São Carlos no estado de São Paulo. Este material é um produto intermediário do processo de reciclagem de plásticos de resíduos domésticos. Cabe destacar então o baixo custo, a disponibilidade e a adequação ambiental de tal material.

Tabela 4.1 - Características do material suporte da biomassa

Propriedades	Valor / Descrição
Composição	Polietileno de baixa densidade
Diâmetro médio de um grânulo	3 mm
Comprimento médio de um grânulo	6 mm
Massa utilizada	1,2 kg
Massa volumétrica aparente meio suporte	0,47 kg.L ⁻¹
Densidade do leito	0,47
Porosidade do leito	0,43
Comportamento	Flutuante Auto compactante

Figura 4.1 - Fotografia dos grânulos do material suporte

4.3. Inóculo

O inóculo utilizado nos experimentos (volume de 2 L) foi proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves (Avicola Dacar S/A.), sediada em Tietê, SP. Este inóculo apresentou uma concentração de sólidos totais (ST) e de sólidos voláteis totais (SVT) de 62 e 51 g.L⁻¹, respectivamente. A proposta é iniciar o ensaio com um inóculo formado por lodo anaeróbio "in natura" proveniente de reator tipicamente metanogênico, contendo um diversificado consórcio microbiano com microrganismos de acordo com os resultados do trabalho realizado por KAWAGOSHI et al., (2005). Assim, a partir das condições experimentais impostas, o intuito é favorecer uma adaptação do lodo no sentido do enriquecimento de microrganismos produtores de bio-hidrogênio. A inoculação foi realizada conforme metodologia proposta por ZAIAT et al., (1994). Os grânulos de polietileno foram imersos por duas horas dentro de dois litros de inóculo previamente batido no liquidificador. O excedente de lodo foi retirado e o material suporte foi introduzido no reator dentro do cesto previsto para esse efeito

4.4. Aspectos tecnológicos

O contexto desse estudo sendo o desenvolvimento de um bioreator é importante detalhar os aspectos tecnológicos. A Tabela 4.2 e as Figuras 4.2 e 4.3 apresentam as características do sistema.

Tabela 4.2 - Parâmetros operacionais do bioreator

Parâmetro	Valor
Volume total	7,5 L
Volume útil	6,5 L
Volume de fase líquida	3,6 L
Volume de dispositivo de suporte da biomassa	2,9 L
Volume de trabalho cíclico	1,5 L
Volume de fase líquida residual entre ciclos	2,1 L
Tempo total de ciclo	4h, 3h, 2h
Tempo de alimentação	10 min
Tempo de descarga	10 min
Agitação mecânica	300 rpm

Figura 4.2 - Esquema do reator anaeróbio com agitação operado em bateladas sequenciais contendo biomassa imobilizada

(a) Reator

1 – Biorreator BIOFLO 110 (New Brunswick Scientific Co.) com capacidade de 7,5 L ($a = 29,5$ cm; $b = 18$ cm; $c = 18$ cm); 2 – Cesto de retenção e material suporte da biomassa ($b = 18$ cm ; $d = 7$ cm); 3 – Afluente; 4 – Bomba de alimentação; 5 – Efluente; 6 – Bomba de descarga; 7 – Saída de biogás; 8 – Sistema de agitação; 9 – Sistema de controle de temperatura (banho termostático); 10 – Sistema de automação.

(b) Detalhes dos impelidores

Dois impelidores tipo turbina com seis pás planas ($e = 2$ cm; $f = 1.5$ cm; $g = 6$ cm)

Figura 4.3 - Fotografia do aparato experimental

1 – Biorreator BIOFLO 110 (New Brunswick Scientific Co.) com capacidade de 7,5 L; 2 – Cesto de retenção e material suporte da biomassa 3 – Afluente; 4 – Bomba de alimentação; 5 – Efluente; 6 – Bomba de descarga; 7 – Saída de biogás; 8 – Sistema de agitação; 9 – Sistema de controle de temperatura (banho termostático); 10 – Sistema de automação

4.5. Água residuária

A água residuária utilizada foi formulada a base de sacarose como fonte de carbono e energia, fixando-se a razão entre a fonte de carbono e a fonte de nitrogênio-uréia (C/N) em aproximadamente 140 e razão DQO/P menor que 500 (1000:2). A Tabela 4.2 descreve a composição da água residuária para uma concentração em termos de DQO igual a 1000 mg.L⁻¹ (DEL NERY, 1987).

A relação C/N (g-C.g-N⁻¹) foi calculada de acordo com a porcentagem em massa de carbono e nitrogênio dos elementos sacarose (glicose-frutose – C₁₂H₂₂O₁₁ – 144g-C/342g-sacarose) e uréia (CH₄N₂O – 28g-N/60g-uréia), que constituíram parte do meio. Assim, a relação C/N a ser utilizada nesse estudo será:

$$893/5,8 = (893 \cdot 144/342) / (5,8 \cdot 28/60) = 376,0/2,7 = 139,3 \text{ g-C.g-N}^{-1}$$

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

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

$$\text{Em termos de DQO: } (1000) / (5,36 \cdot 31/136 + 1,30 \cdot 31/174 + 2,70 \cdot 31/142) = 1000/2,04 = 490,2 \text{ g-DQO.g-P}^{-1}$$

Tabela 4.3 - Composição da água residuária sintética a ser utilizada nos ensaios*.

Composto	Concentração (mg/L)
Sacarose	893,00
(relação teórica: 1000 mg-DQO = 893 mg-sacarose)	(1000 mgDQO/L)
Uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)	5,80
Sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,50
Sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	2,50
Cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,25
Cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	2,06
Cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,04
Dióxido de selênio (SeO_2)	0,04
Fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4)	5,36
Fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4)	1,30
Fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4)	2,70
Bicarbonato de sódio (NaHCO_3)	250,00

*Composição com Base de 1000 mgDQO/L

pH_{inicial} ajustado pela adição de ácido clorídrico 12M

Durante a operação, o pH afluente foi ajustado de maneira a manter o valor do pH efluente próximo a 5.

4.6. Análises físico-químicas e exames microbiológicos

O monitoramento do reator foi efetuado medindo-se, em amostras do afluente e do efluente, as concentrações de matéria orgânica nas formas não filtrada (C_{ST}) e filtrada (C_{SF}) (como demanda química de oxigênio – DQO), método de Dubois (1956) para a determinação dos carboidratos totais nas formas não filtrada (C_{CT}) e filtrada (C_{CF}), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis totais (AVT), sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), além da medida do pH e do volume de meio alimentado/d Descarregado. Tais análises foram realizadas de acordo com o (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF

WATER AND WASTEWATER, 1995), considerando também o método proposto por DILALLO; ALBERTSON, (1961) o qual foi modificado por RIPLEY et al., (1986) na determinação da alcalinidade. Esses parâmetros foram monitorados conforme a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Cronograma das análises

Parâmetros	Locais de coleta	Frequências
		(S:Semanal; C: por condição)
DQO	Afluente e efluente	5 S
Carboidratos	Afluente e efluente	5 S
Sólidos Suspensos	Afluente e efluente	1 S
Volume de biogás	Saída de gás	2 S
pH	Afluente e efluente	5 S
Alcalinidade / AVT	Afluente e efluente	5 S
Composição do biogás	Saída de gás	3 C
Ácidos voláteis	Efluente	2 C
Álcoois	Efluente	2 C

Os compostos intermediários do metabolismo anaeróbio (acetona, metanol, etanol, n-butanol, ácidos acético, propiônico, butírico, iso-butírico, valérico, iso-valérico e capróico) foram analisados por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um cromatógrafo de fase gasosa Agilent Technologies 7890 equipado com detector de ionização de chama (FID), com injetor automático (fase líquida e “head space”) GC Sampler 80 e com coluna HP-Innowax com 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm de espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com vazão de 1,56 mL.min⁻¹. A temperatura do injetor foi de 250°C, o volume de injeção de 400 µL e a razão de “split” 10 (“head-space”). 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 nessas análises o métodos por “head-space”, utilizando como padrão interno o ácido

crotônico (na determinação dos ácidos voláteis) e isobutanol (na determinação da acetona e álcoois).

A composição do biogás formado pelo metabolismo anaeróbio foi analisada por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um cromatógrafo de fase gasosa Agilent Technologies 7890 equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna GS-Carbonplot com $30\text{ m} \times 0,53\text{ mm} \times 3,0\text{ }\mu\text{m}$ de espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o argônio com vazão de $3,67\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a temperatura do injetor foi de 185°C , e o volume de injeção de $200\text{ }\mu\text{L}$ e a razão de “*split*” de 10. A temperatura do forno foi programada da seguinte forma: 40°C isotérmico em 5 min. A temperatura do detector foi de 150°C , com vazão de “*make up*” de argônio de $8,33\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A produção volumétrica foi analisada por medidor de gás Rittter modelo MilligasCounter.

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

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

(i) quantidade total de biomassa presente no biorreator (M_{SVT}), calculada pela relação dos sólidos voláteis totais da amostra (M_{A-B}) e as massas da "mistura total suporte inerte + biomassa"

(M_{T-SI+B}) e da "mistura amostra suporte inerte + biomassa" (M_{A-SI+B}), através da seguinte equação

$$M_{SVT} = M_{A-B} \cdot M_{T-SI+B} / M_{A-SI+B};$$

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

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

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

grandeza intensiva. A aplicação desta variável pode contribuir para a interpretação e/ou comparação de resultados obtidos em diferentes biorreatores, pois está relacionada com a concentração de substrato (relação entre massa de substrato e volume de meio líquido) que é a forma intrinsecamente importante para relacionar as reações do metabolismo celular com o crescimento dos microrganismos (formação daqueles que melhor se adaptaram às condições ambientais impostas), o aproveitamento de nutrientes (substrato alimentado ao biorreator), a formação/consumo de intermediários (ácidos e solventes) e a liberação do produto final (biohidrogênio).

Os exames microbiológicos permitiram avaliar as possíveis mudanças na morfologia microbiana. As amostras foram examinadas em lâminas de vidro por microscopia óptica comum e de contraste de fase por fluorescência, utilizando microscópio Olympus® Microscópio OLYMPUS BX-41-FL-III com câmera digital colorida refrigerada 3.3 MPixel QCOLOR3C e "software" para análise de imagem IMAGE PRO-EXPRESS v. 5.1.

4.7. Procedimento experimental da operação do reator

Os ensaios foram realizados utilizando-se cargas orgânicas volumétricas crescentes variando a concentração afluente, 3600 ou 5400 mgDQO.L⁻¹, e do tempo de ciclo, 4, 3 e 2 h, ou seja, 6, 8 e 12 ciclos diários, conforme mostrado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resumo das condições experimentais estudadas.

Ensaio	Concentração (mgDQO.L ⁻¹)	Tempo de ciclo (h)	Carga orgânica volumétrica (kgDQO.m ⁻³ .d)
I	3600	4,0	9,0
II	3600	3,0	12,0
III	5400	4,0	13,5
IV	5400	3,0	18,0
V	3600	2,0	18,0
VI	5400	2,0	27,0

A operação do reator foi realizada da seguinte maneira. Inicialmente foi inserido, dentro do volume total do reator de 7,5 L, o dispositivo suporte da biomassa (material suporte, biomassa, volume do cesto) representando um volume de 2,9 L. No primeiro ciclo foram carregados 3,6 L de meio, volume correspondente ao volume de fase líquida em fase de reação, ou seja, o volume útil do reator foi mantido igual a 6,5 L (2,9L dispositivo suporte + 3,6 L fase líquida) independentemente da condição estudada. No final do ciclo foram descarregados 1,5 L de meio em 10 min correspondente ao volume de trabalho cíclico. 5 L de volume residual foram assim mantido no reator, composto por 2,9 L de dispositivo suporte (material suporte, biomassa, volume do cesto) e 2,1 L de meio residual líquido. Logo após essa descarga, um novo ciclo teve início, no qual, simultaneamente, havia a agitação do meio (300 rpm) e alimentação em, 10 min, com vazão de alimentação constante de um volume de 1,5 L (42 % do volume de meio reacional) de volume de trabalho cíclico a ser tratado. Ao término do ciclo, em seguida, iniciava-se a descarga e, assim, o ciclo foi repetido, caracterizando as bateladas sequenciais conforme a Figura 4.4.

Figura 4.4 - Ciclos típicos de bateladas sequenciais

Uma vez atingida a estabilidade nas condições experimentais, foram obtidos perfis ao longo do ciclo de operação de algumas das variáveis monitoradas. As variáveis de interesse foram: concentrações de matéria orgânica e de carboidratos totais 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, foi possível ter uma melhor compreensão das rotas metabólicas ao longo de um ciclo. As amostras retiradas para obtenção do perfil anteriormente citado foram colhidas em intervalos de tempo ao longo do ciclo de 20 a 30 min.

O volume total retirado nas amostragens foi inferior a 360 mL, ou seja, a 10% do volume de meio reacional do sistema.

Os resultados experimentais obtidos no monitoramento do sistema e nos perfis ao longo de um ciclo, em cada condição operacional, foram analisados considerando-se a influência das variáveis estudadas sobre a estabilidade e o desempenho do processo assim como os diferentes indicadores de produção de hidrogênio. As análises microbiológicas permitiram de avaliar mudanças na morfologia microbiana.

4.8. Fundamentos teóricos

A eficiência de remoção de matéria orgânica na base da DQO nas formas total (ε_{ST}) é calculada pela Equação (4.1), na qual $C_{ST,A}$ é a concentração de matéria orgânica total no afluente e $C_{ST,E}$ é a concentração de matéria orgânica total no efluente.

$$\varepsilon_{ST}(\%) = \frac{C_{ST,A} - C_{ST,E}}{C_{ST,A}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

A eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada na base da DQO (ε_{SF}) é calculada pela Equação (4.2), na qual $C_{SF,E}$ é a concentração de matéria orgânica filtrada no efluente.

$$\varepsilon_{SF}(\%) = \frac{C_{ST,A} - C_{SF,E}}{C_{ST,A}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Estes parâmetros serão calculado na base da Sacarose nas formas total (ε_{CT}) é calculada pela Equação (4.3) na qual $C_{CT,A}$ é a concentração de matéria orgânica total no afluente e $C_{CT,E}$ é a concentração de matéria orgânica total no efluente

$$\varepsilon_{CT}(\%) = \frac{C_{CT,A} - C_{CT,E}}{C_{CT,A}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

A eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada (ε_{CF}) na base da sacarose é calculada pela Equação (4.4), na qual $C_{CF,E}$ é a concentração de matéria orgânica filtrada no efluente.

$$\varepsilon_{CF}(\%) = \frac{C_{CT,A} - C_{CF,E}}{C_{CT,A}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

A carga orgânica aplicada volumétrica (COAV) é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica aplicada ao reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator. Para reatores operados em batelada pode ser calculada pela Equação (4.4), na qual V_A é o volume de água residuária alimentada no ciclo, N é o número de ciclos por dia, $C_{ST,A}$ é a concentração de matéria orgânica no afluente e V_R é o volume de água residuária no reator.

$$COAV = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{SAFL}}{V_R} \quad (4.4)$$

A carga orgânica aplicada específica (COAE) é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica aplicada ao reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator. Para reatores operados em batelada pode ser calculada pela Equação (4.5), na qual M_{SVT} é a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator.

$$COAE = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{ST,A}}{M_{SVT}} \quad (4.5)$$

A carga orgânica removida volumétrica ($CORV_{SF}$), para amostras filtradas, é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica removida pelo reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator. Para reatores operados em batelada pode ser calculada pela Equação (4.6).

$$CORV_{SF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{ST,A} - C_{SF,E})}{V_R} \quad (4.6)$$

A carga orgânica removida específica ($CORE_{SF}$), para amostras filtradas, é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica removida pelo reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator. Para reatores operados em batelada pode ser calculada pela Equação (4.7), na qual M_{SVT} é a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator.

$$CORE_{SF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{ST,A} - C_{SF,E})}{M_{SVT}} \quad (4.7)$$

A produtividade molar (PrM) é definida pela relação entre hidrogênio produzido por unidade de tempo e o volume útil do reator (V_u). Para reatores operados em batelada sequenciais pode ser calculada pela Equação (4.8) onde n_{H_2} representa o numero de moles de hidrogênio produzido por dia.

$$Pr M = \frac{n_{H_2}}{V_u} \quad (4.8)$$

A produtividade molar específica (PrME) é definida pela relação entre hidrogênio produzido por unidade de tempo e a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator, pode ser calculada pela Equação (4.9),

$$Pr ME = \frac{n_{H_2}}{M_{SVT}} \quad (4.9)$$

O rendimento molar por carga aplicada (RMCA_m) entre o hidrogênio produzido e matéria orgânica aplicada será calculado na base da DQO (RMCA_{S,m}) pela Equação (4.10).

$$RMCA_{S,m} = \frac{n_{H_2}}{N \cdot V_A \cdot C_{ST,A}} \quad (4.10)$$

O rendimento molar por carga aplicada será calculado na base do substrato no caso da Sacarose (RMCA_{C,m}) pela Equação (4.11)

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

O rendimento molar por carga removida (RMCR_m) entre o hidrogênio produzido e matéria orgânica aplicada será calculado na base da DQO (RMCR_{S,m}) pela Equação (4.12)

$$RMCR_{S,m} = \frac{n_{H_2}}{N \cdot V_A \cdot (C_{ST,A} - C_{SF,E})} \quad (4.12)$$

O rendimento molar por carga removida será calculado na base do substrato no caso da Sacarose ($RMCR_{C,m}$) pela Equação (4.13)

$$RMCR_{C,m} = \frac{n_{H_2}}{N \cdot V_A \cdot (C_{CT,A} - C_{CF,E})} \quad (4.13)$$

Estes indicadores serão utilizados para avaliar o desempenho do reator e comentar os resultados, entretanto a conversão para os demais indicadores apresentados na revisão bibliográfica será efetuada a fim de facilitar a transparência dos resultados e o reaproveitamento deste trabalho por outros grupos de pesquisas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta os dados coletados e os parâmetros calculados durante a operação do reator. Os resultados são apresentados de maneira cronológica conforme foi realizada a fase experimental. Para cada condição são destacados, em parte separadas, variáveis e indicadores de interesse do monitoramento diário e a ao longo de um ciclo.

5.1. Condição experimental preliminar (DQO 3600 mg.L⁻¹- TC 4h)

Logo depois da montagem do reator se iniciou o monitoramento. A fase preliminar corresponde ao período de ajuste dos métodos e dos procedimentos experimentais. Foram realizadas as curvas de calibração, corrigidos os erros de manipulação e padronizados os procedimentos (diluções e padronização do ritmo semanal). Ao termo destes quinze dias de operação, foram considerados confiáveis os dados coletados.

A Tabela 5.1 apresenta os valores médios dos parâmetros monitorados. Nesta condição não foram considerados aspectos qualitativos dos compostos intermediários e do biogás produzido devido à instalação e calibração do cromatógrafo.

A quantificação da biomassa presente no reator no final da condição também não foi realizada para não desmontar o reator e comprometer a estabilidade ao começo da primeira condição.

O valor das concentrações afluentes reais em sacarose e em DQO, 3270 mgSAC.L⁻¹ e 3643 mgDQO.L⁻¹ respectivamente, mostraram o sucesso em ajustar os parâmetros conforme desejado como os valores nominais 3200 mgSAC.L⁻¹ e 3600 mgDQO.L⁻¹. Assim as cargas orgânicas volumétricas aplicadas reais foram de 8,18 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 9,11 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ considerando a sacarose ou a DQO, respectivamente. (valores nominais de 8,0 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 9,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹)

O reator apresentou uma boa capacidade de retenção da biomassa com valores de sólidos volteis totais e filtrados efluentes da ordem de grandeza dos valores afluentes como pode ser observado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Valores médios dos parâmetros monitorados -
Condição preliminar (DQO 3600 mg.L⁻¹ – TC 4h).

Parametro		Afluente			Efluente		
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	3270	±	197 (7)	291	±	288 (6)
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	-		-	240	±	279 (7)
ε _{CT}	[%]	-		-	91	±	9 (6)
ε _{CF}	[%]	-		-	93	±	9 (7)
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	3643	±	149 (9)	2977	±	192 (9)
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	-		-	2994	±	258 (8)
ε _{ST}	[%]	-		-	18	±	5 (9)
ε _{SF}	[%]	-		-	18	±	7 (8)
pH	[u]	6,1	±	0,1 (11)	4,3	±	0,2 (11)
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	27	±	10 (11)	715	±	71 (11)
AT	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	253	±	42 (11)	29	±	40 (11)
AP	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	146	±	43 (11)	0	±	0 (11)
AI	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	108	±	20 (11)	29	±	40 (11)
AB	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	234	±	45 (11)	0	±	0 (11)
ST	[mg.L ⁻¹]	5201	±	77 (3)	3207	±	287 (3)
SVT	[mg.L ⁻¹]	3724	±	91 (3)	1837	±	381 (3)
SST	[mg.L ⁻¹]	87	±	3 (3)	83	±	32 (3)
SSV	[mg.L ⁻¹]	72	±	24 (3)	75	±	25 (3)
M _{SVT}	[g]	-		-	-		-
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	-		-	-		-
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	-		-	-		-
COAV _{CT}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	8,18		-	-		-
COAV _{ST}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	9,11		-	-		-
COAE _{CT}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-	-		-
COAE _{ST}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-	-		-
CORV _{CF}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-	7,58		-
CORV _{SF}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-	1,62		-
CORE _{CF}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-	-		-
CORE _{SF}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-	-		-
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	-		-	-		-
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-	-		-
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-	-		-
RMCA _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	-		-	-		-
RMCA _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	-		-	-		-
RMCR _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	-		-	-		-
RMCR _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	-		-	-		-
V _A	[L]	1,5					
V _R	[L]	3,6					

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

Os dados coletados mostram uma estabilização rápida do reator na conversão da sacarose. As curvas das concentrações residuais em sacarose no efluente filtrado e total (Figura 5.1) e de eficiência de remoção na forma filtrada e total (Figura 5.2) seguiram um regime transiente até o décimo dia tempo a partir de qual se estabilizaram. O reator foi eficiente na conversão da sacarose apresentando concentrações residuais baixas e assim eficiência de remoção média de 91% e 93% na forma total e filtrada, respectivamente. O reator apresentou uma baixa eficiência na remoção de DQO, conforme mostram a Figura 5.3 do monitoramento das concentrações afluentes e efluentes (totais e filtradas) e a Figura 5.4 do monitoramento das eficiências de remoção na forma total e filtrada. As figuras mostram uma estabilização da remoção em volta de um valor médio de 18% de remoção na forma filtrada.

A Figura 5.5 mostra um acúmulo estável de ácidos voláteis ao longo da condição. Estes ácidos inicialmente ausentes do afluente foram produzidos pelo metabolismo. A concentração média no efluente filtrado foi de 715 mgHAc.L^{-1} . O acúmulo de ácidos no reator levou a uma diminuição do pH da fase líquida conforme pode ser observado na Figura 5.6. O valor médio do pH efluente foi 4,3. A produção de ácidos provocou um consumo da alcalinidade total presente no afluente. Conforme pode ser observado na Figura 5.7, a alcalinidade total no efluente se estabilizou em valores baixos ou nulos quando toda alcalinidade afluente foi consumida, os valores médios efluentes e afluente foram de $29 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ e $253 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 5.1- Concentrações em carboidratos no afluente e efluente total e filtrado - Condição preliminar.

Figura 5.2 - Eficiências de conversão dos carboidratos na forma total e filtrada - Condição preliminar.

Figura 5.3 - Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado- Condição preliminar.

Figura 5.4 - Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada- Condição preliminar.

Figura 5.5- Concentrações em ácidos volatéis totais por titulação no afluente e efluente - Condição preliminar.

Figura 5.6 - pH afluente e efluente - Condição preliminar.

Figura 5.7 - Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição preliminar.

Esta condição permitiu acompanhar a estabilização do reator e ajustar os procedimentos e métodos experimentais. Ao termino dela, não foram modificados os parâmetros operacionais e foram considerados como confiáveis os dados coletados.

5.2. Condição experimental I (DQO 3600 mg.L⁻¹ - TC 4h)

5.2.1. Monitoramento

A Tabela 5.2 apresenta os valores médios durante os 45 dias de monitoramento da condição I. O reator apresentou uma boa capacidade de retenção da biomassa com valores de sólidos volteis totais e filtrados efluentes da ordem de grandeza dos valores afluentes.

A quantidade de biomassa presente no reator considerada nos cálculos de cargas orgânicas específicas foi admitida igual ao valor determinado no final da Condição II. Esta hipótese foi adotada no intuito de não desmontar o reator depois de cada condição, o que poderia levar a um desequilíbrio da estabilidade do reator. As cargas orgânicas volumétricas aplicadas reais durante a operação foram de 8,13 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 9,28 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, considerando a sacarose e a DQO respectivamente (valores nominais de 8,0 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 9,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹).

Tabela 5.2- Valores médios dos parâmetros monitorados -
Condição I (DQO 3600 mg.L⁻¹ –TC 4h).

Parâmetro		Afluente			Efluente			
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	3250	±	189 (24)	163	±	82 (23)	
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	-		-	95	±	63 (24)	
ε _{CT}	[%]	-		-	95	±	3 (23)	
ε _{CF}	[%]	-		-	97	±	2 (24)	
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	3711	±	126 (23)	3089	±	178 (23)	
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	-		-	2951	±	123 (23)	
ε _{ST}	[%]	-		-	17	±	5 (23)	
ε _{SF}	[%]	-		-	20	±	3 (23)	
pH	[u]	6,5	±	0,2 (23)	4,5	±	0,3 (23)	
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	23	±	7 (23)	735	±	64 (23)	
AT	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	384	±	131 (23)	122	±	142 (23)	
AP	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	268	±	103 (23)	0	±	0 (23)	
AI	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	116	±	36 (23)	122	±	142 (23)	
AB	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	368	±	129 (23)	0	±	0 (23)	
ST	[mg.L ⁻¹]	4653	±	374 (7)	2620	±	245 (7)	
SVT	[mg.L ⁻¹]	3648	±	241 (7)	1628	±	220 (7)	
SST	[mg.L ⁻¹]	78	±	17 (7)	216	±	111 (7)	
SSV	[mg.L ⁻¹]	55	±	47 (7)	194	±	109 (7)	
M _{SVT}	[g]	-		-	24,50		-	
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	-		-	0,02		-	
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	-		-	6,81		-	
COAV _{CT}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	8,13		-	-		-	
COAV _{ST}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	9,28		-	-		-	
COAE _{CT}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	1,19		-	-		-	
COAE _{ST}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	1,36		-	-		-	
CORV _{CF}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-	7,89		-	
CORV _{SF}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-	1,90		-	
CORE _{CF}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-	1,16		-	
CORE _{SF}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-	0,28		-	
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	-		-	0,07		- (2)	
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	10,04		-	-		-	
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	2,66		-	-		-	
RMCA _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	2,23		-	-		-	
RMCA _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	1,95		-	-		-	
RMCR _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	2,30		-	-		-	
RMCR _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	9,54		-	-		-	
V _A	[L]	1,5						
V _R	[L]	3,6						

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

O reator f eficiente na conoiverson da sacarose apresentando concentrações residuais baixas e eficiência de remoção média de 95% e 97% na forma total e filtrada, respectivamente, como pode

ser observado na Figura 5.8 que mostra as concentrações residuais em sacarose no afluente e efluente (filtrado e total) e na Figura 5.9 que mostra a eficiência de remoção na forma filtrada e total.

O reator apresentou uma baixa eficiência na remoção de DQO, conforme mostram a Figura 5.10 do monitoramento das concentrações afluente e efluentes (totais e filtradas) e a Figura 5.11 do monitoramento das eficiências de remoção na forma total e filtrada. A eficiência de remoção ficou estável com um valor médio de 20% de remoção na forma filtrada e 17% na forma não filtrada.

A presença de uma alta concentração em DQO residual leva a pensar que a sacarose degradada foi na maior parte convertida em compostos intermediários como alcoóis e ácidos voláteis. A Figura 5.12 mostra um acúmulo de ácidos voláteis totais ao longo da condição. A concentração média no efluente filtrado foi de 735 mgHAc.L^{-1} .

A análise desses compostos intermediários de forma separada foi realizada em triplicata por cromatografia em fase gasosa, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.3. Dentre os ácidos voláteis, o ácido Acético predominou seguido pelo ácido Butírico representando respectivamente 50% e 8,7% dos compostos intermediários. O efluente apresentou também uma quantidade importante de etanol representando 31,3 % dos compostos intermediários.

Figura 5.8- Concentrações em carboidratos no afluente e efluente total e filtrado - Condição I.

Figura 5.9- Eficiências de conversão dos carboidratos na forma total e filtrada - Condição I.

Figura 5.10- Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado - Condição I.

Figura 5.11- Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada - Condição I

Figura 5.12- Concentrações em ácidos voláteis totais por titulação no afluente e efluente - Condição I.

Tabela 5.3- Concentração média e composição dos compostos intermediários - Condição I.

Espécies	Concentrações média						Repartição
	[mg.L ⁻¹]			[mmol.L ⁻¹]			
Acetona	0,0	±	0,0	0,0	±	0,0	0,0
Metanol	0,0	±	0,0	0,0	±	0,0	0,0
Etanol	479,4	±	54,8	10,4	±	1,2	31,3
n-Butanol	9,9	±	0,8	0,1	±	0,0	0,6
Acético	765,7	±	63,9	12,8	±	1,1	50,0
Propiônico	40,4	±	4,9	0,5	±	0,1	2,6
Isobutírico	57,6	±	15,8	0,7	±	0,2	3,8
Butírico	133,8	±	23,7	1,5	±	0,3	8,7
Isovalérico	7,8	±	0,7	0,1	±	0,0	0,5
Valérico	12,6	±	0,3	0,1	±	0,0	0,8
Capróico	24,3	±	0,1	0,2	±	0,0	1,6

O acúmulo de ácidos no reator levou a uma diminuição do pH da fase líquida conforme pode ser observado na Figura 5.13. O valor médio do pH efluente foi 4,5. A produção de ácidos também

resultou em um consumo da alcalinidade total presente no afluente, sendo que os dados coletados podem ser observados na Figura 5.14 do monitoramento da alcalinidade total efluente e afluente.

Depois de 30 dias de operação do sistema (15 dias de operação da Condição I), a composição da água residuária sintética foi modificada. A presença de bicarbonato de sódio no afluente tem como objetivo o tamponamento do sistema, garantindo uma estabilidade e impedindo uma diminuição excessiva do pH com a produção de metabolitos intermediários ácidos. A correção do pH foi efetuada empiricamente após a preparação do afluente sintético por adição de ácido clorídrico (12 M) no intuito de manter o pH efluente em aproximadamente 5. As concentrações em bicarbonato inicialmente adotadas levavam a um consumo desnecessário de reagente, pois uma quantidade superior de ácido clorídrico era adicionada para consumir o excedente de bicarbonato e assim ajustar o pH. Levando em conta essa consideração, foi reformulada a água residuária conforme a Tabela 4.3. A modificação da composição pode ser observada nas curvas de alcalinidade total com a diminuição dos valores a partir do 30º dia de operação.

A variação da produção de biogás durante um ciclo ao longo da Condição I pode ser observado na Figura 5.15. O volume máximo produzido foi de 1242 mL no 21º dia de operação do reator (7º dia de operação da condição), o valor médio de 1146 mL com desvio padrão de 70 mL indicando uma estabilidade.

Figura 5.13- pH afluente e efluente - Condição I.

Figura 5.14- Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição I.

Figura 5.15 - Variação da produção volumétrica de biogás durante um ciclo – Condição I.

5.2.2. Perfis ao longo do ciclo

A Figura 5.16 mostra a evolução da concentração em carboidratos totais ao longo do ciclo. Ao iniciu do ciclo (tempo zero) o volume afluyente é diluído no volume residual resultando em uma concentração em sacarose da ordem de 1400 mg.L^{-1} . A conversão da sacarose se faz de maneira progressiva ao longo do ciclo. A Figura 5.17 mostra a evolução da concentração em DQO ao longo do ciclo. Pode ser observada uma remoção baixa em DQO, levando a uma alta concentração em DQO no volume residual. Assim, no início do ciclo, a diluição do volume carregado pelo volume residual é realizada em proporção bem menor do que no caso dos carboidratos totais, pois as concentrações afluyente e residual são muito próximas.

A sacarose degradada é convertida em produtos intermediários do metabolismo anaeróbio. O acúmulo de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo pode ser observado na Figura 5.18. A concentração em ácidos voláteis totais aumenta claramente durante a fase de reação para atingir um máximo no final do ciclo. Os resultados dos compostos intermediários por cromatografias em fase gasosas são apresentados na Figura 5.19. Observa se claramente um aumento em ácido acético

passando de uma concentração inicial de $324,6 \text{ mg.L}^{-1}$ até um máximo de $765,7 \text{ mg.L}^{-1}$ no final do ciclo.

O pH diminuiu instantaneamente (em relação ao afluente) com a diluição do afluente com o volume residual no início do ciclo (alimentação do reator em 10 minutos) e permaneceu estável ao longo da operação conforme a Figura 5.20. A estabilidade do pH mesmo com a produção de ácidos voláteis é devido ao tamponamento do sistema pelo consumo de alcalinidade ao longo do ciclo. A Figura 5.21 apresenta a evolução da alcalinidade total no reator ao longo do ciclo.

A produção volumétrica acumulada de biogás pode ser observada na Figura 5.22. A maior parte da produção é efetuada no início do ciclo e tem uma tendência a se estabilizar no final. A caracterização qualitativa do biogás por cromatografia permite de avaliar os volumes específicos de gases produzidos ao longo do ciclo. A Tabela 5.4 apresenta os resultados obtidos e mostra uma produção acumulada de 244 mL de hidrogênio (20%), 974 mL de dióxido de carbono (79,8%) e 3 mL de metano (0,2%). As curvas relativas à produção de cada gás são apresentadas na Figura 5.23.

Figura 5.16 - Perfil de evolução da concentração em carboidratos no reator - Condição I.

Figura 5.17 - Perfil de evolução da concentração em DQO no reator- Condição I.

Figura 5.18 - Perfil de evolução da concentração em ácidos voláteis totais por titulação no reator - Condição I.

Figura 5.19 - Perfil de evolução das concentrações dos compostos intermediários - Condição I.

Figura 5.20 - Perfil de evolução do pH no reator- Condição I.

Figura 5.21 - Perfil de evolução da alcalinidade total por titulação no reator - Condição I.

Figura 5.22 - Perfil produção volumétrica acumulada de biogás - Condição I.

Tabela 5.4 - Volumes específicos acumulados de gases e proporção de hidrogênio - Condição I.

Tempo	Volumes específicos acumulados			Proporção de hidrogênio
	V_{H_2}	V_{CO_2}	V_{CH_4}	% H_2
[h]	[mL]	[mL]	[mL]	[%]
0,0	0	0	0	-
0,5	40	357	0	10,1
1,0	87	574	0	13,1
1,5	132	716	0	15,6
2,0	173	823	1	17,4
2,5	207	900	2	18,7
3,0	229	945	2	19,4
3,7	244	974	3	20,0

Figura 5.23 - Perfil produção volumétrica específica acumulada de gases - Condição I.

5.3. Condição experimental II (DQO 3600 mg.L⁻¹ - TC 3h)

5.3.1. Monitoramento

A Tabela 5.5 apresenta os valores médios durante os 32 dias de monitoramento da Condição II. O reator apresentou uma boa capacidade de retenção da biomassa com valores de sólidos voláteis totais e filtrados efluentes da ordem de grandeza dos valores afluentes. A quantidade de biomassa presente no reator considerada nos cálculos de cargas orgânicas específicas foi avaliada no final da condição no valor de 24,51 g de sólidos voláteis totais. As cargas orgânicas volumétricas aplicadas reais durante a operação foram de 10,69 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 12,21 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ considerando a sacarose e a DQO, respectivamente (valores nominais de 10,66 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 12,00 kgDQO.m⁻³.d⁻¹).

Tabela 5.5 - Valores médios dos parâmetros monitorados -
Condição II. (DQO 3600 mg.L⁻¹ –TC 3h)

Parâmetro		Afluente				Efluente			
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	3207	±	132	(15)	180	±	78	(15)
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	-		-		105	±	69	(15)
ε _{CT}	[%]	-		-		94	±	2	(15)
ε _{CF}	[%]	-		-		97	±	2	(15)
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	3664	±	143	(15)	3207	±	172	(15)
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	-		-		3030	±	129	(15)
ε _{ST}	[%]	-		-		12	±	5	(15)
ε _{SF}	[%]	-		-		17	±	4	(15)
pH	[u]	7,4	±	0,1	(15)	5,0	±	0,1	(17)
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	24	±	8	(15)	623	±	105	(17)
AT	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	579	±	43	(15)	303	±	48	(17)
AP	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	471	±	34	(15)	0	±	0	(17)
AI	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	109	±	19	(15)	303	±	48	(17)
AB	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	562	±	41	(15)	1	±	3	(17)
ST	[mg.L ⁻¹]	3806	±	1121	(4)	2667	±	1178	(4)
SVT	[mg.L ⁻¹]	3020	±	1165	(4)	1964	±	1086	(4)
SST	[mg.L ⁻¹]	77	±	52	(4)	207	±	73	(4)
SSV	[mg.L ⁻¹]	29	±	33	(4)	164	±	52	(4)
M _{SVT}	[g]	-		-		24,51		-	
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	-		-		0,02		-	
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	-		-		6,81		-	
COAV _{CT}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	10,69		-		-		-	
COAV _{ST}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	12,21		-		-		-	
COAE _{CT}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	1,57		-		-		-	
COAE _{ST}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	1,79		-		-		-	
CORV _{CF}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-		10,34		-	
CORV _{SF}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-		2,11		-	
CORE _{CF}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-		1,52		-	
CORE _{SF}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-		0,31		-	
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	-		-		0,10		-	(2)
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	15,57		-		-		-	
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	4,13		-		-		-	
RMCA _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	3,51		-		-		-	
RMCA _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	3,07		-		-		-	
RMCR _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	3,63		-		-		-	
RMCR _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	17,73		-		-		-	
V _A	[L]	1,5							
V _R	[L]	3,6							

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

O reator apresentou uma boa capacidade de conversão da sacarose como mostra a Figura 5.24 contendo a evolução das concentrações afluente e efluente (total e filtrada). A Figura 5.25 apresenta

a evolução das eficiências de conversão ao longo da condição. Os valores ficaram elevados e estáveis perto de um valor de 94% na forma total e 97% na forma filtrada. O reator continuou apresentando baixa eficiência de remoção de DQO como pode ser observado na Figura 5.26 com a evolução das concentrações em DQO afluente e efluente (total e filtrada). A Figura 5.27 apresenta a evolução das eficiências de remoção da DQO que ficaram estáveis perto de um valor de 12% na forma total e 17% na forma filtrada. A Figura 5.28 mostra o acúmulo dos ácidos voláteis totais, cuja concentração média no efluente filtrado foi de 623mgHAc.L^{-1} .

Figura 5.24 - Concentrações em carboidratos no afluente e efluente total e filtrado - Condição II.

Figura 5.25 - Eficiências de conversão dos carboidratos na forma total e filtrada - Condição II.

Figura 5.26- Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado - Condição II.

Figura 5.27- Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada - Condição II.

Figura 5.28- Concentrações em ácidos voláteis totais por titulação no afluente e efluente - Condição II.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados da quantificação dos compostos intermediários realizada por cromatografia gasosa. Dentre dos ácidos voláteis, o ácido Acético predominou seguido pelo ácido Butírico representado, respectivamente, 41,7% e 14,6% dos compostos intermediários. O efluente apresentou também uma quantidade importante de etanol representando

24,8 % dos compostos intermediários. O acúmulo de ácidos no reator levou a uma diminuição do pH da fase líquida conforme pode ser observado na Figura 5.29, o que resultou em um consumo da alcalinidade total conforme apresentado pela Figura 5.30. O valor médio do pH foi de 7,38 para o afluente contra 5,05 para o efluente. A alcalinidade média foi de 579 mgCaCO₃.L⁻¹ para o efluente contra 303 mgCaCO₃.L⁻¹ no efluente.

A variação da produção de biogás durante um ciclo ao longo da Condição II pode ser observado na Figura 5.31. O volume máximo produzido foi de 1313 mL no 76º dia de operação do reator (15º dia de operação da condição), sendo o valor médio de 965 mL com desvio padrão de 200 mL indicando variações durante a condição.

Tabela 5.6 - Concentração média e composição dos compostos intermediários - Condição II.

Espécies	Concentrações média						Repartição
	[mg.L ⁻¹]			[mmol.L ⁻¹]			[%]
Acetona	0,0	±	-	0,0	±	0,0	0,0
Metanol	0,0	±	-	0,0	±	0,0	0,0
Etanol	332,6	±	55,1	7,2	±	1,2	24,8
n-Butanol	7,8	±	0,6	0,1	±	0,0	0,6
Acético	559,0	±	18,5	9,3	±	0,3	41,7
Propiônico	43,8	±	10,2	0,6	±	0,1	3,3
Isobutírico	75,7	±	26,5	0,9	±	0,3	5,6
Butírico	195,0	±	49,8	2,2	±	0,6	14,6
Isovalérico	8,7	±	1,1	0,1	±	0,0	0,6
Valérico	22,6	±	3,9	0,2	±	0,0	1,7
Capróico	94,6	±	31,6	0,8	±	0,3	7,1

Figura 5.29- pH afluentes e efluentes - Condição II.

Figura 5.30- Alcalinidades totais por titulação no afluentes e efluentes - Condição II.

Figura 5.31- Variação da produção volumétrica de biogás durante um ciclo - Condição II.

5.3.2. Perfis ao longo do ciclo

A Figura 5.32 mostra a evolução da concentração em carboidratos totais ao longo do ciclo. Ao iniciu do ciclo (tempo zero) o volume afluyente é diluído no volume residual resultando em uma concentração em sacarose da ordem de 1500 mg.L^{-1} . A conversão da sacarose se faz de maneira progressiva ao longo do ciclo. A Figura 5.33 mostra a evolução da concentração em DQO ao longo do ciclo. Pode ser observada uma remoção baixa em DQO ao longo do ciclo levando a uma alta concentração em DQO no volume residual.

A sacarose convertida em produtos intermediários do metabolismo anaeróbio leva a um acúmulo de ácidos voláteis totais ao longo do ciclo conforme pode ser observado na Figura 5.34. A concentração em ácidos voláteis totais aumenta claramente durante a fase de reação para atingir um máximo no final do ciclo. Os resultados da análise dos compostos intermediários ao longo do ciclo por cromatografia em fase gasosa são apresentados na Figura 5.35. Observa-se um aumento em ácido acético passando de uma concentração inicial de $275,2 \text{ mg.L}^{-1}$ até um máximo de $559,0 \text{ mg.L}^{-1}$ no final do ciclo.

O pH do afluente diminuiu instantaneamente com a diluição ao início do ciclo devido à mistura entre o volume alimentado com o volume residual, permanecendo estável ao longo da operação. Entretanto uma leve diminuição pode ser observada, provavelmente devido ao acúmulo de ácidos voláteis conforme representado na Figura 5.36. A estabilidade do pH mesmo com a produção de ácidos voláteis é devido ao tamponamento do sistema pelo consumo de alcalinidade ao longo do ciclo. A Figura 5.37 apresenta a evolução da alcalinidade total no reator ao longo do ciclo.

A produção volumétrica acumulada de biogás pode ser observada na Figura 5.38. A curva de produção tem comportamento crescente no início do ciclo e tende a se estabilizar no final. A caracterização qualitativa do biogás por cromatografia permitiu avaliar os volumes específicos de gases produzidos ao longo do ciclo. A Tabela 5.7 apresentando os resultados obtidos mostra uma produção acumulada de 283 mL de hidrogênio (24,7%), 859 mL de dióxido de carbono (75,0%) e 3mL de metano (0,3%). As curvas relativas à produção de cada gás são apresentadas na Figura 5.39.

Figura 5.32- Perfil de evolução da concentração em carboidratos no reator - Condição II.

Figura 5.33- Perfil de evolução da concentração em DQO no reator- Condição II.

Figura 5.34- Perfil de evolução da concentração em ácidos voláteis totais por titulação no reator - Condição II.

Figura 5.35 - Perfil de evolução das concentrações dos compostos intermediários - Condição II.

Figura 5.36- Perfil de evolução do pH no reator- Condição II.

Figura 5.37- Perfil de evolução da alcalinidade total por titulação no reator - Condição II.

Figura 5.38 - Perfil produção volumétrica acumulada de biogás - Condição II.

Tabela 5.7 - Volumes específicos acumulados de gases e proporção de hidrogênio - Condição II.

Tempo	Volumes específicos acumulados			Proporção de hidrogênio
	V_{H_2}	V_{CO_2}	V_{CH_4}	% H_2
[h]	[mL]	[mL]	[mL]	[%]
0,0	0	0	0	-
0,5	50	265	0	15,9
1,0	116	474	0	19,7
1,5	177	631	0	21,9
2,0	231	752	1	23,5
2,7	283	859	3	24,7

Figura 5.39 - Perfil produção volumétrica específica acumulada de gases - Condição II.

5.4. Condição experimental III (DQO 5400 mg.L⁻¹ - TC 4h)

5.4.1. Monitoramento

A Tabela 5.8 apresenta os valores médios durante os 43 dias de monitoramento da condição III. O reator continuou apresentando uma boa capacidade de retenção da biomassa com valores de sólidos volteis totais e filtrados efluentes da ordem de grandeza dos valores afluentes. A quantidade de biomassa presente no reator considerada nos cálculos de cargas orgânicas específicas foi determinado no final da condição IV. As cargas orgânicas volumétricas aplicadas reais durante a operação foram de 11,93 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 13,45 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ considerando a sacarose e a DQO, respectivamente (valores nominais de 12,00 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 13,50 kgDQO.m⁻³.d⁻¹).

Tabela 5.8 - Valores médios dos parâmetros monitorados -
Condição III. (DQO 5400 mg.L⁻¹ –TC 4h)

Parâmetro		Afluente			Efluente		
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	4773	±	477 (20)	412	±	253 (20)
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	-		-	341	±	267 (20)
ε _{CT}	[%]	-		-	91	±	5 (20)
ε _{CF}	[%]	-		-	93	±	6 (20)
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	5378	±	637 (19)	4587	±	428 (19)
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	-		-	4420	±	411 (19)
ε _{ST}	[%]	-		-	15	±	8 (19)
ε _{SF}	[%]	-		-	18	±	8 (19)
pH	[u]	7,4	±	0,1 (16)	4,9	±	0,1 (16)
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	28	±	5 (16)	874	±	139 (16)
AT	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	772	±	82 (16)	377	±	45 (16)
AP	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	629	±	70 (16)	0	±	0 (16)
AI	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	143	±	23 (16)	377	±	45 (16)
AB	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	753	±	81 (16)	0	±	0 (16)
ST	[mg.L ⁻¹]	6123	±	182 (4)	2533	±	926 (4)
SVT	[mg.L ⁻¹]	5061	±	242 (4)	1501	±	739 (4)
SST	[mg.L ⁻¹]	139	±	43 (4)	223	±	71 (4)
SSV	[mg.L ⁻¹]	107	±	21 (4)	172	±	41 (4)
M _{SVT}	[g]	-		-	23,96		-
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	-		-	0,02		-
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	-		-	6,66		-
COAV _{CT}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	11,93		-	-		-
COAV _{ST}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	13,45		-	-		-
COAE _{CT}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	1,79		-	-		-
COAE _{ST}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	2,02		-	-		-
CORV _{CF}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-	11,08		-
CORV _{SF}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-	2,39		-
CORE _{CF}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-	1,66		-
CORE _{SF}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-	0,36		-
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	-		-	0,12		- (2)
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	18,69		-	-		-
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	5,07		-	-		-
RMCA _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	2,83		-	-		-
RMCA _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	2,51		-	-		-
RMCR _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	3,04		-	-		-
RMCR _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	14,09		-	-		-

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

O reator foi eficiente na remoção de sacarose como pode ser observado na Figura 5.40 com a evolução das concentrações afluente e efluente (total e filtrada). A Figura 5.41 apresenta a evolução das eficiências de conversão que ficaram estáveis perto de um valor de 91% na forma total

e 93% na forma filtrada. O reator continuou apresentando baixa eficiência de remoção de DQO como pode ser observado na Figura 5.42 com a evolução das concentrações em DQO afluente e efluente (total e filtrada). A Figura 5.43 apresenta a evolução das eficiências de remoção da DQO quem ficaram estáveis perto de um valor de 15% na forma total e 18% na forma filtrada.

Figura 5.40 - Concentrações em carboidratos no afluente e efluente total e filtrado - Condição III.

Figura 5.41 - Eficiências de conversão dos carboidratos na forma total e filtrada - Condição III.

Figura 5.42- Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado - Condição III.

Figura 5.43- Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada - Condição III.

A Figura 5.44 da quantificação dos ácidos totais voláteis totais mostra um acúmulo, sendo que a concentração média no efluente filtrado foi de 874 mgHAc.L^{-1} . A Tabela 5.9 apresenta os resultados da quantificação dos compostos intermediários realizada por cromatografia gasosa.

Dentre dos ácidos voláteis, o ácido Acético predominou seguido pelo ácido Butírico representado, respectivamente, 43,8% e 12,3% dos compostos intermediários. O efluente apresentou também uma quantidade importante de etanol representando 27,6% dos compostos intermediários. O acúmulo de ácidos no reator levou a uma diminuição do pH da fase líquida conforme pode ser observado na Figura 5.45, resultante de um consumo da alcalinidade total conforme apresentado pela Figura 5.46. O valor médio do pH foi de 7,4 para o afluente contra 4,9 para o efluente. A alcalinidade média foi de 772 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ para o efluente contra 377 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente.

A variação da produção de biogás durante um ciclo ao longo da Condição III pode ser observado na Figura 5.47. O volume máximo produzido foi de 2168mL o 136º dia de operação do reator (43º dia de operação da condição), com valor médio de 1645 mL e desvio padrão de 275 mL, indicando variações durante a condição.

Figura 5.44- Concentrações em ácidos voláteis totais por titulação no afluente e efluente - Condição III.

Tabela 5.9 - Concentração média e composição dos compostos intermediários - Condição III.

Espécies	Concentrações média						Repartição
	[mg.L ⁻¹]			[mmol.L ⁻¹]			
Acetona	0,0	±	0,0	0,0	±	0,0	0,0
Metanol	0,0	±	0,0	0,0	±	0,0	0,0
Etanol	458,6	±	71,4	10,0	±	1,5	27,6
n-Butanol	8,5	±	1,2	0,1	±	0,0	0,5
Acético	729,1	±	90,6	12,1	±	1,5	43,8
Porpiônico	70,0	±	13,8	0,9	±	0,2	4,2
Isobutírico	59,1	±	17,6	0,7	±	0,2	3,5
Butírico	205,0	±	48,7	2,3	±	0,6	12,3
Isovalérico	33,3	±	40,4	0,3	±	0,4	2,0
Valérico	22,9	±	3,4	0,2	±	0,0	1,4
Capróico	78,0	±	21,4	0,7	±	0,2	4,7

Figura 5.45- pH afluente e efluente - Condição III.

Figura 5.46- Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição III.

Figura 5.47- Variação da produção volumétrica de biogás durante um ciclo - Condição III.

5.4.2. Perfis ao longo do ciclo

A Figura 5.48 mostra a evolução da concentração em carboidratos totais ao longo do ciclo. Ao iniciou do ciclo (tempo zero) o volume afluyente foi diluído ao volume residual resultando em uma concentração em sacarose da ordem de 2500 mg.L^{-1} . A conversão da sacarose se faz de maneira progressiva ao longo do ciclo. A Figura 5.49 mostra a evolução da concentração em DQO ao longo do ciclo. Pode ser observada uma remoção baixa em DQO levando a uma alta concentração em DQO no volume residual.

A sacarose convertida em produtos intermediários do metabolismo anaeróbio leva a um acúmulo de ácidos voláteis conforme pode ser observado na Figura 5.50. A concentração em ácidos voláteis totais aumenta claramente durante a fase de reação para atingir um máximo no final do ciclo. Os resultados dos compostos intermediários por cromatografia em fase gasosa são apresentados na Figura 5.51. Observa se claramente uma predominância do ácido acético passando de uma concentração inicial de $405,1 \text{ mg.L}^{-1}$ até um máximo de $729,1 \text{ mg.L}^{-1}$ no final do ciclo.

O pH diminua instantaneamente com a diluição do afluyente ao inicio do ciclo e permanece estável ao longo da operação. Entretanto uma ligeira diminuição pode ser observada, provavelmente devido ao acúmulo de ácidos voláteis conforme representado na Figura 5.52. A estabilidade do pH mesmo com a produção de ácidos voláteis é devido ao tamponamento do sistema pelo consumo de alcalinidade ao longo do ciclo. A Figura 5.53 apresenta a evolução da alcalinidade total no reator ao longo do ciclo.

A produção volumétrica acumulada de biogás pode ser observada na Figura 5.54. A curva de produção tem comportamento crescente no inicio do ciclo e tende a se estabilizar no final. A caracterização qualitativa do biogás por cromatografia permitiu avaliar os volumes específicos de gases produzidos ao longo do ciclo. A Tabela 5.10 apresentando os resultados obtidos mostra uma produção acumulada de 453 mL de hidrogênio (24,2%), 1412mL de dióxido de carbono (75,2%) e

11 mL de metano (0,6%). As curvas relativas à produção de cada gás são apresentadas na Figura 5.55.

Figura 5.48- Perfil de evolução da concentração em carboidratos no reator - Condição III.

Figura 5.49- Perfil de evolução da concentração em DQO no reator- Condição III.

Figura 5.50- Perfil de evolução da concentração em ácidos voláteis totais por titulação no reator- Condição III.

Figura 5.51 - Perfil de evolução das concentrações dos compostos intermediários - Condição III.

Figura 5.52- Perfil de evolução do pH no reator- Condição III.

Figura 5.53- Perfil de evolução da alcalinidade total por titulação no reator - Condição III.

Figura 5.54- Perfil produção volumétrica acumulada de biogás - Condição III.

Tabela 5.10 - Volumes específicos de gases acumulados e proporção de hidrogênio – Condição III.

Tempo	Volumes específicos acumulados			Proporção de hidrogênio
	V_{H_2}	V_{CO_2}	V_{CH_4}	% H_2
[h]	[mL]	[mL]	[mL]	[%]
0,0	0	0	0	-
0,5	41	316	0	11,5
1,0	100	558	0	15,2
1,5	168	762	2	18,0
2,0	235	940	4	19,9
2,5	306	1104	6	21,6
3,0	373	1250	8	22,9
3,7	453	1412	11	24,2

Figura 5.55 - Perfil produção volumétrica específica acumulada de gases - Condição III.

5.5. Condição experimental IV (DQO 5400 mg.L⁻¹ - TC 3h)

5.5.1. Monitoramento

A Tabela 5.11 apresenta os valores médios obtidos durante os 27 dias de monitoramento da Condição IV. O reator continuou apresentando uma boa capacidade de retenção da biomassa com valores de sólidos volteis totais e filtrados efluentes da ordem de grandeza dos valores afluentes. A quantidade de biomassa presente no reator considerada nos cálculos de cargas orgânicas específicas foi determinado no final da condição. As cargas orgânicas volumétricas aplicadas reais durante a operação foram de 15,35 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 16,81 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, considerando a sacarose e a DQO, respectivamente (valores nominais de 16,00 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 18,00 kgDQO.m⁻³.d⁻¹).

Tabela 5.11 - Valores médios dos parâmetros monitorados -
Condição IV. (DQO 5400 mg.L⁻¹ –TC 3h)

Parâmetro		Afluente			Efluente			
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	4605	±	274 (14)	625	±	290 (14)	
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	-		-	533	±	240 (14)	
ε _{CT}	[%]	-		-	86	±	6 (14)	
ε _{CF}	[%]	-		-	88	±	5 (14)	
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	5042	±	444 (14)	4263	±	367 (14)	
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	-		-	4003	±	281 (14)	
ε _{ST}	[%]	-		-	15	±	7 (14)	
ε _{SF}	[%]	-		-	21	±	6 (14)	
pH	[u]	7,4	±	0,2 (14)	5,0	±	0,1 (14)	
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	46	±	27 (14)	890	±	81 (14)	
AT	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	822	±	99 (14)	382	±	76 (14)	
AP	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	683	±	108 (14)	0	±	0 (14)	
AI	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	138	±	23 (14)	382	±	76 (14)	
AB	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	789	±	99 (14)	0	±	0 (14)	
ST	[mg.L ⁻¹]	6116	±	367 (4)	3387	±	322 (4)	
SVT	[mg.L ⁻¹]	5026	±	379 (4)	2325	±	353 (4)	
SST	[mg.L ⁻¹]	158	±	42 (4)	214	±	53 (4)	
SSV	[mg.L ⁻¹]	92	±	38 (4)	176	±	31 (4)	
M _{SVT}	[g]	-		-	23,96		-	
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	-		-	0,02		-	
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	-		-	6,66		-	
COAV _{CT}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	15,35		-	-		-	
COAV _{ST}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	16,81		-	-		-	
COAE _{CT}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	2,31		-	-		-	
COAE _{ST}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	2,53		-	-		-	
CORV _{CF}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-	13,57		-	
CORV _{SF}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-	3,46		-	
CORE _{CF}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-	2,04		-	
CORE _{SF}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-	0,52		-	
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	-		-	0,12		- (3)	
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	18,58		-	-		-	
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	5,04		-	-		-	
RMCA _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	2,19		-	-		-	
RMCA _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	2,00		-	-		-	
RMCR _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	2,47		-	-		-	
RMCR _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	9,68		-	-		-	
V _A	[L]	1,5						
V _R	[L]	3,6						

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

A eficiência de remoção da sacarose diminuiu um pouco, mas continuou alta como pode ser observado na Figura 5.56 com a evolução das concentrações afluente e efluente total e filtrada. A

Figura 5.57 apresenta a evolução das eficiências de conversão que ficaram estáveis perto de um valor de 86% na forma total e 88% na forma filtrada. O reator continuou apresentando baixa eficiência de remoção de DQO como pode ser observado na Figura 5.58 com a evolução das concentrações em DQO afluente e efluente (total e filtrada). A Figura 5.59 apresenta a evolução das eficiências de remoção da DQO que ficaram estáveis perto de um valor de 15% na forma total e 21% na forma filtrada.

Figura 5.56 - Concentrações em carboidratos totais no afluente e efluente total e filtrado - Condição IV.

Figura 5.57 - Eficiências de conversão dos carboidratos totais na forma total e filtrada - Condição IV.

Figura 5.58- Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado - Condição IV.

Figura 5.59- Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada - Condição IV.

A Figura 5.60 mostra a quantificação dos ácidos voláteis totais, cuja concentração média no efluente filtrado foi de 890 mgHAc.L^{-1} . A Tabela 5.12 apresenta os resultados da quantificação dos compostos intermediários realizada por cromatografia em fase gasosa. Dentre os ácidos voláteis, o ácido Acético predominou seguido pelo ácido Butírico representado respectivamente 38,2% e 11,5% dos compostos intermediários. O efluente apresentou também uma quantidade importante de etanol representando 33,5% dos compostos intermediários.

O acúmulo de ácidos no reator levou a uma diminuição do pH da fase líquida conforme pode ser observado na Figura 5.61, resultando em um consumo da alcalinidade total conforme apresentado pela Figura 5.62 do monitoramento das alcalinidades totais efluente e afluente. O valor médio do pH foi de 7,4 para o afluente contra 5,0 para o efluente. A alcalinidade média foi de $822 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ para o efluente contra $382 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ no efluente.

A variação da produção de biogás durante um ciclo ao longo da Condição IV pode ser observado na Figura 5.63. O volume máximo produzido foi de 1715 mL no 144º dia de operação do reator (7º dia de operação da condição), com o valor médio de 1281 mL e desvio padrão de 357 mL indicando variações durante a condição.

Figura 5.60- Concentrações em ácidos voláteis totais por titulação no afluente e efluente - Condição IV.

Tabela 5.12 - Concentração média e composição dos compostos intermediários - Condição IV.

Espécies	Concentração média						Repartição
	[mg.L ⁻¹]			[mmol.L ⁻¹]			[%]
Acetona	0,0	±	0,0	0,0	±	0,0	0,0
Metanol	0,0	±	0,0	0,0	±	0,0	0,0
Etanol	542,6	±	150,8	11,8	±	3,3	33,5
n-Butanol	4,6	±	4,0	0,1	±	0,1	0,3
Acético	618,9	±	68,0	10,3	±	1,1	38,2
Propiônico	114,6	±	33,4	1,5	±	0,5	7,1
Isobutírico	49,6	±	28,5	0,6	±	0,3	3,1
Butírico	187,2	±	84,6	2,1	±	1,0	11,5
Isovalérico	9,0	±	1,9	0,1	±	0,0	0,6
Valérico	29,4	±	8,9	0,3	±	0,1	1,8
Capróico	66,2	±	31,2	0,6	±	0,3	4,1

Figura 5.61- pH afluente e efluente - Condição IV.

Figura 5.62- Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição IV.

Figura 5.63- Variação da produção volumétrica de biogás durante um ciclo - Condição IV.

5.5.2. Perfis ao longo do ciclo

A Figura 5.63 mostra a evolução da concentração em carboidratos totais ao longo do ciclo. Ao iniciou do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído ao volume residual resultando em uma concentração em sacarose da ordem de 2000 mg.L^{-1} . A conversão da sacarose se faz de maneira progressiva ao longo do ciclo. A Figura 5.65 mostra a evolução da concentração em DQO ao longo do ciclo. Pode ser observada uma remoção baixa em DQO ao longo do ciclo levando a uma alta concentração em DQO no volume residual.

A sacarose convertida em produtos intermediários do metabolismo anaeróbico leva a um acúmulo de ácidos voláteis conforme pode ser observado na Figura 5.66. A concentração em ácidos voláteis totais aumenta claramente durante a fase de reação para atingir um máximo no final do ciclo. Os resultados dos compostos intermediários obtidos por cromatografia em fase gasosa são

apresentados na Figura 5.67. Observa-se claramente um aumento em ácido acético passando de uma concentração inicial de $359,1 \text{ mg.L}^{-1}$ até um máximo de $542,6 \text{ mg.L}^{-1}$ no final do ciclo.

O pH diminuiu instantaneamente com a diluição do afluente ao início do ciclo e permaneceu estável ao longo da operação com uma ligeira diminuição, provavelmente devido ao acúmulo de ácidos voláteis conforme representado na Figura 5.68. A estabilidade do pH mesmo com a produção de ácidos voláteis é devido ao tamponamento do sistema pelo consumo de alcalinidade ao longo do ciclo. A Figura 5.69 apresenta a evolução da alcalinidade total no reator ao longo do ciclo.

A produção volumétrica acumulada de biogás pode ser observada na Figura 5.70. A curva de produção tem comportamento crescente no início do ciclo e tende a se estabilizar no final. A Tabela 5.13 apresentando os resultados obtidos mostra uma produção acumulada de 338 mL de hidrogênio (24,2%), 1061 mL de dióxido de carbono (75,8%) e 1 mL de metano (>0,1%). As curvas relativas à produção de cada gás são apresentadas na Figura 5.71.

Figura 5.64- Perfil de evolução da concentração em carboidratos totais no reator - Condição IV.

Figura 5.65- Perfil de evolução da concentração em DQO no reator- Condição IV.

Figura 5.66- Perfil de evolução da concentração em ácidos voláteis totais por titulação no reator- Condição IV.

Figura 5.67 - Perfil de evolução das concentrações dos compostos intermediários - Condição IV.

Figura 5.68- Perfil de evolução do pH no reator- Condição IV.

Figura 5.69- Perfil de evolução da alcalinidade total por titulação no reator - Condição IV.

Figura 5.70- Perfil produção volumétrica acumulada de biogás - Condição IV.

Tabela 5.13 - Volumes específicos acumulados de gases e proporção de hidrogênio – Condição IV.

Tempo	Volumes específicos acumulados			Proporção de hidrogênio
	V_{H_2}	V_{CO_2}	V_{CH_4}	% H_2
[h]	[mL]	[mL]	[mL]	[%]
0,0	0	0	0	-
0,5	46	277	0	14,2
1,0	108	500	0	17,8
1,5	179	699	0	20,4
2,0	251	874	0	22,3
2,7	338	1061	1	24,2

Figura 5.71 - Perfil produção volumétrica específica acumulada de gases - Condição IV.

5.6. Condição experimental V (DQO 3600 mg.L⁻¹ - TC 2h)

5.6.1. Monitoramento

A Tabela 5.14 apresenta os valores médios durante os 28 dias de monitoramento da condição V. O reator continuou apresentando uma boa capacidade de retenção da biomassa com valores de sólidos voláteis totais e filtrados efluentes da ordem de grandeza dos valores afluentes. A quantidade de biomassa presente no reator considerada nos cálculos de cargas orgânicas específicas foi determinado no final da condição VI. As cargas orgânicas volumétricas aplicadas reais durante a operação foram de 17,14 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 18,10 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ considerando a sacarose e a DQO, respectivamente (valores nominais de 16,00 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 18,00 kgDQO.m⁻³.d⁻¹).

Tabela 5.14 - Valores médios dos parâmetros monitorados -
Condição V. (DQO 3600 mg.L⁻¹ –TC 2h)

Parâmetro		Afluente			Efluente				
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	3429	±	310	(12)	410	±	286	(12)
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	-		-		380	±	291	(12)
ε _{CT}	[%]	-		-		88	±	8	(12)
ε _{CF}	[%]	-		-		89	±	8	(12)
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	3620	±	237	(10)	3048	±	278	(12)
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	-		-		2996	±	261	(12)
ε _{ST}	[%]	-		-		16	±	8	(12)
ε _{SF}	[%]	-		-		17	±	7	(12)
pH	[u]	7,3	±	0,1	(10)	5,2	±	0,1	(10)
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	42	±	21	(10)	545	±	78	(10)
AT	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	578	±	38	(10)	286	±	50	(10)
AP	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	481	±	42	(10)	0	±	0	(10)
AI	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	97	±	23	(10)	286	±	50	(10)
AB	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	549	±	41	(10)	0	±	0	(10)
ST	[mg.L ⁻¹]	4758	±	1099	(3)	2576	±	299	(3)
SVT	[mg.L ⁻¹]	3981	±	1323	(3)	1899	±	333	(3)
SST	[mg.L ⁻¹]	73	±	26	(3)	121	±	23	(3)
SSV	[mg.L ⁻¹]	56	±	9	(3)	101	±	21	(3)
M _{SVT}	[g]	-		-		25,27		-	
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	-		-		0,02		-	
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	-		-		7,02		-	
COAV _{CT}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	17,14		-		-		-	
COAV _{ST}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	18,10		-		-		-	
COAE _{CT}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	2,44		-		-		-	
COAE _{ST}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	2,58		-		-		-	
CORV _{CF}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-		15,24		-	
CORV _{SF}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-		3,12		-	
CORE _{CF}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-		2,17		-	
CORE _{SF}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-		0,44		-	
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	-		-		0,14		-	(2)
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	21,38		-		-		-	
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	5,50		-		-		-	
RMCA _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	2,25		-		-		-	
RMCA _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	2,13		-		-		-	
RMCR _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	2,53		-		-		-	
RMCR _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	12,38		-		-		-	
V _A	[L]	1,5							
V _R	[L]	3,6							

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

O reator foi eficiente na remoção de sacarose como pode ser observado na Figura 5.72 da evolução das concentrações afluente e efluente total e filtrada. A Figura 5.73 apresenta a evolução

das eficiências de conversão que ficaram estáveis perto de um valor de 88% na forma total e 89% na forma filtrada. O reator continuou apresentando baixa eficiência de remoção de DQO como pode ser observado na Figura 5.74 que contém as concentrações em DQO afluente e efluente total e filtrada. A Figura 5.75 apresenta a evolução das eficiências de remoção da DQO que ficaram estáveis perto de um valor de 16% na forma total e 17% na forma filtrada.

Figura 5.72 - Concentrações em carboidratos no afluente e efluente total e filtrado - Condição V.

Figura 5.73 - Eficiências de conversão dos carboidratos na forma total e filtrada - Condição V.

Figura 5.74- Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado - Condição V.

Figura 5.75- Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada - Condição V.

A Figura 5.76 mostra a quantificação dos ácidos totais voláteis, cuja concentração média no efluente filtrado foi de 545 mgHAc.L^{-1} . A Tabela 5.15 apresenta os resultados da quantificação dos compostos intermediários realizada por cromatografia gasosa. Dentro dos ácidos voláteis, o ácido Acético predominou seguido pelo ácido Butírico representado respectivamente 33,6% e 13,9% dos compostos intermediários. O efluente apresentou também uma quantidade importante de etanol representando 29,5% dos compostos intermediários.

O acúmulo de ácidos no reator levou a uma diminuição do pH da fase líquida conforme pode ser observado na Figura 5.77 resultando em um consumo da alcalinidade total conforme apresentado pela Figura 5.78. O valor médio do pH foi 7,3 para o afluente contra 5,2 para o efluente. A alcalinidade média foi de $578 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ para o efluente contra $286 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ no efluente.

A variação da produção de biogás durante um ciclo ao longo da Condição V. pode ser observado na Figura 5.79. O volume máximo produzido foi de 1357 mL o 193º dia de operação do reator (28º dia de operação da condição), o valor médio de 1080 mL com desvio padrão de 211 mL indicando variações durante a condição.

Figura 5.76- Concentrações em ácidos voláteis totais por titulação no afluente e efluente - Condição V.

Tabela 5.15 - Concentração média e composição dos compostos intermediários - Condição V.

Espécies	Concentração média						Repartição
	[mg.L ⁻¹]			[mmol.L ⁻¹]			[%]
Acetona	0,0	±	-	0,0	±	0,0	0,0
Metanol	0,0	±	-	0,0	±	0,0	0,0
Etanol	389,2	±	26,0	8,4	±	0,6	29,5
n-Butanol	4,8	±	0,2	0,1	±	0,0	0,4
Acético	442,7	±	44,0	7,4	±	0,7	33,6
Propiônico	95,0	±	9,5	1,3	±	0,1	7,2
Isobutírico	37,6	±	8,6	0,4	±	0,1	2,8
Butírico	183,5	±	31,0	2,1	±	0,4	13,9
Isovalérico	11,6	±	1,6	0,1	±	0,0	0,9
Valérico	38,3	±	5,1	0,4	±	0,0	2,9
Capróico	116,2	±	30,3	1,0	±	0,3	8,8

Figura 5.77- pH afluente e efluente - Condição V.

Figura 5.78- Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição V.

Figura 5.79- Variação da produção volumétrica de biogás durante um ciclo - Condição V.

5.6.2. Perfis ao longo do ciclo

A Figura 5.80 mostra a evolução da concentração em carboidratos totais ao longo do ciclo. Ao iniciou do ciclo (tempo zero) o volume afluente foi diluído ao volume residual resultando em uma concentração em sacarose da ordem de 2000 mg.L^{-1} . A conversão da sacarose se faz de maneira progressiva ao longo do ciclo. A Figura 5.81 mostra a evolução da concentração em DQO ao longo do ciclo, pela qual pode ser observada uma remoção baixa em DQO ao longo do ciclo levando a uma alta concentração em DQO no volume residual.

A sacarose convertida em produtos intermediários do metabolismo anaeróbio leva a um acúmulo de ácidos voláteis conforme pode ser observado na Figura 5.82. A concentração em ácidos voláteis totais aumenta claramente durante a fase de reação para atingir um máximo no final do ciclo. Os resultados da análise de compostos intermediários por cromatografia em fase gasosa são

apresentados na Figura 5.83, pela qual se observa uma predominância de ácido acético passando de uma concentração inicial de $269,0 \text{ mg.L}^{-1}$ até um máximo de $475,6 \text{ mg.L}^{-1}$ em uma hora e se estabilizando em volta deste valor até o final do ciclo.

O pH diminuiu instantaneamente com a diluição do afluente ao início do ciclo e permanece estável com ligeira diminuição ao longo da operação conforme representado na Figura 5.84. A estabilidade do pH mesmo com a produção de ácidos voláteis é devido ao tamponamento do sistema pelo consumo de alcalinidade ao longo do ciclo, mostrada na Figura 5.85.

A produção volumétrica acumulada de biogás pode ser observada na Figura 5.38. A curva de produção tem comportamento crescente no início do ciclo e tende a se estabilizar no final. A Tabela 5.16 apresenta a composição do biogás com uma produção acumulada de 259 mL de hidrogênio (22,9%), 873 mL de dióxido de carbono (76,9%) e 2 mL de metano (0,2%). As curvas relativas à produção de cada gás são apresentadas na Figura 5.87.

Figura 5.80- Perfil de evolução da concentração em carboidratos no reator - Condição V.

Figura 5.81- Perfil de evolução da concentração em DQO no reator- Condição V.

Figura 5.82- Perfil de evolução da concentração em ácidos voláteis totais por titulação no reator- Condição V.

Figura 5.83 - Perfil de evolução das concentrações dos compostos intermediários - Condição V.

Figura 5.84- Perfil de evolução do pH no reator- Condição V.

Figura 5.85- Perfil de evolução da alcalinidade total por titulação no reator - Condição V.

Figura 5.86- Perfil produção volumétrica acumulada de biogás - Condição V.

Tabela 5.16 - Volumes específicos acumulados de gases e proporção de hidrogênio – Condição V.

Tempo	Volumes específicos acumulados			Proporção de hidrogênio
	V_{H_2}	V_{CO_2}	V_{CH_4}	% H_2
[h]	[mL]	[mL]	[mL]	[%]
0,0	0	0	0	-
0,3	38	233	0	13,9
0,7	90	441	0	16,9
1,0	154	615	1	20,0
1,3	210	763	2	21,5
1,7	259	873	2	22,9

Figura 5.87 - Perfil produção volumétrica específica acumulada de gases - Condição V.

5.7. Condição experimental VI. (DQO 5400 mg.L⁻¹ - TC 2h)

5.7.1. Monitoramento

A Tabela 5.17 apresenta os valores médios durante os 28 dias de monitoramento da Condição VI. O reator continuou apresentando uma boa capacidade de retenção da biomassa com valores de sólidos voláteis totais e filtrados efluentes da ordem de grandeza dos valores afluentes. A quantidade de biomassa presente no reator considerada nos cálculos de cargas orgânicas específicas foi determinada no final da condição. As cargas orgânicas volumétricas aplicadas reais durante a operação foram de 25,75 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 26,2 5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ considerando a sacarose e a DQO, respectivamente (valores nominais de 24,0 kgSAC.m⁻³.d⁻¹ e 27,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹).

Tabela 5.17 - Valores médios dos parâmetros monitorados -
Condição VI. (DQO 5400 mg.L⁻¹ –TC 2h)

Parâmetro		Afluente			Efluente				
C _{CT}	[mgSAC.L ⁻¹]	5150	±	85	(11)	920	±	332	(11)
C _{CF}	[mgSAC.L ⁻¹]	-		-		861	±	325	(11)
ε _{CT}	[%]	-		-		82	±	6	(11)
ε _{CF}	[%]	-		-		83	±	6	(11)
C _{ST}	[mgDQO.L ⁻¹]	5251	±	285	(11)	4697	±	148	(11)
C _{SF}	[mgDQO.L ⁻¹]	-		-		4537	±	153	(11)
ε _{ST}	[%]	-		-		14	±	5	(11)
ε _{SF}	[%]	-		-		14	±	3	(11)
pH	[u]	7,2	±	0,2	(9)	5,2	±	0,2	(9)
AVT	[mgHAc.L ⁻¹]	32	±	3	(9)	649	±	99	(9)
AT	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	698	±	62	(9)	377	±	31	(9)
AP	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	571	±	64	(9)	0	±	0	(9)
AI	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	126	±	26	(9)	377	±	31	(9)
AB	[mgCACO ₃ .L ⁻¹]	675	±	61	(9)	1	±	4	(9)
ST	[mg.L ⁻¹]	6314	±	222	(4)	3552	±	344	(4)
SVT	[mg.L ⁻¹]	5487	±	217	(4)	2587	±	383	(4)
SST	[mg.L ⁻¹]	93	±	31	(4)	208	±	5	(4)
SSV	[mg.L ⁻¹]	58	±	32	(4)	169	±	10	(4)
M _{SVT}	[g]	-		-		25,27		-	
C' _{X-SVT}	[g.g-suporte ⁻¹]	-		-		0,02		-	
C _{X-SVT}	[g.L ⁻¹]	-		-		7,02		-	
COAV _{CT}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	25,75		-		-		-	
COAV _{ST}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	26,25		-		-		-	
COAE _{CT}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	3,67		-		-		-	
COAE _{ST}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	3,74		-		-		-	
CORV _{CF}	[kgSAC.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-		21,44		-	
CORV _{SF}	[kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	-		-		3,57		-	
CORE _{CF}	[kgSAC.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-		3,06		-	
CORE _{SF}	[kgDQO.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	-		-		0,51		-	
n _{H2}	[molH ₂ .d ⁻¹]	-		-		0,11		-	(2)
PrM	[molH ₂ .m ⁻³ .d ⁻¹]	17,01		-		-		-	
PrME	[molH ₂ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	4,38		-		-		-	
RMCA _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	1,19		-		-		-	
RMCA _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	1,17		-		-		-	
RMCR _{C,n}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	1,43		-		-		-	
RMCR _{S,n}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	8,61		-		-		-	
V _A	[L]	1,5							
V _R	[L]	3,6							

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

O reator foi eficiente na remoção de sacarose como pode ser observado na Figura 5.88 da evolução das concentrações afluente e efluente total e filtrada. A Figura 5.89 apresenta a evolução

das eficiências de conversão que ficaram estáveis perto de um valor de 82% na forma total e 83% na forma filtrada. O reator continuou apresentando baixa eficiência de remoção de DQO como pode ser observado na Figura 5.90 que contém as concentrações em DQO afluyente e efluente (total e filtrada). A Figura 5.91 apresenta a evolução das eficiências de remoção da DQO quem ficaram estáveis perto de um valor de 14% na forma total e filtrada.

Figura 5.88 - Concentrações em carboidratos no afluyente e efluente total e filtrado - Condição VI.

Figura 5.89 - Eficiências de conversão dos carboidratos na forma total e filtrada - Condição VI.

Figura 5.90- Concentrações em DQO no afluente e efluente total e filtrado - Condição VI.

Figura 5.91- Eficiências de remoção da DQO na forma total e filtrada - Condição VI.

A Figura 5.92 mostra a quantificação dos ácidos voláteis totais, cuja concentração média no efluente filtrado foi de 649 mgHAc.L^{-1} . A Tabela 5.18 apresenta os resultados da quantificação dos compostos intermediários realizada por cromatografia gasosa. O ácido Acético predominou seguido pelo ácido Butírico representando, respectivamente, 42,3% e 13,0% dos compostos intermediários. O efluente apresentou também uma quantidade importante de etanol representando 30,1% dos compostos intermediários.

O acumulo de ácidos no reator levou a uma diminuição do pH da fase líquida conforme pode ser observado na Figura 5.93 resultando em um consumo da alcalinidade total conforme apresentado pela Figura 5.94. O valor médio do pH foi 7,2 para o afluente contra 5,2 para o efluente. A alcalinidade média foi de $698 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ para o efluente contra $377 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ no efluente.

A variação da produção de biogás durante um pode ser observado na Figura 5.95. O volume máximo produzido foi de 1384 mL o 194º dia de operação do reator (1º dia de operação da condição), o valor médio de 1181 mL com desvio padrão de 156 mL indicando reduzidas variações.

Figura 5.92- Concentrações em ácidos voláteis totais por titulação no afluente e efluente - Condição VI.

Tabela 5.18 - Concentração média e composição dos compostos intermediários - Condição VI.

Espécies	Concentração média						Repartição
	[mg.L ⁻¹]			[mmol.L ⁻¹]			[%]
Acetona	0,0	±	-	0,0	±	0,0	0,0
Metanol	0,0	±	-	0,0	±	0,0	0,0
Etanol	410,3	±	12,2	8,9	±	0,3	30,1
n-Butanol	5,9	±	0,4	0,1	±	0,0	0,4
Acético	576,5	±	62,5	9,6	±	1,0	42,3
Propiônico	78,8	±	2,5	1,1	±	0,0	5,8
Isobutírico	8,6	±	2,1	0,1	±	0,0	0,6
Butírico	176,5	±	28,5	2,0	±	0,3	13,0
Isovalérico	11,0	±	0,7	0,1	±	0,0	0,8
Valérico	24,3	±	1,3	0,2	±	0,0	1,8
Capróico	69,5	±	11,0	0,6	±	0,1	5,1

Figura 5.93- pH afluente e efluente - Condição VI.

Figura 5.94- Alcalinidades totais por titulação no afluente e efluente - Condição VI.

Figura 5.95- Variação da produção volumétrica de biogás durante um ciclo - Condição VI.

5.7.2. Perfis ao longo do ciclo

A Figura 5.96 mostra a evolução da concentração em carboidratos totais ao longo do ciclo. A Figura 5.97 mostra a evolução da concentração em DQO ao longo do ciclo, na qual pode ser observada uma remoção baixa em DQO ao longo do ciclo levando a uma alta concentração em DQO no volume residual.

A sacarose convertida em produtos intermediários do metabolismo anaeróbio leva a um acúmulo de ácidos voláteis conforme pode ser observado na Figura 5.98 sendo que a concentração em ácidos voláteis totais aumenta claramente durante a fase de reação para atingir um máximo no final do ciclo.

Os resultados da análise dos compostos intermediários por cromatografia em fase gasosa são apresentados na Figura 5.99, a qual permite observar uma predominância em ácido acético passando de uma concentração inicial de $231,0 \text{ mg.L}^{-1}$ até um máximo de $410,3 \text{ mg.L}^{-1}$ no final do ciclo.

O pH diminua instantaneamente com a diluição do afluente ao início do ciclo e permanece quase estável com ligeira diminuição ao longo da operação, provavelmente devido ao acúmulo de ácidos voláteis conforme representado na Figura 5.100. A estabilidade do pH mesmo com a produção de ácidos voláteis é devido ao tamponamento do sistema pelo consumo de alcalinidade ao longo do ciclo. A Figura 5.101 apresenta a evolução da alcalinidade total no reator ao longo do ciclo.

A produção volumétrica acumulada de biogás pode ser observada na Figura 5.102. A curva de produção tem comportamento crescente no início do ciclo e tende a se estabilizar no final. A caracterização qualitativa do biogás por cromatografia permite avaliar os volumes específicos de gases produzidos ao longo do ciclo. A Tabela 5.19 mostra uma produção acumulada de 206 mL de hidrogênio (15,4%), 1127 mL de dióxido de carbono (84,3%) e 4 mL de metano (0,3%). As curvas relativas à produção de cada gás são apresentadas na Figura 5.103.

Figura 5.96- Perfil de evolução da concentração em carboidratos no reator - Condição VI.

Figura 5.97- Perfil de evolução da concentração em DQO no reator- Condição VI.

Figura 5.98- Perfil de evolução da concentração em ácidos voláteis totais por titulação no reator - Condição VI.

Figura 5.99 - Perfil de evolução das concentrações dos compostos intermediários - Condição VI.

Figura 5.100- Perfil de evolução do pH no reator- Condição VI.

Figura 5.101- Perfil de evolução da alcalinidade total por titulação no reator - Condição VI.

Figura 5.102- Perfil produção volumétrica acumulada de biogás - Condição VI.

Tabela 5.19 - Volumes específicos de gases acumulados e proporção de hidrogênio – Condição VI.

Tempo	Volumes específicos acumulados			Proporção de hidrogênio
	V _{H2}	V _{CO2}	V _{CH4}	% H ₂
[h]	[mL]	[mL]	[mL]	[%]
0,0	0	0	0	-
0,3	27	277	0	8,8
0,7	66	535	5	10,8
1,0	115	769	3	13,0
1,3	163	969	4	14,4
1,7	206	1127	4	15,4

Figura 5.103 - Perfil produção volumétrica específica acumulada de gases - Condição VI.

5.8. Análise geral das condições experimentais estudadas

5.8.1. Desempenho do reator na conversão de substrato

A variação do desempenho do reator pode ser analisada considerando três parâmetros: o aumento da carga orgânica aplicada (6 valores) e a variação dos dois parâmetros intrínsecos à carga orgânica: a diminuição do tempo de ciclo (3 valores) e o aumento da concentração afluenta (2 valores).

Quanto à eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO), verificou-se uma grande estabilidade do reator que permaneceu próxima a um valor de 18% (mínimo de 14 e máximo de 21% com desvio padrão médio de 4%) sem apresentar nenhuma tendência significativa, como pode ser observado na Figura 5.104 e na Tabela 5.20 as quais representam as eficiências de remoção de matéria orgânica (DQO) ao longo da operação das seis condições. Dessa forma, esse parâmetro não é adequado para a análise do sistema, pois a conversão do substrato carboidrato (sacarose) no metabolismo fermentativo acidogênico não pode ser diferenciada pela análise de DQO.

Figura 5.104 - Eficiências de remoção de matéria orgânica (DQO) nas formas não filtrada e filtrada – Todas Condições.

Tabela 5.20 - Eficiências médias de conversão de matéria orgânica (DQO) e de carboidratos (sacarose) em função do aumento da carga orgânica aplicada.

Ensaio	Concentração [mgDQO.L ⁻¹]	Tempo de ciclo [h]	Carga orgânica volumétrica [kgDQO.m ⁻³ .d]	ϵ_{CF} médio [%]	ϵ_{SF} médio [%]
I	3600	4	9,0	97±2	20±3
II	3600	3	12,0	97±2	17±4
III	5400	4	13,5	93±6	18±8
IV	5400	3	18,0	88±5	21±6
V	3600	2	18,0	89±8	17±7
VI	5400	2	27,0	83±6	14±3

Quanto à eficiência de conversão de carboidratos (sacarose), o reator apresentou um desempenho satisfatório ao longo da operação das seis condições entre 83 e 97% (com desvio padrão médio de 5%). A Tabela 5.20 e a Figura 5.105 representam as eficiências médias e diárias de conversão de carboidratos (sacarose) em função do aumento da carga orgânica aplicada, pelas quais se pode verificar uma diminuição do desempenho do reator com o aumento da carga orgânica aplicada, com os valores médios passando de 97% para 83% da condição I para a condição VI.

Figura 5.105 - Eficiências de conversão de carboidratos (sacarose) nas formas não filtrada e filtrada em função do aumento da carga orgânica aplicada – Todas Condições.

Quanto à influência da concentração afluyente sobre a conversão de carboidratos (sacarose), a Tabela 5.21 e a Figura 5.106 representam os mesmos resultados organizados em função do aumento da concentração afluyente a fim de facilitar a comparação, podendo-se inferir que a concentração afluyente tem efeito no desempenho do reator, pois de uma maneira geral valores diferentes (crescentes) de concentração afluyente (e tempos de ciclo iguais) resultaram em eficiências menores de conversão. Vale destacar que o desvio padrão pode minimizar a importância dessa tendência.

Tabela 5.21 - Eficiências médias de conversão de matéria orgânica (DQO) e de carboidratos (sacarose) em função do aumento da concentração afluyente.

Ensaio	Concentração [mgDQO.L ⁻¹]	Tempo de ciclo [h]	Carga orgânica volumétrica [kgDQO.m ⁻³ .d]	ϵ_{CF} médio [%]	ϵ_{SF} médio [%]
I	3600	4	9,0	97±2	20±3
II	3600	3	12,0	97±2	17±4
V	3600	2	18,0	89±8	17±7
III	5400	4	13,5	93±6	18±8
IV	5400	3	18,0	88±5	21±6
VI	5400	2	27,0	83±6	14±3

Figura 5.106 - Eficiências de conversão de carboidratos (sacarose) na forma não filtrada e filtrada em função do aumento da concentração afluyente – Todas Condições.

Quanto à influência do tempo de ciclo sobre a conversão de carboidratos (sacarose), a Tabela 5.22 e a Figura 5.107 representam os mesmos resultados organizados em função da diminuição do tempo de ciclo a fim de facilitar a comparação, podendo-se inferir que o tempo de ciclo apresenta um efeito no desempenho do reator, pois de uma maneira geral o desempenho foi menor e a instabilidade aumentou quando o tempo de ciclo diminuiu. Vale destacar novamente que o desvio padrão pode minimizar a importância dessa tendência.

Tabela 5.22 - Eficiências médias de conversão de matéria orgânica (DQO) e de carboidratos (sacarose) em função da diminuição do tempo de ciclo.

Ensaio	Concentração [mgDQO.L ⁻¹]	Tempo de ciclo [h]	Carga orgânica volumétrica [kgDQO.m ⁻³ .d]	ϵ_{CF} médio [%]	ϵ_{SF} médio [%]
I	3600	4	9,0	97±2	20±3
III	5400	4	12,0	93±6	18±8
II	3600	3	18,0	97±2	17±4
IV	5400	3	13,5	88±5	21±6
V	3600	2	18,0	89±8	17±7
VI	5400	2	27,0	83±6	14±3

Figura 5.107 - Eficiências de conversão de carboidratos (sacarose) na forma não filtrada e filtrada em função da diminuição do tempo de ciclo – Todas Condições.

Considerando estes elementos, pode-se inferir que a eficiência de conversão de carboidratos (sacarose) tem tendência a diminuir com o aumento de carga orgânica, sendo esta diminuição relacionada com o aumento da concentração afluyente e com a diminuição do tempo de ciclo.

A Tabela 5.23 e a Figura 5.108 permitem avaliar a distribuição dos compostos intermediários, não sendo verificadas grandes mudanças ao longo da operação. A predominância do ácido acético foi verificada em cada condição e teve uma leve tendência a diminuir a favor de um aumento de ácidos butírico e propiônico com o aumento da carga orgânica. A produção de etanol não sofreu grande alteração com a mudança de condição, permanecendo quase constante em 30% dos compostos medidos.

Tabela 5.23 - Repartição dos compostos intermediários – Todas condições.

Espécies	Repartição [%]					
	I	II	III	IV	V	VI
Acetona	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Metanol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Etanol	31,3	24,8	27,6	33,5	29,5	30,1
n-Butanol	0,6	0,6	0,5	0,3	0,4	0,4
Ácido Acético	50,0	41,7	43,8	38,2	33,6	42,3
Ácido Propiônico	2,6	3,3	4,2	7,1	7,2	5,8
Ácido Iso-Butírico	3,8	5,6	3,5	3,1	2,8	0,6
Ácido Butírico	8,7	14,6	12,3	11,5	13,9	13,0
Ácido Iso-Valérico	0,5	0,6	2,0	0,6	0,9	0,8
Ácido Valérico	0,8	1,7	1,4	1,8	2,9	1,8
Ácido Capróico	1,6	7,1	4,7	4,1	8,8	5,1

Figura 5.108 – Repartição dos compostos intermediários - Todas Condições.

5.8.2. Desempenho na produção de biogás

A Figura 5.109 permite comparar a produção (volumétrica) quantitativa de biogás, verificando-se que a condição III (carga orgânica intermediária com maior concentração afluyente e maior tempo de ciclo) apresentou os melhores resultados em termo de volume produzido.

Figura 5.109 - Variação da produção volumétrica de biogás – Todas Condições.

A análise qualitativa (composição) do biogás permitiu avaliar a distribuição média de cada composto, sendo apresentada na Tabela 5.24, na qual pode-se observar que a condições III e II (cargas orgânicas intermediárias com, respectivamente, maior e menor concentração afluyente e maior e intermediário tempo de ciclo) apresentaram a maior concentração de hidrogênio no biogás.

Analisando a influência da concentração afluyente para tempos de ciclo iguais (condições I/III, II/IV e V/VI) e a influência do tempo de ciclo para concentrações afluyente iguais (condições I/II/V e III/IV/VI) não foi verificado uma tendência clara. As condições IV e V com mesma carga orgânica aplicada (e diferentes concentrações afluyente e tempos de ciclo) apresentaram valores diferentes. Tais resultados ratificam a necessidade do estudo do comportamento do processo em função da carga orgânica aplicada e também das variáveis que definem a carga orgânica aplicada.

Considerando estas médias ponderamos a curva de produção de biogás para obter a curva de produção específica molar ao longo do experimento representada na Figura 5.110. Esta curva permite visualizar a variação da produção de biogás considerando a hipótese de que a distribuição de cada gás permaneceu igual aos valores medidos na realização dos perfis.

Tabela 5.24 - Repartição dos gases produzidos – Todas Condições.

Proporção [%]	Condição					
	I	II	III	IV	V	VI
H ₂	20,0	24,7	24,2	19,9	22,9	15,4
CO ₂	79,8	75,0	75,2	79,8	76,9	84,3
CH ₄	0,2	0,3	0,6	0,3	0,2	0,3

Figura 5.110 - Variação da produção molar específica de biogás – Todas Condições.

No intuito de interpretar melhor os resultados obtidos (produção de biohidrogênio e remoção de matéria orgânica e de carboidratos) em função das condições experimentais implementadas (carga orgânica, concentração afluyente e tempo de ciclo), o desempenho do

reator estudado nesse trabalho em termos de geração de biohidrogênio foi avaliado de modo sistemático considerando-se os indicadores apresentados na Tabela 5.25.

Tabela 5.25 – Indicadores de desempenho por unidade de massa em função do aumento da carga orgânica aplicada. – Todas Condições.

Indicadores	Unidades	Condições					
		I	II	III	IV	V	VI
n_{H_2}	[mol.d ⁻¹]	0,065	0,101	0,121	0,121	0,139	0,111
PrM	[mol.m ⁻³ .d ⁻¹]	10,0	15,6	18,7	18,6	21,4	17,0
PrME	[mol.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹]	2,66	4,13	5,07	5,04	5,50	4,38
RMCA _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	2,23	2,63	2,83	2,19	2,25	1,19
RMCA _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	1,95	2,30	2,51	2,00	2,13	1,17
RMCR _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	2,30	2,72	3,04	2,47	2,53	1,43
RMCR _{S,m}	[molH ₂ .kgDQO ⁻¹]	9,54	13,3	14,1	9,68	12,4	8,61

A condição V (carga orgânica intermediária com concentração afluyente mínima e tempo de ciclo mínimo) apresentou a maior quantidade de produção diária (n_{H_2}) com 0,139 mol.d⁻¹. Observando-se o comportamento desse parâmetro de desempenho, pode-se concluir que este não deva ser utilizado em estudos de projeto, pois além de ser um parâmetro extensivo, ou seja, não está relacionado com alguma variável que caracterize o “tamanho/capacidade” do sistema, apresentou um valor máximo em condição diferente da máxima carga orgânica aplicada. Assim, deve haver alguma relação em função das variáveis de processo que indique uma de melhor forma o comportamento do sistema.

Nesse sentido, o volume do reator e a quantidade de biomassa são variáveis de processo que permitem o cálculo de parâmetros intensivos, pois relacionam o valor de volume de meio líquido e da massa de microrganismos presentes no biorreator. Entretanto, como tanto o volume quanto a biomassa sofreram poucas variações, esta condição V apresentou também os maiores valores de produtividade molar (PrM) e de produtividade molar específica (PrME) com valores respectivos de 21,4 mol.m⁻³.d⁻¹ e 5,50 mol.kgSVT⁻¹.d⁻¹

¹. Assim, embora esses indicadores sejam intensivos, não permitiram interpretar de modo satisfatório o comportamento do sistema, pois novamente a maior carga orgânica aplicada não promoveu o maior valor nesses parâmetros.

Dessa forma, foram calculados os parâmetros de desempenho de produção de biohidrogênio por carga aplicada, tanto com base na matéria orgânica (DQO) quanto na de carboidratos (sacarose): $RMCA_{C,m}$ em base de sacarose e $RMCA_{S,m}$ em base de DQO, que permitiram estimar a capacidade de produção de biohidrogênio em função da carga implementada, ou seja, um parâmetro que pode ser admitido como intensivo. Assim, verificou-se que a condição III (carga orgânica intermediária com concentração afluenta máxima e tempo de ciclo máximo) apresentou o maior valor desses parâmetros seguido de modo próximo pela condição II (carga orgânica intermediária com concentração afluenta mínima e tempo de ciclo intermediário), ou seja, foram condições com cargas orgânicas próximas (e intermediárias) nas quais a maior concentração afluenta (III em relação a II) foi compensada pelo maior tempo de ciclo (III em relação a II).

Portanto, notou-se que os parâmetros de desempenho que consideram a carga orgânica aplicada são mais efetivos para o projeto de reatores aplicados à produção de biohidrogênio. Entretanto, tais resultados podem ser influenciados pelos efeitos das conversões de matéria orgânica (DQO) e de carboidratos (sacarose) que, nesse caso, foram próximas, ou seja, o parâmetro de desempenho deve ser calculado por carga removida em detrimento a carga aplicada, tornando-se mais efetivo uma vez que considera a relação entre o biohidrogênio produzido e o substrato efetivamente consumido.

Nesse contexto, foram calculados os parâmetros de desempenho de produção de biohidrogênio por carga removida: $RMCR_{C,m}$ em base de carboidratos (sacarose) e $RMCR_{S,m}$ em base de matéria orgânica (DQO), os quais indicam o aproveitamento do substrato na biotransformação responsável pela produção de biogás. Assim, as melhores condições de desempenho foram III e II, ou seja, as mesmas obtidas anteriormente devido à

já citada proximidade nas conversões de matéria orgânica e de carboidratos, que resultaram em comportamentos análogos em termos de cargas aplicada e removida.

Analisando a influência da concentração afluyente para tempos de ciclo iguais (condições I/III, II/IV e V/VI) e a influência do tempo de ciclo para concentrações afluyente iguais (condições I/II/V e III/IV/VI) não foi verificado novamente uma tendência clara. Portanto, verifica-se a importância do estudo da influência da carga orgânica, variando-se a concentração afluyente o tempo de ciclo, sobre o rendimento de hidrogênio com base na carga removida, pois condições intermediárias podem otimizar o desempenho do sistema. Vale ressaltar que as condições IV e V que possuíam as mesmas cargas aplicadas, mas com concentrações afluyente e tempos de ciclo distintos, apresentaram resultados em termos de produção de biohidrogênio por carga removida diferentes, o que ressalta o cuidado que se deve ter ao utilizar esse parâmetro (carga aplicada) em estudos de projeto, ou seja, tais resultados tornam a ratificar a necessidade do estudo do comportamento do processo em função da carga orgânica aplicada e também das variáveis que definem a carga orgânica aplicada.

A comparação dos resultados obtidos com os valores teóricos, considerando as principais vias metabólicas de produção de hidrogênio a partir de sacarose, são apresentados na Tabela 5.26, pelos quais foram usados os rendimentos por carga molar aplicada para efetuar a conversão em carga mássica.

Tabela 5.26 – Rendimentos molares por carga aplicada potenciais por vias biológicas.

Metabólito	Rota metabólica	RMCA _{C,n} teórico	RMCA _{C,m} teórico
		[molH ₂ .molSAC ⁻¹]	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]
Ácido Acético	$C_{12}H_{22}O_{11} + 5 H_2O \rightarrow 4 CH_3COOH + 4 CO_2 + 8 H_2$	8	23,4
Ácido Butírico	$C_{12}H_{22}O_{11} + 2 H_2O \rightarrow 2 CH_3CH_2CH_2COOH + 4 CO_2 + 4 H_2$	4	11,7

O diagrama de barra da variação dos indicadores apresentado na Figura 5.111 permite visualizar a melhor condição de operação, sendo a condição III, operada com carga orgânica nominal de $13,5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, a que apresentou os melhores rendimentos. A Tabela 5.27 apresenta o desempenho porcentual do reator considerando sucessivamente como potencial máximo os rendimentos teóricos da rota de produção do ácido acético e do ácido butírico, sendo verificado que, em termo de desempenho, atingiu-se um máximo de 12% do potencial de produção da via do ácido acético ou de 24% da via do ácido butírico para a condição III.

Figura 5.111 – Diagrama de barra dos indicadores de produção molar em função do aumento da carga orgânica aplicada.– Todas Condições.

Tabela 5.27 – Desempenho porcentual em função dos potenciais teóricos – Todas Condições.

Indicadores	Unidade	Via	Condições					
			I	II	III	IV	V	VI
RMCA _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	Acético	10%	11%	12%	9%	10%	5%
RMCA _{C,m}	[molH ₂ .kgSAC ⁻¹]	Butírico	19%	23%	24%	19%	19%	10%

A Tabela 5.28 apresenta alguns resultados de literatura para a produção de biohidrogênio a partir de diferentes fontes de substrato e sistemas operados em diferentes reatores. Os rendimentos obtidos no presente trabalho são um pouco abaixo dos rendimentos máximos observados no tratamento de efluente sintéticos, mas permanecem na mesma ordem de grandeza.

Tabela 5.28 - Avaliações da produção de biohidrogênio em função da carga orgânica (Continua).

Substrato	Configuração	TC [h]	TDH [h]	Vt [L]	Va [L]	COAVc [kg.m ⁻³ .d ⁻¹]	COAVs [kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	n _{H2} [mol.d ⁻¹]	PrM [mol.m ⁻³ .d ⁻¹]	RMCA _{S,m} [mol.kgDQO ⁻¹]	RMCA _{C,m} [mol.kg ⁻¹]	RMCR _{S,m} [mol.kgDQO ⁻¹]	RMCR _{C,m} [mol.kg ⁻¹]	Referências
Efluente de moinho de óleo de palma	ASBR RFL	24	96	3,0	0,75	1,4	5,0	0,100	33,5	6,7	24,5	14,29		(BADIEI et al., 2011)
		24	72	3,0	1,0	1,8	6,7	0,304	101,2	15,2	55,5	41,96		
		24	48	3,0	1,5	2,7	10,0	0,147	49,1	4,9	17,9	20,98		
		24	36	3,0	2,0	3,6	13,3	0,036	11,9	0,9	3,3	10,71		
Resíduos sólidos de mercado de legumes Diluídos	AnSBBR RFL	24	24	1,4	1,4	1,3	4,5	0,004	2,9	0,7	2,3	1,63		(MOHANAKRISHNA et al., 2011)
		24	24	1,4	1,4	2,5	9,0	0,007	5,2	0,6	2,1	1,69		
		24	24	1,4	1,4	4,9	17,6	0,011	8,1	0,5	1,6	2,08		
		24	24	1,4	1,4	7,4	26,4	0,017	11,8	0,4	1,6	2,25		
		24	24	1,4	1,4	9,9	35,3	0,018	12,6	0,4	1,3	2,30		
		24	24	1,4	1,4	9,9	35,3	0,019	13,5	0,4	1,4	2,26		
		24	24	1,4	1,4	12,4	44,3	0,020	14,1	0,3	1,1	2,22		
Vinhaça de produção de Tequila	ASBR AM	12	24	6,0	3,0		0,5	0,022	3,6	14,5				(BUISTRÓN; CARVAJAL, 2010)
		12	24	6,0	3,0		1,0	0,023	3,9	7,7				
		12	24	6,0	3,0		2,0	0,012	1,9	1,9				
		12	24	6,0	3,0		3,0	0,008	1,3	0,9				
		12	24	6,0	3,0		1,0	0,046	7,7	15,3				
		12	24	6,0	3,0		3,0	0,046	7,7	5,1				
		12	24	6,0	3,0		5,0	0,059	9,9	4,0				
		6	12	6,0	3,0		2,0	0,079	13,2	26,5				
		6	12	6,0	3,0		6,0	0,162	27,0	18,0				
		6	12	6,0	3,0		10,0	0,143	23,8	9,5				
Efluente sintético Glucose	ASBR AM	6	24	4,0	1,0	9,4	10,0	0,071	17,9	1,8	1,9	3,43	1,2	(SREETHAWONG et al., 2010)
		6	24	4,0	1,0	18,8	20,0	0,393	98,2	4,9	5,2	7,22	4,6	
		6	24	4,0	1,0	28,1	30,0	0,786	196,4	6,5	7,0	9,92	6,4	
		6	24	4,0	1,0	37,5	40,0	0,875	218,8	5,5	5,8	11,25	5,6	
		6	24	4,0	1,0	46,9	50,0	0,714	178,6	3,6	3,8	9,40	4,0	
		6	24	4,0	1,0	9,4	10,0	0,089	22,3	2,2	2,4	3,60	2,2	
		6	24	4,0	1,0	18,8	20,0	0,429	107,1	5,4	5,7	7,14	5,6	
		6	24	4,0	1,0	28,1	30,0	0,804	200,9	6,7	7,1	8,81	6,7	
		6	24	4,0	1,0	37,5	40,0	1,329	332,1	8,3	8,9	10,35	8,1	
		6	24	4,0	1,0	46,9	50,0	0,375	93,8	1,9	2,0	4,45	2,2	

Continua

Tabela 5.28 - Avaliações da produção de biohidrogênio em função da carga orgânica (Continuação).

Substrato	Configuração	TC [h]	TDH [h]	Vt [L]	Va [L]	COAVc [kg.m ⁻³ .d ⁻¹]	COAVs [kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹]	n _{H2} [mol.d ⁻¹]	PrM [mol.m ⁻³ .d ⁻¹]	RMCA _{S,m} [mol.kgDQO ⁻¹]	RMCA _{C,m} [mol.kg ⁻¹]	RMCR _{S,m} [mol.kgDQO ⁻¹]	RMCR _{C,m} [mol.kg ⁻¹]	Referências
Continuação														
Efluente sintético Sacarose	ASBR AM	4	16	3,0	0,75	20,1	22,5	0,319	106,2	4,7	5,3		5,4	(CHEN, W. et al., 2009)
		6	16	3,0	1,1	20,1	22,5	0,257	85,7	3,8	4,3		4,4	
		8	16	3,0	1,5	20,1	22,5	0,188	62,8	2,8	3,1		3,2	
Amido de milho	ASBR AM	9	18	3,0	1,5	22,5	26,7	0,117	39,3	1,5	1,7			(AROOJ et al., 2008)
		8	15	3,0	1,5	27,0	32,0	0,240	79,5	2,5	3,0			
		6	12	3,0	1,5	33,8	40,0	0,319	114,7	2,7	3,1			
		5	9	3,0	1,5	45,0	53,3	0,292	96,4	1,8	2,2			
		3	6	3,0	1,5	67,5	80,0	0,550	183,9	2,3	2,7			
		2	4	3,0	1,5	101,3	120,0	0,113	39,3	0,3	0,4			
Efluente sintético Glucose com efluente de indústria química	AnSBBR RFL	24	32	2,0	1,6		6,3	0,024	11,9	1,9			13,4	(VIJAYA BHASKAR et al., 2008)
		24	32	2,0	2,0	1,6	7,1	0,015	7,3	1,0			8,2	
		24	32	2,0	1,6		7,9	0,010	5,2	0,7			6,1	
Efluente sintético Glucose	ASBR AM	8	16	2,6	1,3	37,5	32,0	0,250	96,3	2,6	3,0			(CHEONG et al., 2007)
		6	12	2,6	1,3	50,0	42,6	0,607	233,6	4,7	5,5			
		4	8	2,6	1,3	75,0	63,9	0,642	247,1	3,3	3,9			
		2	4	2,6	1,3	150,0	127,8	0,308	118,6	0,8	0,9			
Efluente sintético Sacarose	ASBBR AM	4	10	3,6	1,5	8,0	9,0	0,065	10,0	2,0	2,2	9,5	2,3	(Presente Trabalho)
		3	7	3,6	1,5	10,7	12,0	0,101	15,6	2,3	2,6	13,3	2,7	
		4	10	3,6	1,5	12,0	13,5	0,121	18,7	2,5	2,8	14,1	3,0	
		3	7	3,6	1,5	16,0	18,0	0,121	18,6	2,0	2,2	9,7	2,5	
		2	5	3,6	1,5	16,0	18,0	0,139	21,4	2,1	2,3	12,4	2,5	
		2	5	3,6	1,5	24,0	27,0	0,111	17,0	1,2	1,2	8,6	1,4	

Observa-se que os máximos rendimentos molares por carga aplicada na base do substrato ($RMCA_{C,m}$) coincidem em todos os trabalhos com os máximos rendimentos molares por carga removida na base do substrato ($RMCR_{C,m}$), indicando que a capacidade de produção atinge um valor máximo quando ocorre o melhor aproveitamento da biotransformação na produção de biogás.

A Figura 5.112 apresenta de forma gráfica uma comparação da variação do rendimento por carga aplicada na base do substrato ($RMCA_{C,m}$) em função do aumento da carga orgânica volumétrica aplicada nos trabalhos realizados com efluentes sintéticos (sacarose e glicose). Aparece claramente que o rendimento por carga aplicada passa por um valor máximo quando o reator é operado nas condições ótimas de carga orgânica volumétrica o que confirma a hipótese do presente trabalho.

Figura 5.112 –Rendimentos molar por carga aplicada na base do substrato em em função da variação da carga orgânica aplicada – Comparação com a literatura

O valor da carga orgânica ótima varia de um trabalho ao outro devido às diferenças de sistemas e de condições de operação investigadas. A ausência de pesquisa na literatura utilizado um reator de tipo AnSBBR com agitação mecânica e afluente sintético

impossibilita a comparação do presente trabalho com outros resultados, mas podemos inferir que a carga orgânica ótima de operação desta configuração se encontra próxima a um valor de $13,5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ com concentração afluente de $5400 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e tempo de ciclo de 4 horas.

5.8.3. Exames Microbiológicos

As amostras de biomassa foram retiradas ao final de cada duas condições experimentais e conservadas para a realização de análises microbiológicas. Na Figura 5.113 podem ser observadas as microscopias óptica por luz comum, por contraste de fase e por fluorescência realizadas após a operação das condições I e II, na Figura 5.114 após a operação das condições III e IV e finalmente na Figura 5.115 após as condições V e VI.

Figura 5.113 – Microscopias por luz comum e contraste de fase e por fluorescência – Condições I e II.

Figura 5.114 – Microscopias por luz comum e contraste de fase e por fluorescência – Condições III e IV.

Figura 5.115 – Microscopias por luz comum e contraste de fase e por fluorescência – Condições V e VI.

As análises revelaram uma biomassa a caráter filamentosa provavelmente devido à geração de polímeros no metabolismo. Por análise da morfologia, pode-se inferir uma predominância de espécies de tipo bacilos, endósporos e bacilos com endósporos. Foram observadas espécies fluorescentes quando foram expostas à luz ultravioleta. As análises não permitiram constatar grandes diferenças morfológicas entre as três amostras.

5.8.4. Balanços de massa

Realizou-se o balanço de massa de duas maneiras, considerando o elemento carbono nas entradas e saídas do sistema conforme mostrado na Tabela 5.29 e verificando a correspondência entre a DQO medida por análise direta e a DQO equivalente dos compostos intermediários quantificados por cromatografia em fase gasosa conforme mostrado na Tabela 5.30.

Foram consideradas as seguintes hipóteses: (i) os balanços foram realizados com base nas concentrações médias medidas na fase líquida (afluente e efluente) e gasosa durante o monitoramento e perfil de um ciclo; (ii) o bicarbonato de sódio não foi contabilizado como houve pouca variação de pH; e (iii) a biomassa no efluente foi contabilizada na forma de sólidos suspensos voláteis.

O balanço de DQO foi realizado considerando a DQO equivalente de cada espécie quantificada pela cromatografia em fase gasosa segundo as seguintes equações:

$$\text{DQO} = 1,123 \text{ g O}_2/\text{g}$$

$$\text{DQO} = 1,391 \text{ g O}_2/\text{g}$$

$$\text{DQO} = 2,590 \text{ g O}_2/\text{g}$$

$$\text{DQO} = 1,006 \text{ g O}_2/\text{g}$$

$$\text{DQO} = 1,5135 \text{ g O}_2/\text{g}$$

$$\text{DQO} = 1,818 \text{ g O}_2/\text{g}$$

$$\text{DQO} = 2,036 \text{ g O}_2/\text{g}$$

$$\text{DQO} = 2,196 \text{ g O}_2/\text{g}$$

$$\text{DQO} = 1,343 \text{ g O}_2/\text{g}$$

As porcentagens de concordância indicam uma relativa baixa precisão dos balanços com uma concordância na ordem de 60% para o balanço considerando o elemento carbono nas entradas e saídas e na ordem de 75% considerando a correlação entre as DQO na saída. Nos dois balanços, os valores considerando a quantificação da biomassa e a análise por cromatografia em fase gasosa foram inferiores aos valores considerando uma quantificação direta. Esta diferença entre entradas e saídas ou entre DQO direta e DQO equivalente pode ser atribuída à dificuldade de avaliação da biomassa arrastada ou à quantificação incompleta dos metabólitos por cromatografia.

O desenvolvimento de um novo método de quantificação da biomassa e a aplicação de uma quantificação dos metabólitos por cromatografia em fase líquida de alta performance (HPLC: “High Performane Liquid Chromatography”) poderiam permitir uma melhor assertividade na realização dos balanços de massa.

Tabela 5.29 – Balanço de massa entre entrada e saída do elemento Carbono.

		Afluente		Biogas		Efluente												
		Sacarose	Ureia	CO ₂	CH ₄	Sacarose	Acetona	Metanol	Etanol	n-Butanol	Acético	Propiônico	Isobutírico	Butírico	Isovalérico	Valérico	Capróico	Biomassa
M	Unidade	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	CH ₄ N ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	C ₃ H ₆ O	CH ₄ O	C ₂ H ₆ O	C ₄ H ₁₀ O	C ₂ H ₄ O ₂	C ₃ H ₆ O ₂	C ₄ H ₈ O ₂	C ₄ H ₈ O ₂	C ₅ H ₁₀ O ₂	C ₅ H ₁₀ O ₂	C ₆ H ₁₂ O ₂	C ₃ H ₉ O ₃ N
	[g.mol ⁻¹]	342,300	60,055	44,010	16,043	342,300	58,079	32,042	46,068	74,120	60,050	74,080	88,105	88,105	102,130	102,130	116,158	131,000
	[u]	12	1	1	1	12	3	1	2	4	2	3	4	4	5	5	6	5
I	C ou V	[mg.L ⁻¹] / mL																
	n	Mol																
	n	Mol																
%concordância		64%	171,4		108,9													
II	C ou V	[mg.L ⁻¹] / mL																
	n	Mol																
	n	mol C																
%concordância		59%	169,2		99,8													
III	C ou V	[mg.L ⁻¹] / mL																
	n	Mol																
	n	mol C																
%concordância		52%	251,8		131,0													
IV	C ou V	[mg.L ⁻¹] / mL																
	n	Mol																
	n	mol C																
%concordância		58%	242,9		140,6													
V	C ou V	[mg.L ⁻¹] / mL																
	n	Mol																
	n	mol C																
%concordância		60%	180,8		108,7													
VI	C ou V	[mg.L ⁻¹] / mL																
	n	Mol																
	n	mol C																
%concordância		51%	271,6		139,4													

5.8.5. Balanço de energia

No contexto do estudo, é importante relacionar a produção de biohidrogênio com uma estimativa de produção de energia. Assim, utilizaram-se os valores de energia de combustão do hidrogênio e da gasolina convencional encontrados na literatura e apresentados na Tabela 5.31 (GRANOVSKII et al., 2006) para avaliar o calor que seria liberado pela combustão do biohidrogênio produzido pelo reator e depois fazer uma analogia com a gasolina que seria necessária para a produção da mesma quantidade de energia.

A curva de produção molar de hidrogênio diária previamente apresentada na Figura 5.110 foi então ponderada pelo calor de combustão liberado pelo hidrogênio o que permitiu avaliar o potencial de produção de energia diário do reator apresentado na Figura 5.116 e este potencial energético foi em seguida relacionado com o seu equivalente em massa de gasolina por combustão apresentado na Figura 5.117.

Tabela 5.31 – Calor de combustão dos combustíveis.

Carburante	Calor de combustão [MJ.kg ⁻¹]
Hidrogênio	121,0
Gasolina convencional	43,7

Figura 5.116 – Potencial energético por combustão – Todas Condições.

Figura 5.117 – Equivalente em grama de gasolina do potencial de energético por combustão – Todas Condições.

A Tabela 5.32 apresenta uma cotação realizada no mês de fevereiro 2012 dos preços do açúcar e da gasolina convencional pode se avaliar a viabilidade econômica do projeto.

Tabela 5.32 – Cotação de preço da gasolina e do açúcar.

	Quantidade	Preço cotado	Preço [R\$.g ⁻¹]	Fonte cotação
Preço açúcar	50 kg	R\$ 59,48	0,001190	Indicador Açúcar Cristal CEPEA/ESALQ - São Paulo
Preço Gasolina	1 L	R\$ 2,74	0,003648*	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível

*Considerando massa volumétrica da gasolina igual a 750 g.L⁻¹

Foi determinado o custo da energia produzido pelo reator considerando unicamente o custo do açúcar necessário para a fabricação do afluente. Este custo foi comparado ao custo de produção da mesma quantidade de energia por queima de gasolina convencional. Foram calculados em seguida os preços das energias produzidas, cujos resultados são apresentando na Tabela 5.33.

Tabela 5.33 – Estudo da viabilidade econômica do projeto.

Parâmetro	Unidade	Condições					
		I	II	III	IV	V	VI
Energia produzida	[kJ.d ⁻¹]	15,8	24,5	29,4	29,2	33,6	26,8
Massa de açúcar consumida	[g.d ⁻¹]	28,9	38,5	43,0	57,9	57,9	86,8
Massa de gasolina equivalente	[g.d ⁻¹]	0,36	0,56	0,67	0,67	0,77	0,61
Preço açúcar consumido	[R\$.d ⁻¹]	0,034	0,046	0,051	0,069	0,069	0,103
Preço gasolina equivalente	[R\$.d ⁻¹]	0,0013	0,0020	0,0025	0,0024	0,0028	0,0022
Preço energia biohidrogênio	[R\$.MJ ⁻¹]	2,18	1,87	1,74	2,36	2,05	3,86
Preço energia gasolina	[R\$.MJ ⁻¹]	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Relação preços energias	[u]	26	22	21	28	25	46

Esta cotação é ligada às variações dos preços do açúcar e da gasolina no mercado, entretanto, pode-se inferir que atualmente o projeto não é economicamente viável. A energia produzida por queima de gasolina custa R\$ 0,08 por MJ enquanto a bioenergia produzida pelo reator custa R\$ 1,74 por MJ na condição de operação mais favorável (condição III), tornando a bioenergia 21 vezes mais cara hoje do que a queima de energia fóssil. Entretanto, a tendência do preço das energias fósseis é

de aumentar com a escassez e o custo de operação do biorreator é reduzir com a utilização de efluentes industriais de baixo custo,

Portanto, a fim de viabilizar o projeto deve se focar na melhoria do desempenho do biorreator no tocante aos rendimentos alcançados que estão distantes dos máximos teóricos. É importante ressaltar também que a alimentação desta configuração com efluente sintético é apenas um passo na investigação das melhorias das condições de operação e não uma finalidade em si, ou seja, uma vez que as condições ótimas sejam identificadas poderão ser investigados outros substratos de menor custo podendo tornar o preço da bioenergia competitiva e justificando, assim, a importância desta linha de pesquisa.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na análise do efeito da carga orgânica no desempenho de um reator de tipo AnSBBR com biomassa imobilizada e agitação mecânica, tratando água residuária sintética a base de sacarose e visando a produção de biohidrogênio, permitem a elaboração das seguintes conclusões:

- A eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) permaneceu estável próximo a um valor de 18% (mínimo de 14 e máximo de 21% com desvio padrão médio de 4%) sem apresentar nenhuma tendência significativa, ou seja, independentemente da variação da carga orgânica;
- O reator apresentou uma boa eficiência de conversão de carboidratos (sacarose) a qual permaneceu entre 83 e 97% (com desvio padrão médio de 5%) ao longo da operação, podendo-se verificar uma diminuição do desempenho do reator com o aumento da carga orgânica aplicada, com os valores médios passando de 97% para 83% da condição I para a condição VI e, além disso, valores crescentes de concentração afluenta (e tempos de ciclo iguais) e tempos de ciclo menores (e concentrações afluenta iguais) resultaram em eficiências menores de conversão;
- Quanto aos metabólitos intermediários houve a predominância do ácido acético, com tendência a diminuir a favor de um aumento de ácidos butírico e propiônico com o aumento da carga orgânica, e de etanol em todas as condições;
- A produção volumétrica máxima de biogás foi atingida durante a operação da condição III (COAV de $13,5 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$), a concentração máxima de biohidrogênio no biogás (24-25%) foi atingida durante as operações das condições II e III (COAV de 12,0 e $13,5 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$); a vazão molar máxima de hidrogênio ($0,139 \text{ molH}_2 \cdot \text{d}^{-1}$) foi atingida durante a operação da condição V (COAV de $18 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$);

- O desempenho do sistema na produção de biohidrogênio foi avaliado pelo uso combinado de indicadores que seguiram o mesmo comportamento de alguns trabalhos da literatura e tiveram tendência a passar por um máximo correspondente à condição ideal de operação, ou seja, nesta condição ótima de operação a capacidade de produção atingiu um valor máximo porque ocorreu o melhor aproveitamento da biotransformação do substrato consumido para a produção de biogás;
- Os melhores parâmetros de desempenho foram os que utilizaram o conceito intensivo de carga aplicada e removida, seja de matéria orgânica (DQO) ou de substrato (carboidratos – sacarose), atingindo valores máximos na operação da condição III (COAV de $13,5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$) com $\text{RMCA}_{c,m}$ de $2,83 \text{ molH}_2.\text{kgSAC}^{-1}$ e $\text{RMCR}_{c,m}$ de $3,04 \text{ molH}_2.\text{kgSAC}^{-1}$, correspondendo a um desempenho de 12% e 24% em relação aos máximos teóricos considerando as vias do ácido acético e do ácido butírico, respectivamente;
- Não se verificou uma tendência de modificação do rendimento de biohidrogênio do reator em função da concentração afluenta para tempos de ciclo iguais e do tempo de ciclo para concentrações afluentes iguais, ou seja, existe a necessidade do estudo do comportamento do processo em função da carga orgânica aplicada e também das variáveis que definem a carga orgânica aplicada.
- Os exames microbiológicos revelaram uma predominância de espécies do tipo bacilos, endósporos e bacilos com endósporos, sendo observadas espécies fluorescentes, entretanto, as análises não permitiram constatar grandes diferenças morfológicas entre as amostras obtidas nas diferentes condições;
- As porcentagens de concordância nos balanços de massa, na ordem 60% para o balanço considerando o elemento carbono nas entradas e saídas e na ordem de 75% considerando a correlação entre as DQO, indicaram uma relativa baixa precisão dos métodos de quantificação da biomassa e dos metabólitos.

- O balanço de energia permitiu relacionar a produção de biohidrogênio à uma quantidade de energia produzida diariamente, sendo que a condição III apresentou os melhores resultados com uma produção média da ordem de 35 kJ.d^{-1} .

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL
<http://www.anp.gov.br/preco/prc/Resumo_Semanal_Combustiveis.asp> acesso em 07/02/2012

ALZATE-GAVIRIA, L. M.; SEBASTIAN, P. J.; PÉREZ-HERNÁNDEZ, A.; EAPEN, D. Comparaison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3141-3146, 2007.

AROOJ, M.; HAN, S.; KIM, S.; KIM, D.; SHIN, H. Effect of HRT on ASBR converting starch into biological hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 22, p. 6509-6514, 2008. Elsevier Ltd.

BADIEI, M.; JAHIM, J. M.; ANUAR, N.; SHEIKH ABDULLAH, S. R. Effect of hydraulic retention time on biohydrogen production from palm oil mill effluent in anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 10, p. 5912-5919, 2011. Elsevier Ltd.

BEZERRA, R. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Whey Treatment by AnSBBR with Circulation: Effects of Organic Loading, Shock Loads, and Alkalinity Supplementation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 143, n. 3, p. 257-275, 2007.

BORGES, A. C.; SIMAN, R. R.; RODRIGUES, J. A. D. et al. Stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass: a behavior study when submitted to different fill times. **Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 49, n. 11-12, p. 311-8, 2004.

BUITRÓN, G.; CARVAJAL, C. Biohydrogen production from Tequila vinasses in an anaerobic sequencing batch reactor: Effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention time. **Bioresource technology**, v. 101, p. 9071-9077, 2010.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA - ESALQ/USP
<<http://www.cepea.esalq.usp.br/acucar/>> acesso em 07/02/2012

CAMARGO, E. F. M. DE; RATUSZNEI, S.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. Treatment of low-strength wastewater using immobilized biomass in a sequencing batch external loop reactor: influence of the medium superficial velocity on the stability and performance. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 3, p. 267 - 275, 2002.

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

CHEN, W.; SUNG, S.; CHEN, S. Biological hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor: pH and cyclic duration effects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 1, p. 227-234, 2009. International Association for Hydrogen Energy.

CHEONG, D.-YEOL; HANSEN, C. L. Acidogenesis characteristics of natural, mixed anaerobes converting carbohydrate-rich synthetic wastewater to hydrogen. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 8, p. 1736-1745, 2006.

CHEONG, D.-YEOL; HANSEN, C. L.; STEVENS, D. K. Production of Bio-Hydrogen by Mesophilic Anaerobic Fermentation in an Acid-Phase Sequencing Batch Reactor. **Biotechnology**, v. 96, n. 3, p. 421-432, 2007.

CUBAS, S. A. **Influência do tamanho da biopartícula e da agitação no desempenho de reatores anaeróbios em bateladas sequenciais, contendo biomassa imobilizada, para tratamento de águas residuárias**, 2004. USP-EESC.

DAMASCENO, L. H. S.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effects of feeding time and organic loading in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating diluted whey. **Journal of environmental management**, v. 85, n. 4, p. 927-35, 2007.

DAMASCENO, L. H. S.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effect of mixing mode on the behavior of an ASBBR with immobilized biomass in the treatment of cheese whey. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 291 - 298, 2008.

DAS, D.; VEZIROGLU, T. N. Hydrogen production by biological processes : a survey of literature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 13-28, 2001.

DAVILA-VAZQUEZ, G.; ARRIAGA, S.; ALATRISTE-MONDRAGÓN, F. et al. Fermentative biohydrogen production: trends and perspectives. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 7, n. 1, p. 27-45, 2007.

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

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

DUBOIS, S.M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.L.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric methods for determination of sugar and related substance. **Analytical Chemistry**, 228, 13-21, 1956

FERCHICHI, M.; CRABBE, E.; GIL, G.-H.; HINTZ, W.; ALMADIDY, A. Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. **Journal of biotechnology**, v. 120, n. 4, p. 402-9, 2005.

FERNANDES, B. S. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**, 2008. USP-EESC.

FLÔRES, A. **Avaliação da estabilidade e da eficiência de um AnSBBR aplicado ao tratamento de água residuária de indústria metalúrgica**, 2009. Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia.

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. Anais do III taller y seminario latino americano- Tratamento anaeróbio águas residuales. **Anais...** p.p97, 1994. Montevideo.

FORESTI, E.; FLORENCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro, ABES, 1999

GRANOVSKII, M.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. Life cycle assessment of hydrogen fuel cell and gasoline vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 337 - 352, 2006.

KAWAGOSHI, Y.; HINO, N.; FUJIMOTO, A. et al. Effect of inoculum conditioning on hydrogen fermentation and pH effect on bacterial community relevant to hydrogen production. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 100, n. 5, p. 524-30, 2005.

KHANAL, S.; CHEN, W.; SUNG, S. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p. 1123 - 1131, 2003.

LEITE, J.; FERNANDES, B. S.; POZZI, E.; BARBOZA, M.; ZAIAT, M. Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 2, p. 579-586, 2008.

LI, C.; FANG, H. Fermentative Hydrogen Production From Wastewater and Solid Wastes by Mixed Cultures. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 1-39, 2007.

LIU, X.; ZHU, Y.; YANG, S. T. Butyric acid and hydrogen production by *Clostridium tyrobutyricum* ATCC 25755 and mutants. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, n. 3-4, p. 521-528, 2006.

MICHELAN, R.; ZIMMER, T. R.; RODRIGUES, J. A. D. et al. Effect of impeller type and mechanical agitation on the mass transfer and power consumption aspects of ASBR operation treating synthetic wastewater. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 3, p. 1357-64, 2009.

MOHANAKRISHNA, G.; VENKATA SUBHASH, G.; VENKATA MOHAN, S. Adaptation of biohydrogen producing reactor to higher substrate load: Redox controlled process integration strategy to overcome limitations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 15, p. 8943-8952, 2011. Elsevier Ltd.

MU, Y.; ZHENG, X.; YU, H.; ZHU, R. Biological hydrogen production by anaerobic sludge at various temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 6, p. 780-785, 2006.

ORRA, A. A.; RATUSZNEI, S.; RODRIGUES, J. A. D.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Effects of feeding strategies on the performance of an anaerobic discontinuous reactor containing immobilized biomass with circulation system for liquid-phase mixing. **Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 49, n. 11-12, p. 303-10, 2004.

PINHEIRO, D. M.; RATUSZNEI, S.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Fluidized ASBR treating synthetic wastewater: Effect of recirculation velocity. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 2, p. 184-191, 2008.

RATUSZNEI, S.; RODRIGUES, J. A. D.; CAMARGO, E. F. M. DE; ZAIAT, M.; BORZANI, W. Feasibility of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass for wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 75, n. 2, p. 127-132, 2000.

RATUSZNEI, S.; RODRIGUES, J. A. D.; CAMARGO, E. F. M. DE; ZAIAT, M.; BORZANI, W. Influence of agitation rate on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. **Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 44, n. 4, p. 305-12, 2001.

REN, N.; GUO, W.; WANG, X. et al. Effects of different pretreatment methods on fermentation types and dominant bacteria for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 16, p. 4318-4324, 2008.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digester of High-Strength Wastes. **Journal of Water Pollution Control Federation**, 58, 406-411, 1986.

RODRIGUES, J. A. D.; PINTO, A. G.; RATUSZNEI, S.; ZAIAT, M.; GEDRAITE, R. Enhancement of the performance of an anaerobic sequencing batch reactor treating low-strength wastewater through implementation of a variable stirring rate program. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 3, p. 423 - 434, 2004

RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. New configurations and operations strategies of anaerobic biofilm bioreactors. In: P. .-58 Editor: Edwin C. Hearn (Ed.); **Focus on Biotechnology Research**. p.1-58, 2006. © 2006 Nova Science Publishers, Inc.

RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S.; ZAIAT, M. Fed-batch and batch operating mode analysis of a stirred anaerobic sequencing reactor with self-immobilized biomass treating low-strength wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 69, n. 2, p. 193-200, 2003. Di

SIMAN, R. R.; BORGES, A. C.; RATUSZNEI, S. et al. Influence of organic loading on an anaerobic sequencing biofilm batch reactor (ASBBR) as a function of cycle period and wastewater concentration. **Journal of environmental management**, v. 72, n. 4, p. 241-7, 2004.

SREETHAWONG, T.; NIYAMAPA, T.; NERAMITSUK, H. et al. Hydrogen production from glucose-containing wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor: Effects of COD loading rate, nitrogen content, and organic acid composition. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 322-332, 2010. Elsevier B.V.

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

SUNG, S.; DAGUE, R. Laboratory studies on batch the anaerobic sequencing reactor. **Water Environment Reserch**, v. 67, n. 3, p. 294-301, 1995.

SUZUKI, Y. On hydrogen as fuel gas. **International journal for Hydrogen Energy**, v. 7, n. 3, p. 227-230, 1982.

TANISHO, S. **A scheme for developing the yield of hydrogen by fermentation**. 2001.

TANISHO, S.; ISHIWATA, Y. Continuous hydrogen production from molasses by fermentation using urethane foam as a support of flocks. **International Association for Hydrogen Energy**, v. 20, n. 1, p. 541-545, 1995.

VENKATA MOHAN, S.; LALIT BABU, V.; SARMA, P. Anaerobic biohydrogen production from dairy wastewater treatment in sequencing batch reactor (AnSBR): Effect of organic loading rate. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 41, n. 4, p. 506-515, 2007.

VIJAYA BHASKAR, Y.; VENKATA MOHAN, S.; SARMA, P. N. Effect of substrate loading rate of chemical wastewater on fermentative biohydrogen production in biofilm configured sequencing batch reactor. **Bioresource technology**, v. 99, n. 15, p. 6941-8, 2008.

WANG, J.; WAN, W. Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 2, p. 799-811, 2009. International Association for Hydrogen Energy.

WANG, X.; MONIS, P. T.; SAINT, C. P.; JIN, B. Biochemical kinetics of fermentative hydrogen production by *Clostridium butyricum* W5. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 2, p. 791-798, 2009. Elsevier Ltd.

WANG, Y.; ZHAO, Q.; MU, Y. et al. Biohydrogen production with mixed anaerobic cultures in the presence of high-concentration acetate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 4, p. 1164-1171, 2008.

WU, K. J.; SARATALE, G. D.; LO, Y. C. et al. Simultaneous production of 2,3-butanediol, ethanol and hydrogen with a *Klebsiella* sp. strain isolated from sewage sludge. **Bioresource technology**, v. 99, n. 17, p. 7966-70, 2008.

WU, S. Y.; LIN, C. N.; CHANG, J. S. Hydrogen production with immobilized sewage sludge in three-phase fluidized-bed bioreactors. **Biotechnology progress**, v. 19, n. 3, p. 828-32, 2003.

WU, X.; YAO, W.; ZHU, J. Effect of pH on continuous biohydrogen production from liquid swine manure with glucose supplement using an anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 6592-6599, 2010. Elsevier Ltd.

ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. Reator Anaeróbico Horizontal de Leito Fixo Para Tratamento de Águas Residuárias: Concepção e Avaliação Preliminar de Desempenho. **Revista Brasileira de Engenharia Caderno de Engenharia Química**, v. 11, n. 2, p. 33-42, 1994.

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

ZHANG, Z.; SHOW, K.; TAY, J. et al. Effect of hydraulic retention time on biohydrogen production and anaerobic microbial community. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 10, p. 2118-2123, 2006.

ZIMMER, T. R.; MICHELAN, R.; CANTO, C. S. A. DO; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. Feed strategy study of a mechanically stirred anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) equipped with a draft tube applied to whey treatment. **Brazilian Journal of food technology**, v. 11, p. 288-298, 2008.

ANEXO I

Tabela AI-1: Características do Afluente em todas condições: concentrações em matéria orgânica DQO e substrato, pH, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do afluente.

#	Tempo de operação [d]	C _{ST,A} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CT,A} [mg.L ⁻¹]	pH [u]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI/AP [u]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgHAc.L ⁻¹]
Cp	1	3593	-	6,3	188,6	117,1	305,7	0,6	293,0	17,9
Cp	2	3333	-	6,3	180,9	68,9	249,7	0,4	226,4	32,8
Cp	3	-	-	6,2	196,3	124,9	321,2	0,6	299,3	30,7
Cp	5	3708	-	6,2	157,7	105,6	263,2	0,7	237,7	36,0
Cp	8	3749	3040	6,2	140,9	112,6	253,6	0,8	234,3	27,2
Cp	9	-	3581	6,0	60,5	115,8	176,3	1,9	149,3	38,1
Cp	10	3723	3116	6,2	103,0	92,0	195,0	0,9	165,4	41,7
Cp	11	3825	3215	6,1	159,4	97,8	257,1	0,6	246,5	15,0
Cp	12	3738	3259	6,0	108,4	136,0	244,4	1,3	231,8	17,7
Cp	15	3575	3188	6,1	184,2	87,1	271,3	0,5	258,6	17,9
Cp	16	3543	3494	6,1	121,8	126,1	247,9	1,0	234,6	18,8
I	17	3596	3346	-	-	-	-	-	-	-
I	18	3524	3504	6,4	277,2	142,3	419,5	0,5	405,1	20,3
I	19	3590	3228	6,6	453,1	190,4	643,5	0,4	611,6	44,9
I	22	3641	3325	6,8	521,4	154,8	676,2	0,3	657,0	27,1
I	23	3810	3448	6,6	421,2	172,6	593,8	0,4	578,3	21,9
I	24	3871	3325	6,4	309,7	140,6	450,3	0,5	437,1	18,7
I	25	3703	3315	6,4	303,3	164,8	468,1	0,5	455,1	18,3
I	26	3585	3254	6,7	380,7	142,8	523,5	0,4	507,8	22,1
I	29	3596	3228	6,3	349,5	142,1	491,5	0,4	473,2	25,8
I	30	3488	3519	6,7	216,6	66,1	282,7	0,3	260,9	30,7
I	31	3728	3412	-	-	-	-	-	-	-
I	36	3754	3325	6,3	167,8	82,8	250,6	0,5	234,2	23,1
I	37	-	3320	6,5	182,4	91,2	273,6	0,5	258,2	21,6
I	38	-	-	6,3	167,1	105,1	272,2	0,6	256,5	22,0
I	39	3800	3560	6,2	151,0	110,7	261,7	0,7	248,7	18,3
I	40	3570	2866	6,3	161,8	139,2	301,0	0,9	278,1	32,4
I	50	3861	3106	6,4	192,9	93,0	285,9	0,5	272,2	19,2
I	51	3794	3188	6,5	187,9	102,7	290,6	0,5	274,9	22,1
I	52	3555	2774	6,5	201,9	81,8	283,6	0,4	269,9	19,4
I	53	3840	3035	6,6	252,3	60,9	313,2	0,2	295,2	25,4
I	54	3733	3167	6,5	193,2	83,5	276,7	0,4	263,6	18,4
I	58	3896	3172	6,5	234,9	102,7	337,6	0,4	326,8	15,2
I	59	3759	3259	6,5	212,3	87,0	299,3	0,4	288,9	14,6
I	60	3825	3070	6,6	292,3	88,7	381,1	0,3	364,6	23,3
I	61	3835	3259	6,9	337,6	120,3	457,9	0,4	445,7	17,3
II	62	3789	3162	-	-	-	-	-	-	-
II	65	-	-	7,3	452,9	132,0	585,0	0,3	565,8	27,0
II	66	3580	3029	7,6	484,7	157,1	641,8	0,3	627,6	20,0
II	67	3478	3131	7,3	464,6	108,6	573,3	0,2	558,7	20,5
II	68	3718	3152	7,3	436,2	100,3	536,5	0,2	522,7	19,4
II	72	3682	3218	7,3	427,9	103,6	531,5	0,2	518,5	18,3
II	73	3437	3101	7,4	494,7	85,2	579,9	0,2	564,6	21,6
II	74	3718	3009	7,6	444,6	75,2	519,8	0,2	509,1	15,1
II	75	3626	3392	7,5	464,6	102,0	566,6	0,2	544,4	31,3
II	79	3774	3111	7,2	426,2	95,3	521,5	0,2	505,4	22,7
II	80	3738	3218	7,2	474,7	102,0	576,6	0,2	559,4	24,3
II	81	4009	3366	7,3	501,4	115,3	616,7	0,2	602,5	20,0
II	82	3509	3259	7,3	501,4	103,6	605,0	0,2	588,2	23,7
II	86	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
II	87	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
II	88	3575	3152	7,4	451,3	117,0	568,3	0,3	554,1	20,0
II	89	3631	3361	7,6	479,7	123,7	603,3	0,3	567,0	51,3
II	93	3692	3437	7,3	553,2	112,0	665,2	0,2	649,1	22,7

Tabela AI-1: Características do Afluente em todas condições: concentrações em matéria orgânica DQO e substrato, pH, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do afluente.

#	Tempo de operação [d]	C _{ST,A} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CT,A} [mg.L ⁻¹]	pH [u]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI/AP [u]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgHAc.L ⁻¹]
III	94	5681	4605	7,3	698,6	130,4	829,0	0,2	805,6	32,9
III	100	5197	5151	7,3	656,8	123,7	780,5	0,2	761,7	26,4
III	101	5248	5054	7,4	635,1	128,7	763,8	0,2	747,7	22,7
III	109	6100	4381	7,4	712,0	125,3	837,3	0,2	812,1	35,6
III	110	5314	5238	7,4	670,2	123,7	793,9	0,2	768,6	35,6
III	114	5416	4284	7,6	687,3	154,9	842,2	0,2	822,8	27,3
III	115	5024	3912	7,4	749,9	202,7	952,6	0,3	932,1	29,0
III	116	4029	3779	7,2	675,8	164,8	840,6	0,2	818,1	31,7
III	121	5370	4340	-	-	-	-	-	-	-
III	122	5620	5365	7,4	555,4	133,5	688,9	0,2	665,7	32,8
III	123	5620	4809	7,3	540,6	136,8	677,4	0,3	657,6	27,9
III	128	5304	4855	7,4	515,9	133,7	649,6	0,3	634,7	21,0
III	129	5452	4886	7,4	618,8	150,8	769,6	0,2	754,3	21,6
III	130	5585	4799	-	-	-	-	-	-	-
III	131	-	-	7,4	613,6	166,3	779,9	0,3	764,2	22,2
III	135	6023	5304	7,0	543,4	138,8	682,2	0,3	664,5	24,9
III	136	5238	5263	7,3	640,3	165,8	806,1	0,3	788,0	25,5
IV	137	5304	4417	-	-	-	-	-	-	-
IV	142	4590	4590	7,1	453,6	181,5	635,1	0,4	579,3	78,6
IV	143	5202	5029	7,3	680,5	143,1	823,5	0,2	793,6	42,1
IV	144	5350	4386	7,3	683,9	143,1	827,0	0,2	808,9	25,5
IV	145	-	-	7,8	814,8	157,0	971,8	0,2	943,9	39,3
IV	149	4804	4942	7,5	692,7	150,0	842,7	0,2	821,1	30,5
IV	150	5222	4814	7,4	687,4	148,3	835,7	0,2	810,2	36,0
IV	151	5141	4595	7,5	682,2	151,8	834,0	0,2	817,9	22,7
IV	152	4804	4610	7,4	532,1	139,6	671,7	0,3	655,2	23,3
IV	156	4641	4998	7,3	638,6	116,9	755,5	0,2	732,3	32,7
IV	157	4845	4182	7,4	687,4	139,6	827,0	0,2	745,2	115,2
IV	158	5243	4488	7,5	748,5	146,6	895,1	0,2	865,6	41,5
IV	159	6171	4743	7,2	912,5	92,5	1005,0	0,1	949,1	78,6
IV	163	4932	4488	7,4	656,0	106,4	762,5	0,2	736,5	36,6
IV	164	4345	4182	7,3	666,5	117,2	783,7	0,2	758,8	35,1
V	165	3779	3835	7,5	460,5	78,7	539,2	0,2	520,1	26,9
V	173	3947	3825	7,3	463,9	103,8	567,7	0,2	517,0	71,3
V	177	3468	3417	7,3	542,6	100,5	643,0	0,2	612,6	42,8
V	178	3519	3162	7,2	550,9	75,4	626,3	0,1	599,4	37,9
V	179	3672	3060	7,3	514,1	55,3	569,3	0,1	507,4	87,2
V	180	3162	3060	-	-	-	-	-	-	-
V	184	3738	3320	7,2	437,1	108,8	545,9	0,2	514,3	44,4
V	185	3774	3902	7,2	463,9	108,8	572,7	0,2	556,7	22,5
V	186	3774	3601	7,2	452,1	88,8	540,9	0,2	520,2	29,1
V	187	-	-	7,3	435,4	119,4	554,7	0,3	538,0	23,5
V	191	3366	3570	7,2	492,5	131,1	623,7	0,3	601,3	31,5
VI	194	5375	5136	-	-	-	-	-	-	-
VI	198	-	-	7,2	582,7	144,0	726,8	0,2	703,0	33,5
VI	199	5365	5156	7,3	586,1	147,4	733,5	0,3	710,8	31,9
VI	200	5100	5207	7,1	562,6	172,5	735,1	0,3	711,7	33,0
VI	201	5115	5080	7,0	462,2	112,2	574,4	0,2	551,7	31,9
VI	205	5615	5248	-	-	-	-	-	-	-
VI	207	5610	5044	-	-	-	-	-	-	-
VI	208	5421	5222	7,1	482,3	128,9	611,2	0,3	590,8	28,8
VI	212	5304	5304	7,2	671,5	82,1	753,5	0,1	727,2	37,2
VI	219	4605	5064	7,4	596,1	127,3	723,4	0,2	699,9	33,1
VI	220	5115	5080	7,4	602,8	113,9	716,7	0,2	696,1	29,0
VI	222	5131	5105	7,4	594,5	108,8	703,3	0,2	681,3	31,0

ANEXO II

Tabela AII-1: Características do efluente e desempenho do reator em todas condições: concentrações em DQO filtrada e total e substrato filtrado e total, eficiências de remoção filtradas e totais.

#	Tempo de operação [d]	C _{SF,E} [mgDQO.L ⁻¹]	ε _{SF} [%]	C _{ST,E} [mgDQO.L ⁻¹]	ε _{ST} [%]	C _{CF,E} [mg.L ⁻¹]	ε _{CF} [%]	C _{CT,E} [mg.L ⁻¹]	ε _{CT} [%]
Cp	2	0	0,0	2618	28,1	-	-	-	-
Cp	5	3500	3,9	3184	12,6	-	-	-	-
Cp	8	3135	13,9	3142	13,8	848	74,1	861	73,7
Cp	9	2912	20,1	3100	14,9	292	92,6	303	90,7
Cp	10	2779	23,7	2858	21,5	154	96,1	185	94,3
Cp	11	2969	18,5	2969	18,5	86	97,8	119	96,4
Cp	12	2701	25,9	2906	20,2	68	98,3	173	94,7
Cp	15	3134	14,0	3183	12,6	165	95,8	0	0,0
Cp	16	2819	22,6	2838	22,1	67	98,3	102	96,9
I	17	2951	20,5	3084	16,9	53	98,4	68	97,9
I	18	2938	20,8	3178	14,4	47	98,5	74	97,7
I	19	2915	21,5	2936	20,9	43	98,7	0	0,0
I	22	2587	30,3	2609	29,7	40	98,8	56	98,3
I	23	3015	18,8	2682	27,7	42	98,7	99	97,0
I	24	3021	18,6	3092	16,7	59	98,2	89	97,3
I	25	3033	18,3	3034	18,2	54	98,3	91	97,2
I	26	3040	18,1	3147	15,2	75	97,7	120	96,3
I	29	2940	20,8	3164	14,8	79	97,6	152	95,3
I	30	2944	20,7	3407	8,2	139	95,7	286	91,2
I	31	3067	17,4	3078	17,1	143	95,6	223	93,1
I	36	2938	20,8	3104	16,4	46	98,6	108	96,7
I	39	2848	23,3	3236	12,8	140	95,7	288	91,1
I	40	2963	20,1	2971	19,9	109	96,6	224	93,1
I	50	3003	19,1	3198	13,8	37	98,8	90	97,2
I	51	3064	17,4	3119	16,0	130	96,0	163	95,0
I	52	2819	24,0	2993	19,3	114	96,5	182	94,4
I	53	3265	12,0	3269	11,9	77	97,6	149	95,4
I	54	2819	24,0	3002	19,1	67	97,9	158	95,1
I	58	2939	20,8	3304	11,0	232	92,9	307	90,6
I	59	2921	21,3	3115	16,1	157	95,2	224	93,1
I	60	2928	21,1	3178	14,4	69	97,9	152	95,3
I	61	2918	21,4	3141	15,4	44	98,6	110	96,6
II	62	2860	21,9	3026	17,4	185	94,2	220	93,1
II	66	3027	17,4	3026	17,4	48	98,5	112	96,5
II	67	2938	19,8	3082	15,9	183	94,3	253	92,1
II	68	3125	14,7	3346	8,7	78	97,6	147	95,4
II	72	2888	21,2	3013	17,8	252	92,1	284	91,1
II	73	3273	10,7	3650	0,4	180	94,4	325	89,9
II	74	3101	15,4	3376	7,9	143	95,5	246	92,3
II	75	2860	21,9	3083	15,8	98	96,9	189	94,1
II	79	2925	20,2	3165	13,6	40	98,8	91	97,2
II	80	3128	14,6	3233	11,8	26	99,2	87	97,3
II	81	3235	11,7	3304	9,8	52	98,4	142	95,6
II	82	2947	19,6	3078	16,0	107	96,7	146	95,4
II	86	3065	0,0	0	0,0	263	91,8	0	0,0
II	87	2966	0,0	0	0,0	238	92,6	0	0,0
II	88	3005	18,0	3290	10,2	97	97,0	252	92,1
II	89	3050	16,7	3205	12,5	50	98,5	117	96,4
II	93	3083	15,8	3226	11,9	40	98,8	94	97,1

Tabela AII-1: Características do efluente e desempenho do reator em todas condições: concentrações em DQO filtrada e total e substrato filtrado e total, eficiências de remoção filtradas e totais.

#	Tempo de operação [d]	C _{SF,E} [mgDQO.L ⁻¹]	ε _{SF} [%]	C _{ST,E} [mgDQO.L ⁻¹]	ε _{ST} [%]	C _{CF,E} [mg.L ⁻¹]	ε _{CF} [%]	C _{CT,E} [mg.L ⁻¹]	ε _{CT} [%]
III	94	4195	23,3	4354	20,4	30	99,4	80	98,3
III	96	-	-	-	-	169	96,5	248	94,8
III	100	4363	20,3	4384	19,9	370	92,3	400	91,6
III	101	4244	22,4	4469	18,3	278	94,2	292	93,9
III	102	4529	17,2	4682	14,4	254	94,7	317	93,4
III	103	4967	9,2	5130	6,2	370	92,3	435	90,9
III	110	4475	18,2	4573	16,4	512	89,3	507	89,4
III	114	4433	19,0	4558	16,7	165	96,5	216	95,5
III	115	4148	24,2	4613	15,7	61	98,7	132	97,2
III	116	4016	26,6	4016	26,6	91	98,1	226	95,3
III	117	4461	18,5	4749	13,2	-	-	-	-
III	122	4480	18,1	4901	10,4	160	96,7	435	90,9
III	123	4429	19,1	4472	18,3	420	91,2	519	89,1
III	128	4480	18,1	4510	17,6	750	84,3	763	84,0
III	129	4535	17,1	4687	14,3	579	87,9	669	86,0
III	130	4622	15,5	4816	12,0	147	96,9	242	94,9
III	135	4776	12,7	4980	9,0	945	80,2	990	79,3
III	136	4514	17,5	4653	15,0	781	83,7	857	82,1
IV	137	4670	7,4	4971	1,4	828	82,0	1162	74,8
IV	142	4202	16,7	4510	10,6	396	91,4	418	90,9
IV	143	4048	19,7	4400	12,7	1067	76,8	1111	75,9
IV	144	4368	13,4	4773	5,3	836	81,8	1078	76,6
IV	149	3788	24,9	4061	19,5	504	89,1	582	87,4
IV	150	4004	20,6	4246	15,8	391	91,5	427	90,7
IV	151	3949	21,7	4045	19,8	245	94,7	352	92,4
IV	152	3753	25,6	4564	9,5	364	92,1	442	90,4
IV	156	3575	29,1	3608	28,4	671	85,4	745	83,8
IV	157	3762	25,4	3883	23,0	616	86,6	660	85,7
IV	158	3945	21,8	4169	17,3	458	90,1	550	88,1
IV	159	4180	17,1	4411	12,5	352	92,4	396	91,4
IV	163	3869	23,3	4082	19,0	451	90,2	484	89,5
IV	164	3929	22,1	3960	21,5	286	93,8	341	92,6
V	165	3032	16,3	3127	13,6	116	97,5	138	96,0
V	173	3010	16,9	3075	15,1	422	90,8	451	87,0
V	177	2827	21,9	2827	21,9	176	96,2	187	94,6
V	178	3102	14,3	3135	13,4	473	89,7	528	84,8
V	179	3201	11,6	3267	9,8	451	90,2	528	84,8
V	180	2464	31,9	2475	31,6	154	96,7	220	93,7
V	184	3467	4,2	3566	1,5	37	99,2	59	98,3
V	185	2764	23,6	2819	22,1	243	94,7	254	92,7
V	186	3267	9,8	3307	8,7	581	87,4	612	82,4
V	191	2838	21,6	2948	18,6	139	97,0	165	95,3
V	192	2926	19,2	2948	18,6	836	81,8	836	75,9
V	193	3058	15,5	3080	14,9	937	79,6	937	73,0
VI	194	4650	11,4	4786	9,2	250	94,6	308	94,0
VI	199	4563	13,1	4602	12,9	1038	77,4	959	81,4
VI	200	4480	14,7	4662	11,7	1031	77,6	1130	78,1
VI	201	4373	16,7	4519	14,5	1178	74,4	1282	75,1
VI	205	4550	13,4	4716	10,6	756	83,6	972	81,1
VI	207	4717	10,2	4773	9,5	422	90,8	425	91,8
VI	208	4525	13,8	4762	9,7	947	79,4	993	80,7
VI	212	4752	9,5	4928	6,4	1144	75,2	1188	76,9
VI	219	4204	19,9	4400	16,9	987	78,6	1100	78,6
VI	220	4557	13,2	4827	8,4	531	88,5	571	88,9
VI	222	4538	13,6	4697	11,0	1188	74,2	1192	76,8

ANEXO III

Tabela AIII-1: Características do efluente em todas condições:, pH, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do afluente.

#	Tempo de operação [d]	pH [u]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI/AP [u]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgHAc.L ⁻¹]
Cp	1	4,1	0,0	0,0	0,00	-	0,0	702,4
Cp	2	4,4	0,0	28,3	28,32	-	0,0	663,0
Cp	3	4,5	0,0	74,7	74,66	-	0,0	783,4
Cp	5	4,6	0,0	105,6	105,55	-	0,0	568,9
Cp	8	4,3	0,0	0,0	0,00	-	0,0	773,3
Cp	9	4,4	0,0	21,9	21,88	-	0,0	832,9
Cp	10	4,6	0,0	85,6	85,60	-	0,0	685,3
Cp	11	4,1	0,0	0,0	0,00	-	0,0	762,6
Cp	12	4,3	0,0	0,0	0,00	-	0,0	697,5
I	15	3,9	0,0	0,0	0,00	-	0,0	683,1
I	16	4,3	0,0	0,0	0,00	-	0,0	712,9
I	17	4,4	0,0	40,9	40,86	-	0,0	773,9
I	19	4,8	0,0	229,1	229,09	-	0,0	788,2
I	22	5,1	0,0	382,1	382,14	-	0,0	674,3
I	23	5,2	0,0	439,0	438,97	-	0,0	775,1
I	24	5,1	0,0	365,1	365,09	-	0,0	668,8
I	25	4,8	0,0	249,3	249,32	-	0,0	726,2
I	26	4,7	0,0	203,1	203,15	-	0,0	718,4
I	29	4,5	0,0	72,5	72,45	-	0,0	798,7
I	30	4,9	0,0	299,7	299,75	-	0,0	839,8
I	36	4,4	0,0	62,6	62,65	-	0,0	733,6
I	37	4,2	0,0	0,0	0,00	-	0,0	766,8
I	38	4,3	0,0	0,0	0,00	-	0,0	769,0
I	39	4,3	0,0	0,0	0,00	-	0,0	757,1
I	40	4,4	0,0	29,6	29,58	-	0,0	761,0
I	50	4,5	0,0	77,5	77,50	-	0,0	737,1
I	51	4,3	0,0	0,0	0,00	-	0,0	788,0
I	52	4,3	0,0	0,0	0,00	-	0,0	769,6
I	53	4,3	0,0	0,0	0,00	-	0,0	803,6
I	54	4,3	0,0	5,2	5,22	-	0,0	751,5
I	58	4,2	0,0	0,0	0,00	-	0,0	644,7
I	59	4,4	0,0	52,2	52,20	-	0,0	645,3
I	60	4,7	0,0	177,5	177,50	-	0,0	601,9
II	61	4,6	0,0	128,7	128,69	-	0,0	615,0
II	65	5,1	0,0	290,8	290,81	-	0,0	599,4
II	66	5,2	0,0	334,3	334,27	-	14,0	451,0
II	67	4,9	0,0	277,4	277,44	-	0,0	587,0
II	68	4,9	0,0	237,3	237,33	-	0,0	564,3
II	72	4,9	0,0	242,3	242,34	-	0,0	574,0
II	73	5,2	0,0	406,1	406,13	-	0,0	824,2
II	74	5,1	0,0	284,1	284,13	-	0,0	576,1
II	75	5,0	0,0	297,5	297,50	-	0,0	746,0
II	79	5,1	0,0	300,8	300,84	-	0,0	562,1
II	80	5,2	0,0	372,7	372,69	-	0,0	563,2
II	81	5,1	0,0	322,6	322,55	-	0,0	546,6
II	82	5,0	0,0	330,9	330,91	-	0,0	670,1
II	86	5,0	0,0	320,9	320,88	-	0,0	662,9
II	87	5,1	0,0	215,6	215,59	-	0,0	562,7
II	88	4,9	0,0	290,8	290,80	-	0,0	872,8
II	89	4,9	0,0	279,1	279,10	-	0,0	708,9

Tabela AIII-1: Características do efluente em todas condições:, pH, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais do afluente.

#	Tempo de operação [d]	pH [u]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI/AP [u]	AB [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgHAc.L ⁻¹]
III	93	5,1	0,0	342,6	342,61	-	0,0	654,6
III	94	5,1	0,0	357,7	357,66	-	0,0	527,1
III	100	5,0	0,0	386,1	386,08	-	0,0	852,9
III	101	5,0	0,0	417,8	417,83	-	0,0	955,4
III	109	4,9	0,0	372,7	372,71	-	0,0	872,9
III	110	5,0	0,0	379,4	379,39	-	0,0	973,8
III	114	5,0	0,0	420,3	420,28	-	0,0	951,8
III	115	5,0	0,0	402,2	402,15	-	0,0	902,6
III	116	4,8	0,0	267,0	267,00	-	0,0	781,3
III	122	4,9	0,0	331,3	331,28	-	0,0	817,9
III	123	4,8	0,0	323,0	323,04	-	0,0	959,4
III	128	4,9	0,0	419,9	419,94	-	0,0	1140,9
III	129	5,0	0,0	377,1	377,09	-	0,0	842,9
III	131	4,9	0,0	361,7	361,66	-	0,0	886,5
III	135	4,9	0,0	440,5	440,51	-	0,0	700,8
III	136	5,0	0,0	394,3	394,31	-	0,0	939,8
IV	142	5,3	0,0	485,0	485,04	-	0,0	721,0
IV	143	4,9	0,0	277,4	277,42	-	0,0	893,3
IV	144	5,2	0,0	507,7	507,72	-	0,0	831,8
IV	145	5,0	0,0	431,0	430,95	-	0,0	940,9
IV	149	5,1	0,0	434,4	434,44	-	0,0	801,3
IV	150	5,0	0,0	425,7	425,72	-	0,0	795,3
IV	151	5,0	0,0	418,7	418,74	-	0,0	805,8
IV	152	5,0	0,0	425,7	425,72	-	0,0	782,0
IV	156	5,0	0,0	368,1	368,14	-	0,0	811,9
IV	157	4,9	0,0	336,7	336,74	-	0,0	944,8
IV	158	5,0	0,0	376,9	376,87	-	0,0	987,4
IV	159	5,0	0,0	214,6	214,60	-	0,0	810,8
IV	163	5,0	0,0	375,1	375,12	-	0,0	806,9
IV	164	5,0	0,0	346,6	346,63	-	0,0	918,5
V	165	5,4	0,0	338,3	338,26	-	0,0	565,2
V	173	5,1	0,0	288,0	288,02	-	0,0	597,0
V	177	5,4	0,0	346,6	346,63	-	0,0	616,7
V	178	5,2	0,0	309,8	309,79	-	0,0	571,2
V	179	5,1	0,0	289,7	289,70	-	0,0	628,3
V	184	5,2	0,0	167,5	167,46	-	0,0	429,6
V	185	5,3	0,0	284,7	284,67	-	0,0	460,4
V	186	5,2	0,0	293,0	293,05	-	0,0	472,4
V	187	5,2	0,0	289,1	289,14	-	0,0	474,7
V	191	5,0	0,0	253,8	253,84	-	0,0	632,4
VI	198	5,2	0,0	371,8	371,75	-	0,0	596,8
VI	199	5,3	0,0	381,8	381,80	-	0,0	709,9
VI	200	5,2	0,0	353,3	353,33	-	0,0	576,4
VI	201	5,1	0,0	361,7	361,70	-	0,0	546,0
VI	208	5,1	0,0	351,7	351,66	-	0,0	659,6
VI	212	5,5	0,0	413,6	413,61	-	11,1	567,0
VI	219	5,3	0,0	440,4	440,41	-	0,0	635,5
VI	220	5,0	0,0	366,7	366,73	-	0,0	685,4
VI	222	5,0	0,0	351,7	351,66	-	0,0	868,0

ANEXO IV

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

#	Tempo	Pulsos	Volume corrigido	VH2	VCO2	VCH4
	[d]	[u]	[mL-CNTP]	[mL-CNTP]	[mL-CNTP]	[mL-CNTP]
Cp	8					
Cp	9	418,0	1134,2			
Cp	15	509,0	1381,2			
I	16	437,0	1185,8	1419,5	5678,4	16,8
I	24	458,0	1242,8	1487,7	5951,3	17,6
I	28	374,0	1014,8	1214,9	4859,8	14,4
I	30	404,0	1093,1	1308,6	5234,7	15,5
I	37	389,0	1073,4	1284,9	5140,1	15,2
I	39	425,0	1164,8	1394,4	5578,1	16,5
I	45	426,0	1167,6	1397,7	5591,2	16,6
I	51	423,0	1159,4	1387,9	5551,8	16,5
I	53	445,0	1219,7	1460,0	5840,6	17,3
II	61	353,0	967,5	1436,0	4352,8	16,2
II	72	424,0	1162,1	1724,8	5228,3	19,5
II	75	479,0	1312,8	1948,5	5906,5	22,0
II	79	286,0	783,9	1163,4	3526,7	13,1
II	81	293,0	803,1	1191,9	3613,0	13,5
II	86	326,0	893,5	1326,1	4019,9	15,0
II	88	304,0	833,2	1236,6	3748,6	14,0
III	93	605,0	1658,2	3206,0	9980,3	79,1
III	109	589,0	1614,3	3121,3	9716,3	77,0
III	114	660,0	1808,9	3497,5	10887,6	86,3
III	122	535,0	1466,3	2835,1	8825,5	70,0
III	128	511,0	1400,5	2707,9	8429,6	66,8
III	135	511,0	1400,5	2707,9	8429,6	66,8
III	136	791,0	2168,0	4191,7	13048,6	103,5
IV	142	336,0	920,9	1466,0	5882,1	19,2
IV	149	626,0	1715,7	2731,2	10958,8	35,9
IV	151	390,0	1068,9	1701,6	6827,4	22,3
IV	157	518,0	1419,7	2260,0	9068,2	29,7
IV	158	544,0	1491,0	2373,5	9523,3	31,2
V	172	418,0	1145,7	3141,9	10577,0	29,0
V	177	365,0	1000,4	2743,5	9235,9	25,3
V	183	243,0	666,0	1826,5	6148,8	16,8
V	186	407,0	1115,5	3059,2	10298,7	28,2
V	191	420,0	1151,1	3156,9	10627,6	29,1
V	192	409,0	1121,0	3074,2	10349,3	28,3
V	198	495,0	1356,7	3720,6	12525,4	34,3
VI	199	505,0	1384,1	2564,4	13996,6	48,2
VI	205	478,0	1310,1	2427,3	13248,3	45,6
VI	207	408,0	1118,2	2071,8	11308,2	39,0
VI	213	382,0	1047,0	1939,8	10587,6	36,5
VI	222	382,0	1047,0	1939,8	10587,6	36,5

ANEXO V

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

Tempo	C _{SF} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CF} [mgSAC.L ⁻¹]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	V _{biogás} [mL]
0,00	3285	1400	0	157	157	448	0
0,50	3289	1165	0	159	159	460	397
1,00	3202	964	0	144	144	665	661
1,50	3086	757	0	117	117	645	849
2,00	2989	625	0	100	100	611	997
2,50	2939	463	0	96	96	659	1109
3,00	2943	328	0	85	85	703	1176
3,70	2891	219	0	31	31	738	1221

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

Tempo	C _{SF} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CF} [mgSAC.L ⁻¹]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	V _{biogás} [mL]
0,00	3631	1492	32	403	435	441	0
0,50	3402	1119	0	403	403	483	315
1,00	3249	811	0	377	377	481	590
1,50	3144	652	0	365	365	574	809
2,00	3071	439	0	332	332	580	984
2,70	3015	250	0	325	325	602	1146

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

Tempo	C _{SF} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CF} [mgSAC.L ⁻¹]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	V _{biogás} [mL]
0,00	5406	2374	136	507	642	522	0
0,50	5133	2128	48	542	590	590	357
1,00	4916	1849	0	553	553	614	658
1,50	4921	1620	0	551	551	655	931
2,00	4887	1399	0	550	550	727	1179
2,50	4877	1212	0	526	526	680	1416
3,00	4658	1012	0	518	518	776	1632
3,70	4760	850	0	499	499	690	1876

Tabela AV-4: Valores de Perfis da condição IV.

Tempo	C _{SF} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CF} [mgSAC.L ⁻¹]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	V _{biogás} [mL]
0,00	4488	1877	129	467	596	487	0
0,50	4066	1407	65	497	562	525	323
1,00	3995	1184	0	539	539	698	608
1,50	4006	1043	0	505	505	725	879
2,00	3837	725	0	482	482	752	1125
2,70	3837	523	0	471	471	828	1400

Tabela AV-5: Valores de Perfis da condição V.

Tempo	C _{SF} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CF} [mgSAC.L ⁻¹]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	V _{biogás} [mL]
0,00	3412	2088	170	257	427	322	0
0,33	3386	1703	49	339	388	355	270
0,67	3109	1396	18	342	359	437	531
1,00	3044	1232	0	368	368	433	770
1,33	3015	1090	0	346	346	448	976
1,70	2992	887	0	364	364	481	1138

Tabela AV-6: Valores de Perfis da condição VI.

Tempo	C _{SF} [mgDQO.L ⁻¹]	C _{CF} [mgSAC.L ⁻¹]	AP [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AI [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	AVT [mgCaCO ₃ .L ⁻¹]	V _{biogás} [mL]
0,00	5169	3328	185	379	564	334	0
0,33	4883	2854	137	397	535	398	304
0,67	4874	2561	101	419	520	485	606
1,00	4798	2406	59	406	466	519	892
1,33	4721	2297	43	466	509	541	1144
1,70	4587	2256	4	484	488	557	1349