

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ**  
**CAMPUS DE CASCAVEL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO E FLUXO  
ASCENDENTE A PARTIR DE EFLUENTE DE FECULARIA**

**Douglas Guedes Batista Torres**

**CASCAVEL – Paraná – Brasil**

**2014**

**Douglas Guedes Batista Torres**

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO E FLUXO  
ASCENDENTE A PARTIR DE EFLUENTE DE FECULARIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Damasceno Gomes

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karina Querne de Carvalho

**CASCADEL - Paraná - Brasil  
Janeiro - 2014**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**Ficha catalográfica elaborada por Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362**

T644p Torres, Douglas Guedes Batista  
Produção de hidrogênio em reator anaeróbico de leito fixo e fluxo ascendente a partir de efluente de fecularia./ Douglas Guedes Batista Torres — Cascavel, PR: UNIOESTE, 2014.  
107 f. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Simone Damasceno Gomes  
Coorientadora: Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho  
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Agrícola,  
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.  
Bibliografia.

1. Manipueira 2. Ácidos voláteis. 3. Bambu. 4. Energia alternativa. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

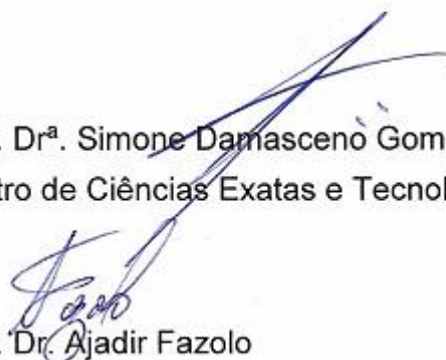
CDD 21. ed. 630

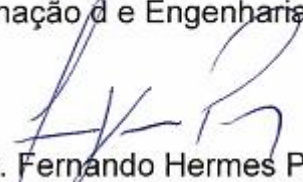
**DOUGLAS GUEDES BATISTA TORRES**


"Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente a partir de efluente de fecularia"


Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação "Stricto Sensu" em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, **aprovada** pela seguinte banca examinadora:

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Damasceno Gomes  
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Unioeste

  
Prof. Dr. Ajadir Fazolo  
Coordenação de Engenharia Ambiental, UTFPR

  
Prof. Dr. Fernando Hermes Passig  
Departamento Química e Biologia, UTFPR

  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Herminia Ferreira Tavares  
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Unioeste

  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Renata Machado Coelho  
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Unioeste

Cascavel, 20 de fevereiro 2014.

## **BIOGRAFIA**

Brasileiro, nascido em 18 de janeiro de 1982, formado em Engenharia Agrícola no ano de 2006, Engenharia de Segurança do Trabalho em 2010, obteve o título de Mestre em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná em 2009.

“Se você quer ser bem sucedido, precisa ter dedicação total, buscar seu último limite e dar o melhor de si mesmo.”

Ayrton Senna

1960-1994

## DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a Deus, aos meus pais, Antônio Valmir Beserra Torres e Márcia Maria Guedes Batista Torres, ao meu irmão Diogo Guedes Batista Torres Nakano, à Dangelia Maria Perufo e a toda minha família pelo apoio e motivação durante o período do Doutorado.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Dra. Simone Damasceno Gomes, pela orientação e amizade, durante toda a caminhada acadêmica;

À professora Dra. Karina Querne de Carvalho pela co-orientação e por todas as correções realizadas;

À professora Dra. Silvia Renata Machado Coelho, pelo auxílio na adaptação das metodologias de leitura de gases e ácidos;

Às companheiras de pesquisa Cristiane Lurdes Andreani e Shaiane Dal' Maso Lucas pela amizade, apoio, dedicação e determinação na execução do trabalho:

Ao Helder Lopes Vasconcelos e à Ana Maria Martins Alves Vasconcelos, pela amizade e colaboração nas traduções de resumos;

Aos colaboradores Leonardo Schultz, Henrique José Treviso, Jefferson Luiz Gonçalves Silva, Karine Natani Lupatini, Larissa Schmatz Mallmann, Denise Palma, Carla Limberger Lopes, Euro Kava Kailer e Edison Barbosa da Cunha pela ajuda nas atividades laboratoriais, coleta de efluentes na indústria e principalmente pela amizade;

A todo grupo de pesquisa em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (RHESA), pelo crescimento pessoal obtido durante o Doutorado e ao CNPQ pelo apoio financeiro.



## RESUMO

### PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO E FLUXO ASCENDENTE A PARTIR DE EFLUENTE DE FECULARIA

O hidrogênio é naturalmente formado em etapas intermediárias da digestão anaeróbia e é posteriormente consumido para geração de produtos como o metano e o ácido sulfídrico. Para possibilitar a separação do hidrogênio, em busca do aumento da eficiência energética dos gases gerados no reator, torna-se necessária a interrupção do consumo do hidrogênio pelas fases metanogênica e sulfetogênica do processo de digestão anaeróbia. Como o efluente do processamento da mandioca apresenta elevada concentração de açúcares, pode ocorrer o favorecimento do processo de digestão acidogênica, que proporciona melhores condições para a geração do gás hidrogênio e inibição das arqueias metanogênicas. Assim, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a produção de hidrogênio a partir da digestão anaeróbia de efluente do processo de fabricação de fécula de mandioca (manipueira), em reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente, utilizando hastes de bambu como meio suporte. Foram realizados 4 ensaios experimentais (R1, R2, R3 e R4) em reator de *plexiglass* com 3,0 L de volume útil, operados com vazão de 0,75 L.h<sup>-1</sup> e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 4 horas. Os ensaios foram inoculados com 10% do volume útil de lodo anaeróbio de um biodigestor instalado em uma fecularia, previamente aquecido a 95 °C por 15 minutos para eliminação de microrganismos produtores de metano. O ajuste do pH da manipueira foi realizado para 6,0 somente no ensaio R1. Nos ensaios R2, R3 e R4, sem alterações do pH, os valores variaram de 3,74 a 4,47. Os reatores apresentaram média de consumo de açúcares totais superiores a 80%, com remoções de DQO de 55,26; 15,27; 46,16 e 40,42% para R1, R2, R3 e R4, respectivamente. Foi observado que a redução das vazões de biogás proporcionou maior acúmulo de biomassa no reator. Os resultados dos valores de TDH foram obtidos pelo ensaio hidrodinâmico de 3,75, 1,08, 1,83 e 2,43 para R1, R2, R3 e R4, respectivamente. Foi possível verificar que o processo de geração de hidrogênio estava associado à via metabólica de geração de ácido butírico, uma vez que o aumento deste produto da acidogênese proporcionou elevação dos valores de hidrogênio. Observou-se também que os picos de concentrações de ácido láctico e propiônico no efluente ocorreram simultaneamente às reduções de produtividade e podem indicar o consumo de H<sub>2</sub>. A utilização da manipueira, sem correção de pH em R2, R3 e R4, resultou em menores produtividades de H<sub>2</sub>, possivelmente resultantes do favorecimento da solvetogênese, verificada pela elevação das produções de butanol e etanol, que coincidiram com a redução das vazões de hidrogênio. As maiores vazões molares de H<sub>2</sub> foram observadas em R1, com valor máximo de 10,6 mmolH<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup>. O ensaio R2 apresentou as maiores percentagens de hidrogênio no biogás (45,37%) e vazão máxima de 3,37 mmolH<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup>, em que foram observadas as maiores concentrações de cálcio nos lotes de manipueira, utilizados naquele período. Os reatores R3 e R4 apresentaram vazões máximas de 0,99 e 1,80 mmolH<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup>. Dessa forma, destaca-se a necessidade da correção dos valores de pH do efluente de fecularia e monitoramento dos álcoois e ácidos graxos voláteis gerados no processo.

**Palavras-chave:** Ácidos Voláteis, Bambu, Energia Alternativa, Manipueira.

## ABSTRACT

### HYDROGEN PRODUCTION IN ANAEROBIC REACTOR OF FIXED AND UPFLOW BED FROM CASSAVA INDUSTRY WASTEWATER

Hydrogen is naturally formed in intermediate stages of anaerobic digestion and is subsequently consumed to generate products such as methane and hydrogen sulphide. So, in order to increase the energetic efficiency of gases produced in the system, it was necessary to separate hydrogen. It is essential to interrupt hydrogen consumption by methanogenic and sulphidegenic phases of anaerobic digestion process. As the effluent from cassava processing presents high concentration of sugars, there may be some possibility to favor the acidogenic digestion process, which provides better conditions to produce hydrogen gas and inhibit methanogenic archaea. Thus, this trial aims at evaluating hydrogen production from anaerobic digestion of wastewater from the cassava manufacturing process in an upflow anaerobic reactor, where bamboo was used as support medium. Four experimental runs (R1, R2, R3 and R4) were carried out in a 3.0 L plexiglass reactor, operated at  $0.75 \text{ h}^{-1}$  flow rate and Hydraulic Detention Time (HDT) of 4 hours. The assays were inoculated with 10% of the effective volume of an anaerobic sludge digester installed on a cassava industry at  $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$  for 15 min to eliminate microorganisms that produce methane. The cassava pH adjustment was managed to 6.0, but only at the R1 run. In R2, R3 and R4 runs, without any pH change, the values ranged from 3.74 to 4.47. The reactors showed a consumption average from total sugar superior at 80%, whose COD removals were 55.26, 15.27, 46.16 and 40.42% for R1, R2, R3 and R4, respectively. It was also observed that biogas flow decreasing provided greater biomass accumulation in the reactor. Thus, the results of HDT values were obtained by hydrodynamic essay of 3.75, 1.08, 1.83 and 2.43 for R1, R2 R3 and R4, respectively. It can also be observed that the process of hydrogen generation was associated with the metabolic route to generate butyric acid, since the increase of this product from acidogenesis resulted in higher amounts of hydrogen. It was also pointed out that the peak incidences of lactic and propionic acid concentrations in the effluent occurred simultaneously to the decreased production, which could indicate  $\text{H}_2$  consumption. The use of cassava without pH correction in R2, R3 and R4 resulted in lower productions of  $\text{H}_2$  maybe as a result of solventogenesis possibility that was recorded by the increase in butanol and ethanol production, which matched to the hydrogen flow reduction. The highest molar flow rates of  $\text{H}_2$  were observed in R1, with maximum value of  $10.6 \text{ mmolH}_2 \cdot \text{h}^{-1}$ . R2 essay showed the highest percentages of hydrogen in biogas (45.37%) and maximum flow of  $3.37 \text{ mmolH}_2 \cdot \text{h}^{-1}$ , whose highest concentrations of calcium in cassava lots were used in that period. However, R3 and R4 reactors showed the highest flows ( $0.99$  and  $1.80 \text{ mmolH}_2 \cdot \text{h}^{-1}$ ). Thus, it should be highlighted the importance of correcting pH of cassava industry wastewater and monitoring alcohols and volatile fatty acids generated during this process.

**Keywords:** Alternative Energy, Bamboo, Cassava, Volatile Fatty Acids.

## SUMÁRIO

|   |             |
|---|-------------|
| <b>LISTA DE TABELAS .....</b>   | <b>ix</b>   |
| <b>LISTA DE FIGURAS .....</b>   | <b>x</b>    |
| <b>LISTA DE QUADROS .....</b>   | <b>xii</b>  |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>  | <b>xiii</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>1</b>    |
| <b>2 OBJETIVOS.....</b>   | <b>2</b>    |
| 2.1 Objetivo geral.....   | 2           |
| 2.2 Objetivos específicos.....  | 2           |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                      | <b>3</b>    |
| 3.1 Água residuária do processamento a partir da mandioca .....           | 3           |
| 3.2 Produção de hidrogênio .....  | 3           |
| 3.2.1 Perspectivas econômicas para a produção de hidrogênio .....         | 5           |
| 3.2.2 Produção anaeróbia de hidrogênio .....                              | 7           |
| 3.3 Vias metabólicas envolvidas na produção anaeróbia do hidrogênio ..... | 9           |
| 3.4 Fatores que afetam a produção de hidrogênio.....                      | 14          |
| 3.4.1 pH.....   | 14          |
| 3.4.2 Temperatura.....  | 15          |
| 3.4.3 Tempo de detenção hidráulica .....                                  | 16          |
| <b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>  | <b>18</b>   |
| 4.1 Local do experimento e caracterização da água residuária .....        | 18          |
| 4.2 Reator.....   | 18          |
| 4.3 Condução do experimento.....  | 22          |
| 4.3.1 Ensaio em reator anaeróbio .....                                    | 22          |
| 4.3.2 Ensaio hidrodinâmico.....   | 23          |
| 4.4 Métodos analíticos .....  | 25          |
| 4.5 Avaliação estatística .....   | 26          |
| 4.6 Procedimento de cálculo da vazão molar e da produtividade.....        | 27          |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                     | <b>28</b>   |
| 5.1 Caracterizações.....  | 28          |
| 5.1.1 Inóculo e manipueira.....   | 28          |
| 5.1.2 Resultados dos ensaios hidrodinâmicos .....                         | 30          |
| 5.2 Vazão molar e produtividade do gás hidrogênio .....                   | 35          |
| 5.2.1 Vazão molar .....   | 35          |
| 5.2.2 Produtividade em função do consumo de açúcares totais .....         | 39          |
| 5.3 Composição do biogás .....  | 42          |
| 5.4 pH efluente e geração de ácidos .....                                 | 47          |
| 5.4.1 pH.....   | 47          |
| 5.4.2 Produção de ácidos voláteis.....                                    | 48          |
| 5.5 Produção de álcoois .....   | 59          |
| 5.6 Sólidos suspensos totais e voláteis e vazão de biogás .....           | 65          |
| 5.7 Remoção de açúcares totais e DQO.....                                 | 69          |
| 5.8 Escalonamento multidimensional não métrico (NMDS).....                | 72          |
| <b>6 CONCLUSÕES .....</b>   | <b>76</b>   |
| <b>7 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>                                       | <b>77</b>   |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>8</b> | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                   | <b>78</b> |
|          | <b>ANEXOS.....</b>                        | <b>89</b> |
|          | <b>ANEXO A – MONITORAMENTO DO pH.....</b> | <b>90</b> |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1</b> - Comparativo entre nitrogenase e hidrogenase .....   | 4  |
| <b>Tabela 2</b> - Condições experimentais utilizadas.....   | 23 |
| <b>Tabela 3</b> - Caracterização dos lotes de manipueira, utilizados no experimento.....  | 28 |
| <b>Tabela 4</b> - Composição da manipueira, em relação NTK, P, Ca e Fe.....   | 29 |
| <b>Tabela 5</b> - Concentração de sólidos suspensos voláteis iniciais e finais no reator e coeficientes de correlação do ajuste aos modelos teóricos de pequena dispersão, grande dispersão, tanques em série ..... | 30 |
| <b>Tabela 6</b> - Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos dispersão de pequena intensidade, dispersão de grande intensidade e tanques de mistura completa em série .....                 | 32 |
| <b>Tabela 7</b> - Estatística descritiva das vazões molares de hidrogênio ( $\text{mmolH}_2\cdot\text{h}^{-1}$ ) .....  | 35 |
| <b>Tabela 8</b> - Produtividade de hidrogênio em função do consumo de açúcares totais ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) .....   | 39 |
| <b>Tabela 9</b> - Composição do biogás produzido por R1 (%) .....   | 43 |
| <b>Tabela 10</b> - Composição do biogás produzido por R2 (%) .....  | 44 |
| <b>Tabela 11</b> - Composição do biogás produzido por R3 (%) .....  | 45 |
| <b>Tabela 12</b> - Composição do biogás produzido por R4 (%) .....  | 46 |
| <b>Tabela 13</b> - Valores de pH nas amostras do efluente dos ensaios .....   | 47 |
| <b>Tabela 14</b> - Concentração de ácidos voláteis ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) no efluente do ensaio R1 .....   | 49 |
| <b>Tabela 15</b> - Concentração de ácidos voláteis ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) no efluente do ensaio R2 .....   | 51 |
| <b>Tabela 16</b> - Concentração de ácidos voláteis ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) no efluente do ensaio R3 .....   | 53 |
| <b>Tabela 17</b> - Concentração de ácidos voláteis ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) no efluente do ensaio R4 .....   | 55 |
| <b>Tabela 18</b> - Concentração efluente dos álcoois ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) para o ensaio R1 .....   | 59 |
| <b>Tabela 19</b> - Concentração efluente dos álcoois ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) para o ensaio R2.....  | 60 |
| <b>Tabela 20</b> - Concentração efluente dos álcoois ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) para o ensaio R3.....  | 61 |
| <b>Tabela 21</b> - Concentração efluente dos álcoois ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) para o ensaio R4.....  | 62 |
| <b>Tabela 22</b> - Remoção de Açúcares Totais (%) .....   | 70 |
| <b>Tabela 23</b> - Remoção de DQO (%) .....   | 70 |
| <b>Tabela 24</b> - Resultados do Teste de Monte Carlo .....   | 72 |
| <b>Tabela 25</b> - Metais presentes no afluente dos ensaios R1, R2, R3 e R4.....  | 74 |

## LISTA DE FIGURAS

|                    |  |    |
|--------------------|--|----|
| <b>Figura 1 -</b>  | Desenho esquemático do processo de digestão anaeróbia.....   | 7  |
| <b>Figura 2 -</b>  | Vias metabólicas da produção de hidrogênio para conversão da glicose em acetato. ....  | 10 |
| <b>Figura 3 -</b>  | Via metabólica máxima teórica de hidrogênio para conversão da glicose em butirato. ....  | 11 |
| <b>Figura 4 -</b>  | Via metabólica de produção de etanol a partir da degradação da glicose. ....   | 12 |
| <b>Figura 5 -</b>  | Via metabólica de produção de butanol.....   | 12 |
| <b>Figura 6 -</b>  | Via metabólica de produção de ácido láctico.....   | 13 |
| <b>Figura 7 -</b>  | Via metabólica de produção de ácido propiônico.....  | 13 |
| <b>Figura 8 -</b>  | Reator anaeróbio: a) dimensões do reator em milímetros; b) reator, c) desenho esquemático do reator e do sistema de medida de gases..... | 19 |
| <b>Figura 9 -</b>  | (a) Hastes de bambu utilizadas no experimento, (b) meio suporte alocado dentro do reator.....  | 20 |
| <b>Figura 10 -</b> | Inóculo coletado no reator anaeróbio instalado em indústria de fécula de mandioca.....   | 22 |
| <b>Figura 11 -</b> | Concentração do traçador em função do tempo. ....  | 30 |
| <b>Figura 12 -</b> | Ajuste dos modelos hidrodinâmicos (a) R1, (b) R2, (c) R3, (d) R4 (e) Sem Biomassa. ....  | 31 |
| <b>Figura 13 -</b> | Acúmulo de sólidos nos ensaios (a) R1, (b) R2, (c) R3, e (d) R4.....   | 32 |
| <b>Figura 14 -</b> | Sedimentação de sólidos nos ensaios (a) condição inicial, (b) R1, (c) R2, (d) R3 e (e) R4. ....  | 33 |
| <b>Figura 15 -</b> | Biomassa aderida no meio suporte. ....   | 34 |
| <b>Figura 16 -</b> | Vazão molar ( $\text{mmolH}_2\cdot\text{h}^{-1}$ ) e percentagem de hidrogênio nos ensaios (a) R1, (b) R2, (c) R3, (d) R4. ....          | 36 |
| <b>Figura 17 -</b> | Produtividade de hidrogênio em função do consumo de açúcares totais.....   | 38 |
| <b>Figura 18 -</b> | Produtividade de hidrogênio em função do consumo de açúcares totais.....   | 39 |
| <b>Figura 19 -</b> | Composição do biogás em termos de porcentagem de $\text{CO}_2$ e $\text{H}_2$ em R1. ....  | 42 |
| <b>Figura 20 -</b> | Composição do biogás em termos de porcentagem de $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2$ e $\text{CH}_4$ no ensaio R2.....                          | 43 |
| <b>Figura 21 -</b> | Composição do biogás em termos de porcentagem de $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2$ e $\text{CH}_4$ no reator R3. ....                         | 44 |
| <b>Figura 22 -</b> | Composição do biogás em termos de porcentagem de $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2$ e $\text{CH}_4$ no reator R4. ....                         | 45 |
| <b>Figura 23 -</b> | Concentrações de ácidos voláteis no efluente de R1. ....   | 49 |
| <b>Figura 24 -</b> | Relação entre os Ácidos Butírico e Acético no efluente do R1. ....   | 51 |
| <b>Figura 25 -</b> | Concentrações de ácidos voláteis no efluente de R2. ....   | 52 |
| <b>Figura 26 -</b> | Relação entre os Ácidos Butírico e Acético no efluente de R2. ....   | 53 |
| <b>Figura 27 -</b> | Concentrações de ácidos graxos voláteis no ensaio R3.....  | 54 |
| <b>Figura 28 -</b> | Relação entre os Ácidos Butírico e Acético no efluente de R3. ....   | 55 |
| <b>Figura 29 -</b> | Concentrações de ácidos em graxos voláteis no ensaio R4. ....  | 56 |
| <b>Figura 30 -</b> | Relação entre os Ácidos Butírico e Acético no efluente de R4. ....   | 57 |
| <b>Figura 31 -</b> | Concentrações de Etanol e Butanol no efluente de R1.....   | 59 |
| <b>Figura 32 -</b> | Produções de Etanol e Butanol em R2.....   | 60 |
| <b>Figura 33 -</b> | Razão entre Butanol e ácido Butírico do ensaio R2.....   | 61 |
| <b>Figura 34 -</b> | Produções de Etanol e Butanol em R3.....   | 62 |
| <b>Figura 35 -</b> | Razão entre Butanol e ácido Butírico do ensaio R3.....   | 62 |
| <b>Figura 36 -</b> | Produções de Etanol e Butanol em R4.....   | 63 |
| <b>Figura 37 -</b> | Razão entre Butanol e ácido Butírico do ensaio R4.....   | 64 |
| <b>Figura 38 -</b> | Concentração de sólidos no efluente e vazão molar de biogás em R1.....   | 66 |
| <b>Figura 39 -</b> | Concentração efluente de sólidos e vazão molar de biogás em R2.....  | 66 |
| <b>Figura 40 -</b> | Concentração efluente de sólidos e vazão molar de biogás em R3.....  | 67 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 41</b> - Concentração efluente de sólidos e vazão molar de biogás em R4..... | 68 |
| <b>Figura 42</b> - Estresse e instabilidade do NMDS. ....                              | 72 |
| <b>Figura 43</b> - Resultados da comparação dos ensaios a partir do NMDS. ....         | 73 |
| <b>Figura 44</b> - Resultados da comparação dos ensaios a partir do NMDS. ....         | 73 |
| <b>Figura 45</b> - Fatores de influência NMDS.....                                     | 74 |

## LISTA DE QUADROS

|   |    |
|---|----|
| <b>Quadro 1</b> - Modelos de distribuição do tempo de detenção hidráulica ( $E\theta$ ) em função do tempo adimensional ( $\theta$ )..... | 24 |
| <b>Quadro 2</b> - Parâmetros de determinação dos modelos teóricos ( $\theta$ ). .....   | 25 |



## LISTA DE ABREVIATURAS

|                  |   |
|------------------|---|
| <b>DQO</b>       | - Demanda química de oxigênio, [M].[L <sup>-1</sup> ] |
| <b>ST</b>        | - Sólidos totais, [M].[L <sup>-1</sup> ]              |
| <b>SSF</b>       | - Sólidos suspensos fixos, [M].[L <sup>-1</sup> ]     |
| <b>SSV</b>       | - Sólidos suspensos voláteis, [M].[L <sup>-1</sup> ]  |
| <b>TDH</b>       | - Tempo de detenção hidráulica, [T]                   |
| <b>AV</b>        | - Ácidos voláteis [M].[L <sup>-1</sup> ]              |
| <b>AB/AC</b>     | - Razão entre ácido butírico e ácido acético          |
| <b>BU/AB</b>     | - Razão entre butanol e ácido butírico                |
| <b>NMDS</b>      | - Escalonamento multidimensional não métrico          |
| <b>Coef. Var</b> | - Coeficiente de variação                             |
| <b>Q1</b>        | - 1° Quartil  |
| <b>Q3</b>        | - 3° Quartil  |

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de hidrogênio tem recebido atenção no meio científico ao longo dos últimos 30 anos, em função do aumento da necessidade de utilização de energias renováveis. O combustível é considerado uma promissora fonte de energia limpa, com aproximadamente  $142 \text{ kJ.g}^{-1}$  de hidrogênio ( $248 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), e pode ser produzido pela hidrólise da molécula da água em eletrolizadores, craqueamento de hidrocarbonetos e processos biológicos (VAN GINKEL *et al.*, 2001; DAS e VIZEROGLU, 2008; CAI LIU e WEI, 2004).

De acordo com Das e Vizeroglu (2008), a produção biológica do hidrogênio, ao contrário dos processos industriais (químico ou eletrolítico), pode ser catabolizada por microrganismos em solução aquosa e condições ambientais de temperatura e pressão. Dessa forma, resulta na possibilidade de descentralização da geração do gás, pois favorece a produção do hidrogênio nos locais de geração de resíduo ou biomassa.

É necessário que a matéria prima tenha baixo custo e que seja gerada em grandes quantidades para que a produção biológica do gás hidrogênio torne-se economicamente viável. Isso pode ser obtido a partir da utilização de resíduos agroindustriais, posto que tais resíduos agregam valor aos efluentes produzidos. O hidrogênio é normalmente gerado a partir da etapa de hidrólise da digestão anaeróbia, logo, os efluentes da indústria alimentícia são considerados como boas opções por apresentarem elevadas concentrações de carboidratos (O-THONG *et al.* 2011; KAPADAN e KARGI, 2006).

Neste contexto, o efluente do processamento da mandioca para produção de fécula deve ser destacado, devido ao fato de ser gerado na proporção de aproximadamente 4 L para cada 1 kg matéria prima processada. E apresenta carboidratos em sua composição, os quais, ao serem degradados em um reator acidogênico, possibilitam a produção do gás hidrogênio (WANG *et al.* 2013; CHENG *et al.* 2011; LIN, CHANG e HUNG 2008).

De acordo com, Thanwised, Wirojanagud e Reungsang (2012), embora existam alguns estudos com produção de hidrogênio a partir de água residuária de processamento de mandioca, ainda faltam pesquisas que avaliem um processo de produção contínua.

Desta forma, considerando que a produção de fécula do Estado do Paraná representa 70% da produção brasileira e gera anualmente 1,87 milhões de  $\text{m}^3$  de manipueira, a região apresenta um cenário adequado quanto à investigação do potencial de geração de hidrogênio, conforme sugerido por O-Thong *et al.*, 2011; Kapadan e Kargi, 2006. Assim, a execução do experimento buscou avaliar a utilização de um sistema contínuo de geração de hidrogênio, com a utilização de meio suporte de bambu, a fim de avaliar o efeito da alteração do pH e da oscilação de carga na produção anaeróbia de hidrogênio.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar a produção de hidrogênio a partir da digestão anaeróbia do efluente de fecularia, em um reator anaeróbio acidogênico de fluxo ascendente com bambu como meio suporte.

### **2.2 Objetivos específicos**

Para cumprimento do objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Verificar o efeito da utilização da manipueira na produção de hidrogênio sem correção do pH;
- Determinar a vazão molar e a concentração do gás hidrogênio a partir do uso de efluente de fecularia como substrato;
- Avaliar a influência dos ácidos gerados na digestão anaeróbia na produção do hidrogênio.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Água residuária do processamento a partir da mandioca

No ano de 2009, o Brasil alcançou a terceira posição no ranking mundial de produção de mandioca com aproximadamente 24,4 milhões de toneladas. Ficando atrás apenas da Nigéria e da Tailândia, as quais obtiveram produções próximas a 36 e 30 milhões de toneladas, respectivamente. Dessa forma, a produção brasileira no ano de 2009 foi referente a 73,62% e 10,43% das produções do continente americano e mundial, respectivamente (FAO, 2011).

Nas safras brasileiras de 2010, 2011, 2012 e 2013, foram produzidas 24,3, 26,1, 23,6 e 22,9 milhões de toneladas de raízes. Dessa produção, 24,3% foram obtidos na região Sul do Brasil e o Estado do Paraná foi responsável por 14,77% de toda produção nacional, sendo superado apenas pelo Estado do Pará com 20,1% (IBGE, 2014).

Em 2013, foram obtidas aproximadamente 466,66 mil toneladas de fécula processada em 69 fecularias instaladas no Brasil. A produção foi dividida entre os Estados do Paraná, Mato Grosso do Sul e São Paulo com proporções de 70,1%, 20,3% e 8,7%, respectivamente. Desta produção, 16,6% são obtidos pelas fecularias localizadas na região Oeste do Paraná (CEPEA, 2014).

O processo de extração do amido da mandioca para produção da fécula consiste das etapas de lavagem, desintegração para liberação dos grânulos de amido, separação de fibras e material solúvel e secagem proporciona o desenvolvimento de bactérias fermentativas e gera efluente com elevada concentração de carboidratos (LEONEL 2001; PINTO e CABELLO, 2007). De acordo com Leão e Babel (2012) e O-Thong *et al.* (2011), o processamento de um quilograma de raízes resulta na geração aproximada de 0,2 kg de fécula, 0,4 a 0,9 kg de bagaço e de 5 a 7 L de manipueira.

O efluente gerado apresenta condições propícias para geração de hidrogênio de acordo com Kapadan e Kargi (2006), Sreethawong *et al.* (2010), Argum e Kargi (2010), devido à presença de elevadas concentrações de amido que podem facilmente produzir carboidratos e proporcionar a geração de gás hidrogênio. Nessa fase, o amido é degradado em glicose e maltose pela ação de ácidos ou enzimas, seguidos da conversão em ácidos orgânicos.

#### 3.2 Produção de hidrogênio

A geração do hidrogênio pode ser realizada através dos processos biológicos de biofotólise, foto-fermentação e digestão anaeróbia, com a produtividade diretamente relacionada à atividade de nitrogenases e hidrogenases presentes nos sistemas, pelas

reações das enzimas nitrogenase, Fe-hidrogenase ou Ni-Fe hidrogenase, conforme Tabela 1.

**Tabela 1** - Comparativo entre nitrogenase e hidrogenase

|                       | <b>Nitrogenase</b>                              | <b>Hidrogenase</b>                             |
|-----------------------|---|--|
| Substrato             | ATP, H <sup>+</sup> ou N <sub>2</sub> , elétron | H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub>                |
| Produto               | N <sub>2</sub> ou NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> , ATP, elétron |
| Componentes Metálicos | Mo, Fe  | Ni, Fe, S                                      |
| pH ótimo              | 7,1 – 7,3                                       | 6,5 – 7,5                                      |

Fonte: adaptado de Ni *et al.* (2006).

Durante a biofotólise, os microrganismos utilizam a energia solar para quebrar a molécula da água em dois fotossistemas. Nesse processo, dois fótons da hidrólise da água podem promover a redução do CO<sub>2</sub> no primeiro fotossistema, ou a formação do hidrogênio, a partir da presença de enzimas de hidrogenase no segundo fotossistema. Apesar da abundância de substrato (água), a geração do hidrogênio apresenta como desvantagens baixa conversão da energia solar e elevada sensibilidade das enzimas de hidrogenase à concentração de oxigênio no meio. No entanto, é recomendada concentração inferior a 0,1% para não inviabilizar o processo (HALLEBECK e GHOSH, 2009; NI *et al.*, 2006).

O processo de foto-fermentação também é realizado a partir de microrganismos fotossintéticos, que têm capacidade de utilizar energia solar associada à nitrogenase e produzir energia a partir de ácidos orgânicos e biomassa. No entanto, esse processo é sensível à presença de oxigênio (HALLEBECK e GHOSH (2009). Esse processo apresenta como principal desvantagem a alta demanda energética e resulta em baixa conversão da energia solar. Dessa forma, torna-se necessária a utilização de foto-bioreatores anaeróbios, com os quais há demanda por grandes áreas e o resultado é o aumento de custo para implantação do sistema (DAS e VEZIRUGLU, 2008; NI *et al.*, 2006).

Dentre as tecnologias biológicas de geração, a digestão anaeróbia apresenta como vantagem a possibilidade de geração do gás em reatores anaeróbios acidogênicos e a produção de ácidos voláteis e álcoois. Tanto os reatores direcionados à biofotólise quanto àqueles referentes à foto-fermentação necessitam de sistemas de reatores que permitam a entrada de luz, sem provocar inibição dos processos pela presença de excesso de oxigênio (CHEN; SUNG; CHEN, 2008; HALLEBECK e GHOSH, 2009; SINHA e PANDEY, 2011).

O processo industrial da reforma do metano pode ser utilizado para produção do hidrogênio. Esse processo é baseado na liberação do H<sub>2</sub> a partir da reação do metano com em elevadas concentrações de vapor de água, dióxido de carbono ou oxigênio conforme descrito nas Equações 1, 2 e 3, respectivamente. A reforma do metano com vapor é o sistema mais utilizado industrialmente e apresenta eficiência superior a 80%, porém, consome cerca de 10 a 12 ton. de vapor para cada tonelada de hidrogênio produzido. Esse processo apresenta elevado custo de produção devido à necessidade de submeter a

mistura de metano e vapor a temperaturas superiores a 800 °C, resultando na emissão de 0,35 a 0,42 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> para cada 1 m<sup>3</sup> de hidrogênio gerado (RAMOS *et al.*, 2011).



De acordo com Stojic'c *et al.* (2003), a utilização do processo de eletrólise é apresentada como uma possível fonte de geração do gás hidrogênio. No entanto, esses autores relatam a necessidade de aproximadamente 5 kWh.m<sup>-3</sup> de hidrogênio gerado, com elevados custos. Além disso, como a energia elétrica é uma fonte secundária, com eficiência de 30 a 40% em relação à fonte primária (combustíveis fósseis, energia nuclear, energia hidráulica), resulta em eficiência global de produção do hidrogênio inferior a 40%.

Van Ginkel *et al.* (2001) mencionaram que a utilização do gás hidrogênio para produção de energia elétrica apresenta vantagens em relação à utilização dos combustíveis fósseis, sendo gerado apenas vapor de água a partir do processo de combustão. A queima do gás em motores pode atingir eficiência 50% superior à utilização da gasolina e apresenta até 2,75 vezes mais energia do que os hidrocarbonetos. Além disso, o gás hidrogênio pode ser utilizado como reagente para produção de compostos de baixo peso molecular e compostos saturados, para o processo de *cracking* de hidrocarbonetos, para remoção de compostos de nitrogênio, enxofre e quantidades de oxigênio-traço, que previnem a oxidação e corrosão e servem como combustível (DAS; VEZIROGLU, 2001).

### 3.2.1 Perspectivas econômicas para a produção de hidrogênio

Os resíduos agroindustriais apresentam elevada biodegradabilidade, são gerados em grandes quantidades e como podem ter produção de baixo custo, são considerados promissores para produção biológica do hidrogênio. Dessa forma, Guo *et al.* (2011) mencionam que o bio-hidrogênio pode ser produzido para consumo *in situ* em propriedades agrícolas e agroindústrias, concomitantemente, com a geração de metano.

Ljunggren e Zacchi (2010) observaram que os custos para produção do H<sub>2</sub> a partir de efluente de batata hidrolisado podem ser elevados devido à necessidade de suplementação de nutrientes. Os autores verificaram ainda que os efluentes com maiores concentrações de açúcares resultaram em custos de produção menores.

Segundo Eroglu *et al.* (2006), o hidrogênio produzido pelos processos biológicos deve tornar-se uma fonte de energia sustentável e renovável. Portanto, uma das maneiras para que se superem as restrições da produção biológica de hidrogênio é a associação com

os processos de tratamento de resíduos, que permitem minimizar os custos de geração do H<sub>2</sub>.

Kapadan e Kargi (2006) mencionam que a demanda para a produção de hidrogênio tem aumentado. No entanto, a produção do gás a partir dos processos convencionais apresenta custo elevado devido à maior exigência energética. Assim, a produção biológica de hidrogênio pode apresentar vantagens econômicas em relação aos processos químicos e o gás pode ser obtido a partir de biofotólise da água, foto-fermentação e biodigestão de materiais orgânicos, geralmente ricos em carboidratos.

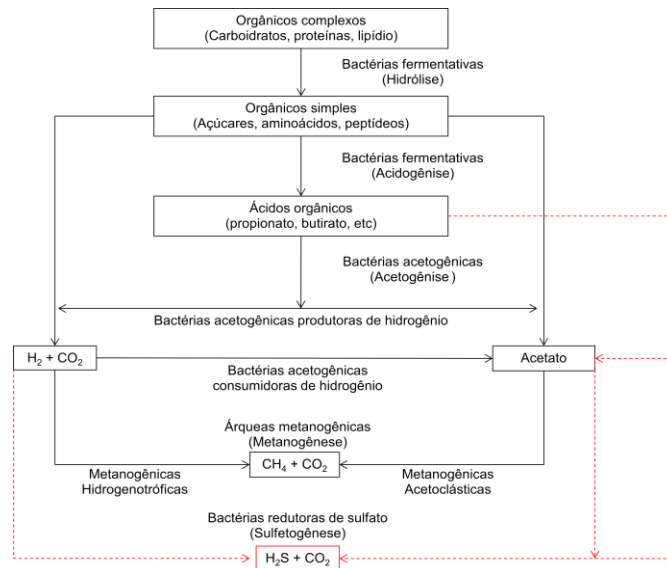
A comparação dos custos de produção do gás hidrogênio proveniente da reforma do metano, da gaseificação da matéria orgânica e da eletrólise a partir de duas fontes de geração de eletricidade (usinas hidroelétrica e nuclear) permitiu que Lemus e Duarte (2010) relatassem os custos médios de geração de 6,90, 39,9; 55 e 38 U\$/GJ, respectivamente. Os autores projetam perspectiva futura de redução dos custos de geração do hidrogênio a partir dos biocombustíveis e eletrólise, os quais podem ser iguais aos valores referentes ao processo de reforma do metano até o ano de 2030.

A partir de um estudo econômico para implantação de sistemas de geração de energia elétrica com plantas geradoras de hidrogênio, Houghton e Cruden (2011) destacaram a ocorrência da elevação dos preços dos combustíveis fósseis e a redução dos custos de produção de hidrogênio, com perspectiva de viabilidade econômica entre 2015 e 2030 na Escócia. Essa tendência de investimentos em produção de energia a partir do hidrogênio também é relatada por Lee, Lee e Chiu (2011), que compararam as perspectivas de crescimento do mercado de energia a partir do hidrogênio até 2040 para os EUA e para China. Esses autores relataram que, apesar das diferenças econômicas entre os dois países, ambos apresentam tendências de investimento da ordem de aproximadamente U\$ 83 e U\$ 67 bilhões, respectivamente, com perspectivas econômicas de obtenção de U\$ 9,30 e 8,96 para cada dólar investido até o ano de 2040.

Como os cenários econômicos para produção de hidrogênio não contemplam o processo biológico, conforme Lee, Lee e Chiu (2011), Lemus e Duarte (2010) e Houghton e Cruden (2011), há o aumento da necessidade de realizações de pesquisas que tenham como objetivo determinar o potencial de geração de hidrogênio a partir de resíduos, conforme Eroglu *et al.* (2006) e Kapadan e Kargi (2006), os quais sugerem que a utilização de águas residuárias como matéria-prima para produção do gás hidrogênio possa reduzir os custos de geração do gás.

### 3.2.2 Produção anaeróbia de hidrogênio

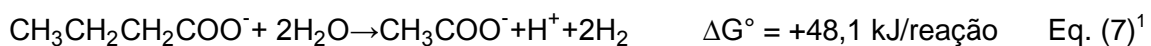
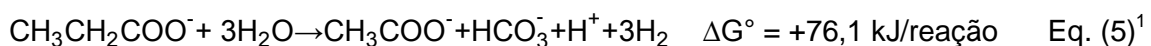
Durante o processo da digestão anaeróbia, o hidrogênio é gerado nas etapas de acidogênese e acetogênese e o gás é, posteriormente, consumido pelos microrganismos redutores de sulfato e pelas arqueias metanogênicas. As vias metabólicas da digestão anaeróbia são apresentadas na Figura 1.



**Figura 1** - Desenho esquemático do processo de digestão anaeróbia.

Fonte: adaptado de CHERNICHARO (2007).

De acordo com Aquino e Chernicharo (2005), além de ser termodinamicamente desfavorável, a etapa acetogênica pode ser inibida a partir da presença de acetato e hidrogênio dissolvido no meio, resultando em acúmulo de ácidos voláteis no sistema de tratamento. Os autores observaram que, em condição de inibição da acetogênese, que pode ser causada por elevada atividade acidogênica ou condições de choque de carga nos reatores, os microrganismos sintróficos acetogênicos tendem a gastar menos energia a partir da oxidação do NADH (Equação 4), quando comparado ao gasto de energia com o uso do acetato (Equações 5, 6 e 7).



<sup>1</sup> Todos os compostos presentes na solução apresentam atividade de  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .



Yang *et al.* (2006) avaliaram a produção anaeróbia de hidrogênio a partir de resíduos da produção de ácido cítrico em reator UASB de 50 m<sup>3</sup> e temperatura entre 35 e 85° obtiveram produção equivalente a 72 m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>.m<sup>-3</sup> a partir de carga orgânica de 38,4 kgDQO.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. Os autores observaram predominância de ácido butírico entre os ácidos voláteis e eficiência de remoção de DQO e consumo de açúcares de 60% e 96,6%, respectivamente.

Li *et al.* (2007) obtiveram produção de bio-hidrogênio de 0,13 LH<sub>2</sub>.gDQO<sup>-1</sup> a partir da fermentação anaeróbia de melaço de cana diluído em um reator anaeróbio com chicanas de 27,48 L, temperatura de 35 °C e carga de 8,89 kgDQO.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. Os autores mencionaram que a separação de fases apresentou ambiente favorável à aclimatação dos diferentes microrganismos presentes no sistema anaeróbio, favorecendo a produção do H<sub>2</sub>.

Leite *et al.* (2008) obtiveram produções médias de 2,48, 2,15 e 1,81 mol.H<sub>2</sub>.mol glicose<sup>-1</sup> para efluente sintético com concentrações de 0, 1000 e 2000 mg.L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub> em um reator com meio suporte de argila de volume útil de 2,48 L na produção anaeróbia de hidrogênio e ácidos orgânicos. Os autores observaram que o controle da alcalinidade foi eficiente na seleção e imobilização dos microrganismos no biofilme e favoreceu a produção de ácidos orgânicos e de hidrogênio.

Sreethawong *et al.* (2010) verificaram produções específicas máximas de hidrogênio de 438 mgH<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup>DQO para a relação DQO:N de 100:2,2 quando avaliaram a utilização de resíduo de mandioca na produção de hidrogênio em um reator em escala de bancada com 4 L de volume útil, carga de DQO de 30 kg.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, pH de 5,5 e temperatura de 37 °C. Os autores observaram que o aumento da concentração de nitrogênio resultou em redução da concentração de hidrogênio no gás e elevação da concentração de CO<sub>2</sub>. Assim, ocorreu a elevação da concentração de ácido butírico e a redução da concentração de ácido acético, no processo de digestão.

A avaliação da produção de hidrogênio a partir de resíduo com elevadas concentrações de amido e carboidratos foi feita por Argum e Kargi (2010), os quais obtiveram produção de hidrogênio de 90 mL.g.amido<sup>-1</sup> ao utilizarem um reator anaeróbio modificado com sistema interno de iluminação, volume útil de 7,63 L, inoculado com *Clostridium beijerinckii* e *Rhodobacter sphaeroides*. Os autores observaram que o aumento do tempo de detenção hidráulica de 1 para 6 horas provocou elevação das concentrações de ácido acético de 773 para 1039 mg.L<sup>-1</sup>, e, conseqüentemente, redução da produção de hidrogênio para 33 mL.g.amido<sup>-1</sup>.

Apesar do fato de que, teoricamente, 4 mols de hidrogênio são gerados quando o produto final da degradação de 1 mol de glicose é o ácido acético, enquanto 2 mols são gerados quando ocorre a geração de ácido butírico, não ocorre liberação de H<sub>2</sub> quando o produto final da digestão consiste no ácido propiônico bem como os microrganismos

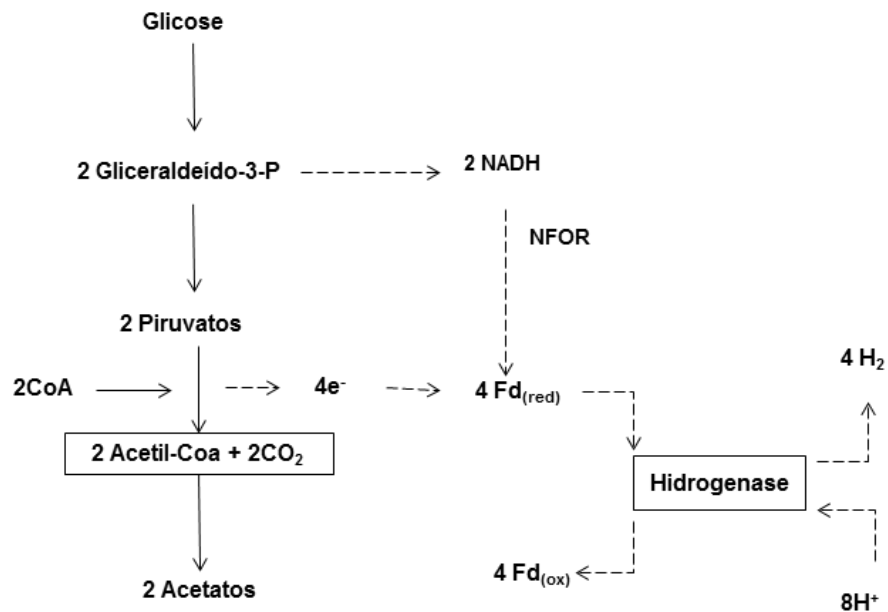
homoacetogênicos presentes na digestão anaeróbia podem consumir o dióxido de carbono e hidrogênio, portanto, aumenta a produção de acético e propiônico (CHEN, SUNG e CHEN, 2008; REN *et al.*, 2006, PENTEADO *et al.*, 2013).

Segundo Ren *et al.* (2006), a relação entre o ácido acético e o etanol pode ser utilizada como parâmetro de monitoramento de sistema de digestão anaeróbia, quando o objetivo do processo for a geração de hidrogênio. Esses autores avaliaram um reator anaeróbio de mistura completa de 2 m<sup>3</sup> para geração de bio-hidrogênio, a partir da digestão de melaço de cana e obtiveram produtividade máxima de 25 molH<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup>DQO a partir da relação etanol e ácido acético de 1:1. De acordo com Ren *et al.* (2006), quando a produção de ácido acético ocorre concomitantemente com a produção do etanol, na proporção de 1:1, a reação de oxidação e a redução do NADH atingem um equilíbrio dinâmico, a fim de assegurar a estabilidade do processo e produção do hidrogênio.

Devido à elevada concentração de açúcares presentes no efluente proveniente do processamento da mandioca, conforme efluentes utilizados por Leite *et al.* (2007), Yang *et al.* (2006), Sreethawong *et al.* (2010), Argum e Kargi (2010), Ren *et al.* (2006) e Li *et al.* (2006), faz-se necessária a realização de pesquisas que possam avaliar a possibilidade da geração de hidrogênio, a partir da digestão anaeróbia do efluente de fecularia. Neste sentido, a produção de hidrogênio, a partir de um sistema de digestão anaeróbia da maniveira, pode agregar valor ao resíduo e originar um gás que apresente eficiência de geração de energia superior à do metano.

### 3.3 Vias metabólicas envolvidas na produção anaeróbia do hidrogênio

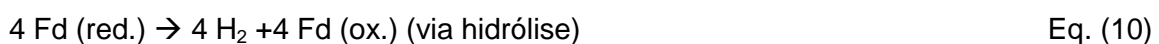
O piruvato é convertido a acetil-CoA e gás carbônico pela enzima piruvato-ferredoxina oxidoreductase (PFOR) em microrganismos estritamente anaeróbios, como os *Clostridium sp.*. Durante o processo de oxidação do piruvato, dois elétrons são liberados, sendo posteriormente transferidos pela ferredoxina (Fd) aos prótons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) pela ação da enzima hidrogenase. O acetil-CoA gerado recebe um fósforo orgânico para formar o Acetil-P. O fósforo é posteriormente retirado a partir da ação da adenosina difosfato e gera 1 mol de acetato e 1 ATP para cada mol de piruvato degradado. Dessa forma, a produção do gás hidrogênio, a partir do piruvato, pode ser resumida na Equação 8 e representada na Figura 2 (SINHA e PANDEY, 2011).



**Figura 2** - Vias metabólicas da produção de hidrogênio para conversão da glicose em acetato.

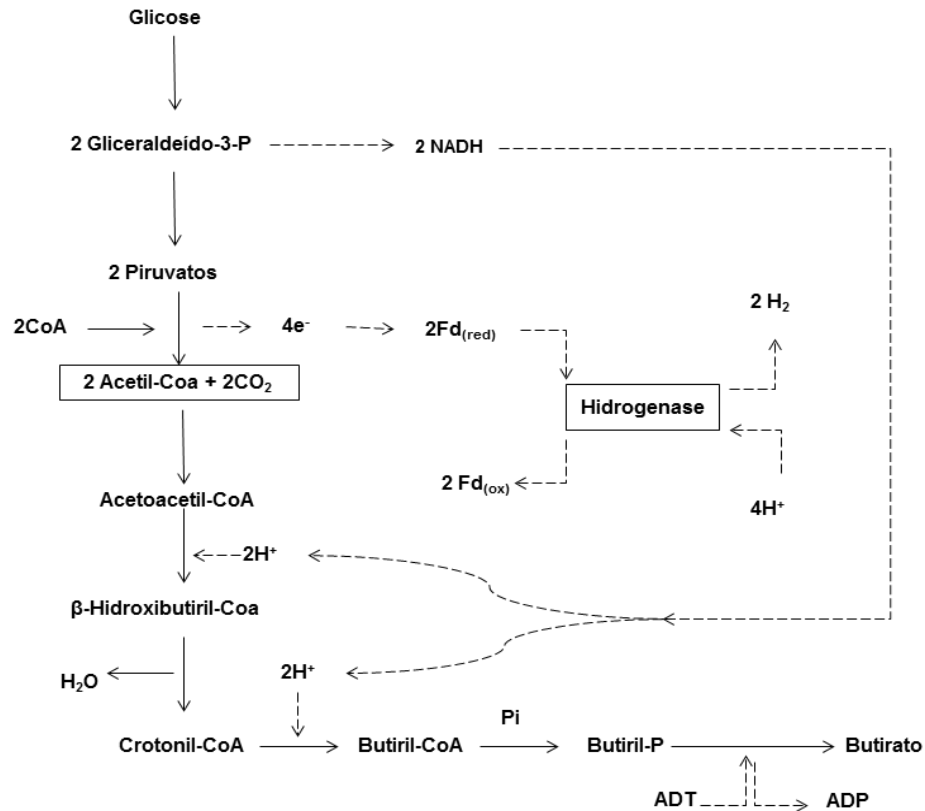
Fonte: SINHA e PANDEY (2011)

Segundo Cai *et al.* (2011) e Vardar-Shara, Maeda e Wood (2008), dois moles adicionais do gás hidrogênio podem ser produzidos a partir dos 2 NADH gerados na desidrogenase dos 2 moles de gliceraldeído-3-P durante a etapa da glicólise, em que ocorre oxidação do NADH pela NADH: ferredoxina oxidoreductase nas equações 9 e 10. Os autores observam que a produção do hidrogênio, a partir do NADH, apresenta balanço termodinamicamente desfavorável, portanto, ocorre apenas em baixas concentrações de hidrogênio. Dessa forma, caso 1 mol de glicose apresente o acetato como produto final da degradação anaeróbia, serão produzidos, no máximo, 4 moles de hidrogênio, conforme apresentado na Figura 2 e Equações 9 e 10.



Outra possibilidade de geração do gás hidrogênio é a partir da obtenção do ácido butírico como principal produto na degradação da glicose. Nessas condições, dois moles de acetil-CoA se transformam em 1 mol de acetoacetil-CoA. A sequência da degradação prossegue a partir da hidrogenase da molécula, resultando em 1 mol de  $\beta$ -hidroxibutiril-CoA, que libera 1 mol de água, formando crotonil-CoA. Devido a uma segunda etapa de hidrogenase, o crotonil-CoA é convertido a Butiril-CoA, que é transformado em butiril-fosfato por ação da fosfato-butil transferase e em butirato por ação da butirato quinase, conforme apresentado na Figura 3.

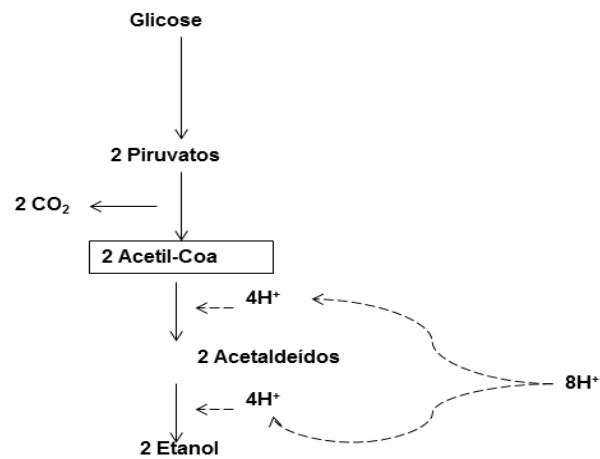
Dessa forma, observa-se que quando o butirato é o produto final da degradação da glicose, o gás hidrogênio formado é proveniente da degradação do piruvato a acetil-CoA, resultando no máximo em dois moles de hidrogênio, devido às etapas de hidrogenase do processo, nas quais são consumidos 4 moles de  $H^+$  para cada mol de glicose degradado (CAI *et al.*, 2011; SINHA e PANDEY, 2011; VARDAR-SHARA, MAEDA E WOOD, 2008; LI e YU, 2011).



**Figura 3** - Via metabólica máxima teórica de hidrogênio para conversão da glicose em butirato.

Fonte: Adaptado de SINHA e PANDEY (2011); MADIGAN *et al.* (2010).

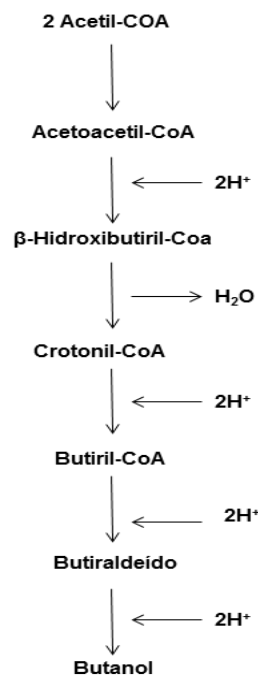
Há que se ressaltar que nem todas as vias metabólicas da fermentação resultam em um balanço favorável à produção do gás hidrogênio, como apresentado na produção dos ácidos acético e butírico. Caso ocorra a formação do etanol, cada mol de acetil-CoA sofre duas hidrogenases. Logo, o consumo total é de 4 moles de  $H^+$ , que formam o acetaldeído e posteriormente o etanol, conforme apresentado na Figura 4. Dessa forma, há o consumo do  $H^+$  livre, que poderia resultar na geração do gás hidrogênio a partir da ferredoxina, tornando assim o balanço de  $H^+$  igual a zero, para cada mol de glicose degradado.



**Figura 4** - Via metabólica de produção de etanol a partir da degradação da glicose.

Fonte: adaptado de MADIGAN *et al.* (2010).

Na produção do butanol, ocorre um processo semelhante, no qual cada mol de butiril-CoA sofre duas hidrogenases subsequentes, com consumo de 4 moles do íon  $H^+$ . O resultado é o butiraldeído e posteriormente o butanol, conforme Figura 5 (MADIGAN *et al.*, 2010; SINHA e PANDEY, 2011; ABO-HASCESH WANG e HALLENBECK, 2011).

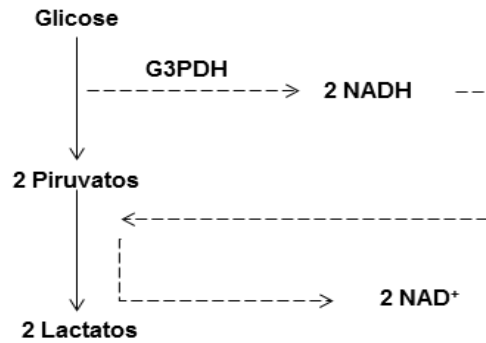


**Figura 5** - Via metabólica de produção de butanol.

Fonte: Adaptado de MADIGAN *et al.* (2010).

O consumo de hidrogênio também é verificado na fermentação láctea, em que cada mol de piruvato é reduzido pela ação do NADH, o qual resulta em 1 mol de lactato e consome NADH que poderia ser convertido pela NFOR em gás hidrogênio, a fim de evitar a

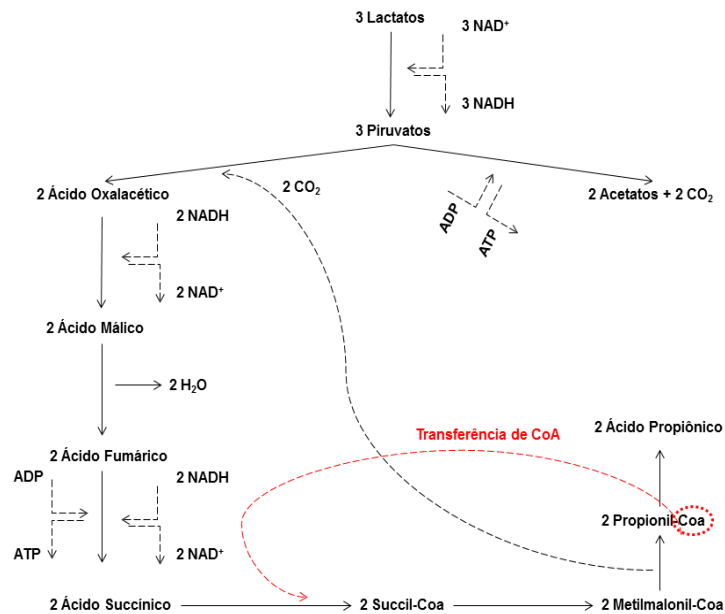
liberação de elétrons pela conversão do piruvato em acetato (MADIGAN *et al.*, 2010; ABO-HASCHESH WANG e HALLENBECK 2011, LIMA *et al.*, 2001) (Figura 6).



**Figura 6** - Via metabólica de produção de ácido láctico.

Fonte: Adaptado de Lima *et al.* (2001); Li e Yu (2011).

De acordo com Madigan *et al.* (2010), as bactérias propiônicas *Propionibacterium* e alguns procariontes sintetizam o ácido propiônico como um de seus principais produtos da fermentação. Neste processo, tanto a glicose quanto o lactato podem ser utilizados como substrato para formação do propionato, conforme apresentado na Figura 7.



**Figura 7** - Via metabólica de produção de ácido propiônico.

Fonte: Adaptado de MADIGAN *et al.* (2010).

Assim, três moles de piruvato são inicialmente carboxilados para formação do ácido oxalacético, o qual, através da oxidação do NADH, resulta na formação do ácido málico. A partir da liberação de 1 mol de água, o ácido málico é convertido a ácido fumárico. Assim, ocorre nova oxidação do NADH que resulta na geração de ácido succínico com a liberação de 1 ATP. Subseqüentemente, através da ação da transferase de CoA, ocorre produção de

succil-CoA, que é isomerizado a metilmalonil-CoA. Com liberação de 1 mol de CO<sub>2</sub>, o propionil-CoA é formado e convertido a ácido propiônico a partir da ação da transferência da coenzima-A para o ácido succínico, presente no meio e o ciclo se completa.

Vardar-Shara, Maeda e Wood (2008) mencionam que, em condições de anaerobiose e na ausência de aceptores de elétrons, a *E. coli* pode produzir 1 mol de hidrogênio para cada mol de piruvato degradado em formiato. Assim, ocorre a liberação de 1 mol de CO<sub>2</sub>.

### 3.4 Fatores que afetam a produção de hidrogênio

#### 3.4.1 pH

O pH pode influenciar tanto na ação da hidrogenase como no crescimento microbiano, cujo resultado é a alteração das vias metabólicas e conseqüentemente redução da produção de hidrogênio e alteração das concentrações dos ácidos voláteis no sistema. Portanto, é necessário realizar acompanhamento e monitoramento desse parâmetro no reator (SINHA e PANDEY, 2011; CAI *et al.*, 2011).

Resíduos orgânicos apresentam elevado potencial econômico de geração de hidrogênio por possuírem principalmente carboidratos e proteínas em sua constituição. Xiao, Han e Liu (2010) notaram que faixa ideal de pH varia de 4,5 a 6,0 em efluentes que apresentam carboidratos na sua composição, a partir de ensaios com reatores de 300mL a 37°C mantidos sob agitação a 140-150 rpm.

Wu, Yao e Zhu (2010) avaliaram a produção de hidrogênio em tratamento anaeróbio de efluente de suinocultura com reator em batelada sequencial de 4 L de volume útil, a partir da variação de valores de pH entre 4,4 a 5,6, com incrementos de 0,3, e mencionam que valores de pH de 4,4 a 5,0 resultaram em inibição da metanogênese, com máxima produção de hidrogênio e rendimento de 2,25 L.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> e 36,9%, respectivamente, em pH 5,0 cuja produtividade equivalia a 1,5 mol H<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> glicose.

Hwang *et al.* (2004) variaram a faixa de pH de 5,0 a 6,0 em um reator de batelada sequencial de volume útil de 4 L, TDH de 3 dias e carga de 5 g.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> de glicose. Os autores relataram a não ocorrência da completa inibição das arqueias metanogênicas hidrogenotróficas, com a presença de metano no biogás após 70 dias de operação. De acordo com esses dados, observou-se a inibição completa dos microrganismos para valores de pH inferiores a 4,0.

Won e Lau (2011) obtiveram, em um reator de batelada sequencial de 6 L de volume útil, produtividade máxima de 2,16 mol H<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> de hexose em pH 4,5, a partir de um experimento fatorial 3 x 3 com tempos de detenção hidráulica de 60, 30 e 20 horas e pH de 4,0, 4,5 e 5,0. Foi observada ocorrência do valor limitante de 1,25, para a razão entre as

concentrações de etanol e ácido acético, devido à produção do etanol consumir elétrons livres no sistema e promover redução da produção de hidrogênio.

Para a obtenção da manutenção das produções do gás hidrogênio, torna-se necessária a realização do monitoramento e o controle do pH. De acordo com Karadag e Puhakka (2010), apesar da produção de hidrogênio ocorrer simultaneamente pelas vias de fermentação acética e fermentação aceto-butanoica, o somatório da produção de ácido acético e butírico apresenta comportamento semelhante à produção do gás, enquanto o aumento das concentrações de etanol resulta em diminuição da produtividade de hidrogênio. Karadag e Puhakka (2010) recomendam que o pH seja controlado dentro da faixa entre 5,2 e 5,3 para favorecimento da fermentação aceto-butanoica.

A partir da digestão anaeróbia do efluente sintético à base de sacarose, com adição de microrganismos provenientes do farelo de soja, Lee, Miyaha e Noike (2002) avaliaram o efeito do pH inicial do efluente cuja variação é de 4 a 10 na produção do bio-hidrogênio. Foi observada redução do pH após 30 horas de inoculação do reator para valores próximos a 5, resultante da degradação da glicose, exceto para o reator com pH inicial de 10, no qual o pH estabilizou para valores próximos a 6. De acordo com os autores, o valor inicial de pH 9 resultou em máxima produção de hidrogênio com produções específicas de  $0,127 \text{ L.g}^{-1}$  sacarose. Os valores de pH iniciais de 8 e 9 resultaram em maiores concentrações de ácidos graxos voláteis ( $0,17 \text{ g.DQO.g}^{-1}.\text{SSV}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) e álcoois ( $29,1 \text{ mg}^{-1}.\text{SSV}^{-1}\text{h}^{-1}$ ), respectivamente.

Kim *et al.* (2011) mencionam que o valor inicial do pH resulta em alteração no tempo necessário para ocorrência da fase *lag* para produção de hidrogênio. Ao variarem o pH inicial entre 5 e 9, os autores obtiveram máxima produção de hidrogênio para o reator com pH inicial de 8, com  $1,92 \text{ mol H}_2.\text{mol}^{-1}$  de hexose, que apresentou o menor tempo de *lag* (4h).

### 3.4.2 Temperatura

Wang e Wan (2008) reportam que a produção máxima de hidrogênio não depende apenas do pH do sistema, mas sim de uma interação entre a temperatura e o pH. Os autores relataram que os valores do pH ótimo podem variar dependendo do material a ser digerido, enquanto a temperatura promove melhor eficiência do processo na faixa mesofílica. Dessa forma, os autores destacam a necessidade da realização de testes preliminares para determinação do pH e da temperatura para operação de um sistema.

Buitrón e Carvajal (2010) avaliaram a digestão anaeróbia para produção de hidrogênio a partir de vinhaça de destilaria de tequila em reator em batelada sequencial a 25 e 35 °C e relatam que a temperatura do processo pode influenciar nos produtos da digestão.



Os autores observaram concentrações predominantes de ácidos voláteis para temperatura de 35 °C e produção de etanol e acetona em menores temperaturas, em torno de 25 °C, a fim de se reduzir o potencial produtivo do hidrogênio.

A partir de reatores em batelada de volume útil de 175 mL, submetidos à agitação de 160 rpm e concentração de carboidratos equivalente a 10 gDQO.L<sup>-1</sup>, Gadhamshetty *et al.* (2009) notaram que temperaturas em torno de 37 °C podem favorecer a cinética das reações de hidrólise e acidogênese do sistema. O resultado é a redução rápida dos valores de pH no meio, proporcionando inibição da produção do gás hidrogênio, quando o pH atinge valores próximos a 4,0. Em contrapartida, temperaturas próximas a 22 °C resultaram em velocidades de degradação menores, que permitiram a adaptação dos microrganismos do sistema às mudanças de pH do meio, logo, evita-se que a redução do pH resulte em diminuição abrupta da produção do gás hidrogênio.

De acordo com Fangkum e Reungsang (2011), os efeitos positivos referentes à cinética das reações provenientes da elevação da temperatura se sobrepõem aos efeitos negativos até à ocorrência de uma temperatura limite, que pode resultar em desnaturação térmica das enzimas envolvidas no sistema. Dessa forma, os autores utilizaram a digestão de uma solução de 50% de xilose e 50% arabinose em reatores em batelada com volume útil de 40mL para produção de hidrogênio, com temperaturas termofílicas, e verificaram produção máxima do hidrogênio à temperatura de 55 °C, seguida de posterior redução dos valores do gás, predominância de ácido acético com valores superiores a 90% em relação aos ácidos graxos voláteis gerados. Isso indica a geração do gás a partir da degradação do acetato.

O aumento da temperatura influencia a cinética da degradação dos materiais orgânicos, portanto, resulta em interferência direta nas concentrações de ácidos e conseqüentemente no pH, conforme observado por Fangkum e Reungsang (2011) e Wang e Wan (2011), o controle da temperatura pode ser considerado um ponto crucial para manutenção do sistema de digestão.

### **3.4.3 Tempo de detenção hidráulica**

Reis e Silva (2011) observaram que as velocidades verticais do efluente de 1,24 e 1,88 cm.s<sup>-1</sup>, em função dos tempos de detenção hidráulica de 8, 6, 4, 2 e 1 h, não influenciaram a produção do hidrogênio em reatores anaeróbios de 4,19 L, com meio de leito fixo de argila expandida e efluente sintético à base de glicose. No entanto, a redução do tempo de detenção hidráulica acarretou aumento da produtividade, até o tempo de detenção de 2 horas com valor máximo de 2,55 mol.H<sub>2</sub>.mol.sacarose<sup>-1</sup>. De acordo com os autores, o aumento da produtividade está relacionado com a elevação da carga do sistema. Ademais,

observa-se que cargas superiores a  $132,6 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  provocaram redução da produção do gás.

A partir da avaliação dos tempos de detenção hidráulica de 8, 6, 4, 2 e 1 h em função da utilização de dois leitos fixos com volume total de  $4192 \text{ cm}^3$  (espuma de poliuretano e argila expandida) com efluente sintético à base de glicose, Barros *et al.* (2010) obtiveram produções máximas para o tempo de detenção hidráulica de 2 horas e é verificada redução da produtividade para o tempo de uma (1) hora. Os autores mencionaram ainda que o meio suporte de argila expandida apresenta melhor produtividade devido ao material favorecer a fixação dos microrganismos com  $1,51\text{--}2,52 \text{ mol} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$  de sacarose.

De acordo com Redondas *et al.* (2012), a redução do tempo de detenção hidráulica para produção de hidrogênio, a partir de resíduos alimentícios, pode resultar na diminuição da produção do gás, devido à hidrólise incompleta dos resíduos. Os autores obtiveram valores de produção das produções específicas de 20,58; 18,47; 14,58 e 13,13  $\text{LH}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1}$ , para os tempos de detenção hidráulica de 48, 24, 18 e 12 h, respectivamente em reator de mistura completa de 25 L, alimentado com resíduo sintético com  $10 \text{ gST} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Lee e Chung (2010), ao avaliarem uma planta-piloto de produção do hidrogênio, a partir da utilização de amido de milho e resíduos de alimentos, em função dos tempos de detenção hidráulica de 66, 33 e 21 h, perceberam que a maior produtividade foi obtida no menor tempo de detenção hidráulica. Foram alcançados valores de  $3,88 \text{ LH}_2 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ , com  $1,82 \text{ molH}_2 \cdot \text{mol}$  de glicose, quando utilizaram o reator UASB, de volume útil de 500 L. De acordo com os autores, o custo de produção do hidrogênio foi de 1,44 e 0,19  $\text{U\$m}^{-3}$ , o que torna a geração do gás atrativamente econômica, a partir de resíduos.

Dessa forma, a utilização do resíduo proveniente do processamento da manipueira, que apresenta elevada concentração de amido, pode apresentar potencial de geração do gás hidrogênio com baixo custo, conforme verificado por Redondas *et al.* (2012) e Lee e Chung (2010). Já a utilização de um meio suporte que possa favorecer a fixação dos microrganismos pode resultar em melhora na produção do gás, conforme apresentado por Barros *et al.* (2010).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Local do experimento e caracterização da água residuária

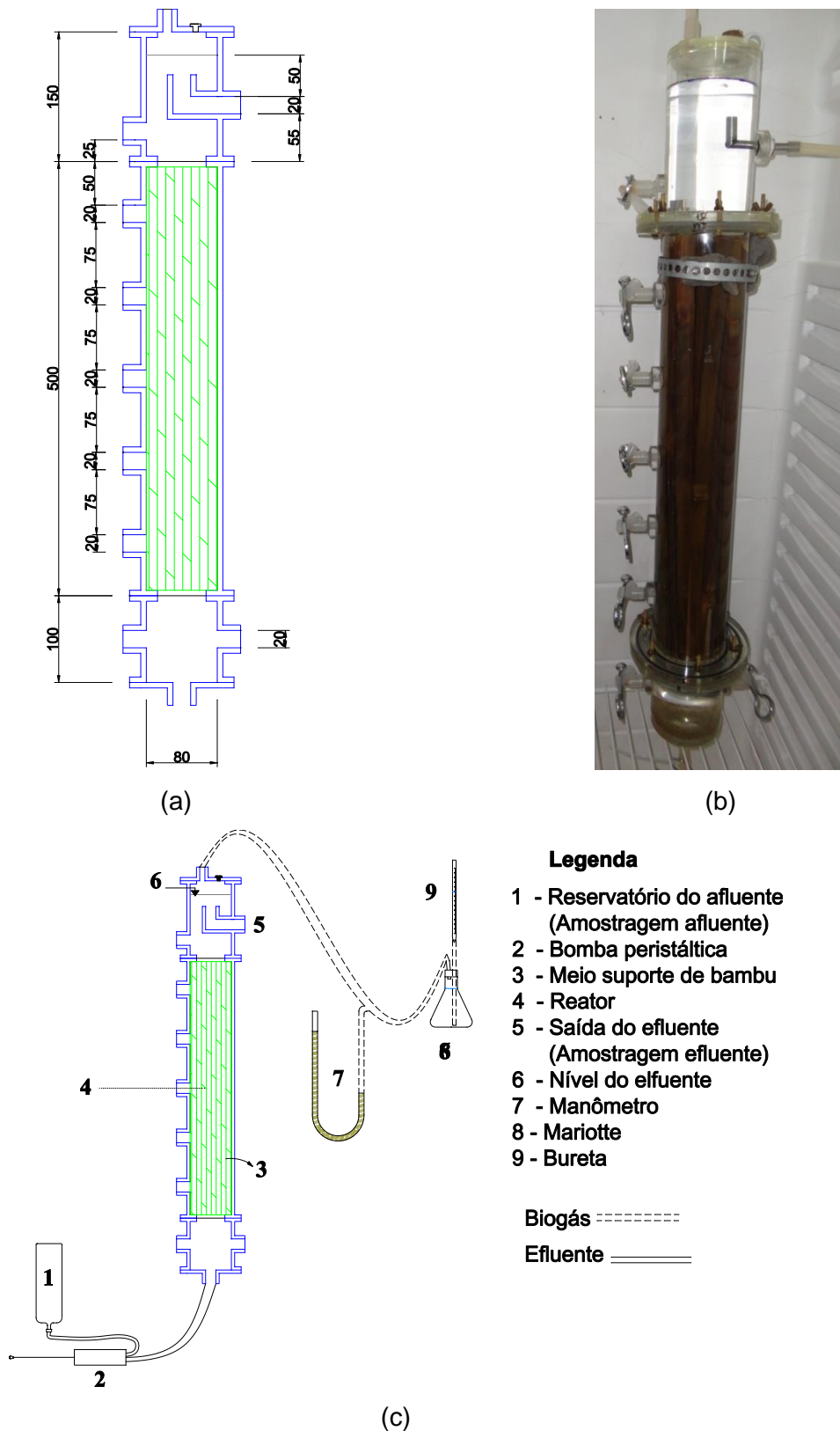
O experimento foi realizado no Laboratório de Saneamento da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Cascavel, Paraná, Brasil. Foi utilizado resíduo líquido (manipueira), proveniente do processo de extração da fécula de mandioca em indústria localizada no município de Toledo, Paraná.

O efluente foi coletado na calha de alimentação do descascador de mandioca. A manipueira foi acondicionada em galões de 60 L e, posteriormente, transportada ao laboratório para homogeneização do lote, envase e armazenamento. Devido à recirculação ocorrida no sistema de alimentação da calha, o material coletado continha resíduo de solo e pedaços de mandioca. Dessa forma, os galões ficaram em repouso durante 40 minutos para sedimentação e remoção do solo, enquanto o efluente foi posteriormente sifonado para um tanque de 300 L para homogeneização.

Após a sedimentação, o sobrenadante foi caracterizado quanto aos seguintes parâmetros: pH, demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio total, fósforo, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), açúcar total, ferro e cálcio. O efluente foi armazenado em garrafas de 2 L e submetido ao congelamento, para posterior utilização no experimento, de acordo com a necessidade de abastecimento do sistema. Durante o experimento, foram coletados 19 lotes de acordo com a demanda do sistema.

### 4.2 Reator

O reator anaeróbio de fluxo ascendente foi confeccionado em *plexiglass* com diâmetro de 8 cm e 75 cm de comprimento, cujo volume total foi de aproximadamente 3,64 L, conforme utilizado por Rojas (2010). Ressalta-se que 50 cm do volume total foram preenchidos com hastes de bambu como meio suporte, de acordo com metodologia adaptada de Colin *et al.* (2007) (Figuras 8 e 9). O volume útil foi aferido durante a montagem do sistema, cujos resultados foram 3,13; 2,97; 3,10 e 3,0 L para os ensaios R1, R2, R3 e R4, respectivamente.



**Figura 8** - Reator anaeróbio: a) dimensões do reator em milímetros; b) reator, c) desenho esquemático do reator e do sistema de medida de gases.



**Figura 9** - (a) Hastes de bambu utilizadas no experimento, (b) meio suporte alocado dentro do reator.

A determinação do volume de gás gerado foi realizada a partir da instalação de um sistema de gasômetro na forma de frasco de mariotte, adaptado ao proposto por Capelletti *et al.* (2011) (Figura 8). O gasômetro construído, a partir de um Erlenmeyer de 500 mL, foi conectado ao reator, a um manômetro em “U” e uma bureta de 50 mL. As concentrações dos gases foram determinadas a partir de cromatografia gasosa, conforme as condições cromatográficas sugeridas por Rojas (2010), descritas no item 4.4.

O volume de gás foi corrigido para as condições normais de temperatura e pressão de acordo com a Equação 11. A solução de 3% de  $H_2SO_4$  e 25% de NaCl foi utilizada a fim de evitar que o  $CO_2$  gerado no gás precipitasse no gasômetro. Foram realizadas de 3 a 4 leituras diárias da vazão de biogás, as quais foram cronometradas para a determinação do volume equivalente às 24 horas.

$$V_{\text{cntp}} = \left( V_{\text{sol}} \cdot \frac{273}{273+T} \cdot \frac{(PL+\mu \cdot g \cdot h)}{760} \right) \frac{3600}{TEM} \cdot 24 \quad \text{Eq. (11)}$$

Em que:

T: Temperatura do gasômetro, °C;

PL: Pressão local em mmHg;

$\mu$ : Densidade da solução do manômetro em  $kg \cdot m^{-3}$ ;

g: Aceleração da gravidade em  $m \cdot s^{-2}$ ;

h: Diferença de altura da solução líquida observada no manômetro em “U”, m;

TEM: Tempo cronometrado da leitura, s;

$V_{\text{sol}}$ : Volume de solução obtida em cada leitura em L;

$V_{\text{CNTP}}$ : Vazão de biogás nas condições normais de temperatura e pressão  $L \cdot dia^{-1}$ .

Para a caracterização do meio suporte, antes do corte em hastes, foi determinada a massa de água que pode ser retida pelas peças de bambu em função do volume de cada

peça. Dessa forma, o meio suporte foi submetido à secagem a 105 °C durante 24 horas e, posteriormente, determinadas suas massas para obtenção do peso seco do material (P1). Em seguida, o material foi submerso em água destilada durante 48 horas para determinação do peso saturado do material (P2), sendo considerada a densidade da água igual a 1g.l<sup>-1</sup>.

A determinação do volume das peças de bambu foi obtida a partir das medidas das dimensões de diâmetro interno, externo e do comprimento. A partir dos volumes e das massas das hastes do bambu seco e saturado, foi determinada a capacidade de retenção de água do material, conforme apresentado na Equação 12.

$$P(\%) = \frac{(P1-P2)}{V} \quad \text{Eq. (12)}$$

Em que:

P: Capacidade de retenção de água do meio suporte (kg.m<sup>3</sup>);

P1: Peso do bambu saturado com água (kg);

P2: Peso do bambu seco a 105 °C por 24 horas (kg);

V: Volume da peça de bambu m<sup>3</sup>.

As peças de bambu foram seccionadas no sentido longitudinal em oito hastes. A área de cada peça de bambu foi determinada a partir da Equação 13, sendo posteriormente calculada a superfície de contato do meio suporte de acordo com a Equação 14 a partir da adaptação da metodologia apresentada por Torres (2009).

$$A = 2 \cdot \pi (R_e^2 - R_i^2 + R_e \cdot C + R_i \cdot C) + 2 \cdot N \cdot [ C (R_e - R_i) ] \quad \text{Eq. (13)}$$

$$S_b = \frac{\sum_1^{52} A_i}{V_r} \quad \text{Eq. (14)}$$

Em que:

A: Área de contato para cada barra de bambu seccionada em hastes m<sup>2</sup>;

R<sub>e</sub>: Raio externo da peça de bambu em m;

R<sub>i</sub>: Raio interno da peça de bambu em m;

C: Comprimento da haste de bambu em m;

S<sub>b</sub>: Superfície de contato do bambu em m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup>;

V<sub>r</sub>: Volume útil do reator em m<sup>3</sup>;

N: Número de hastes para cada peça de bambu.

Dessa forma, o meio suporte utilizado apresentou superfície de contato de  $0,197 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  e um volume de vazios com capacidade de reter  $0,793 \text{ kg}$  de água por  $\text{m}^3$  de meio suporte.

### 4.3 Condução do experimento

#### 4.3.1 Ensaios em reator anaeróbio

Para a obtenção do inóculo (Figura 10), foi coletado meio suporte de peças de bambu de reator anaeróbio, localizado em fecularia no município de Toledo, Paraná. O inóculo foi removido do meio suporte por processo de raspagem e, posteriormente, submetido ao tratamento térmico a  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos, conforme proposto por Sreethawong *et. al.* (2010), para a inibição das arqueas metanogênicas e, conseqüentemente, o favorecimento da acidogênese.



**Figura 10** - Inóculo coletado no reator anaeróbio instalado em indústria de fécula de mandioca.

Inicialmente o reator foi preenchido com 10% de inóculo, sendo o restante do volume completado com água residuária da fecularia (manipueira). O material foi recirculado durante quatro dias no reator com vazão de  $12,9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  para promover a fixação dos microrganismos no meio suporte.

Foram realizados quatro ensaios para avaliar a produção biológica de hidrogênio, a partir do efluente de fecularia, conforme descrito na Tabela 2, nos quais foi mantido o tempo de detenção hidráulica de 4 horas.

O reator foi operado de forma contínua, com a utilização de bomba peristáltica ligada a um reservatório de 20 L, instalado em câmara refrigerada ( $15^\circ \text{C}$ ) para evitar que o afluente apresentasse oscilações das concentrações de açúcares totais ao longo do dia. Já

o biodigestor foi mantido em câmara climatizada a 36 °C para evitar que as alterações da temperatura local influenciassem a eficiência do processo.

**Tabela 2** - Condições experimentais utilizadas

| Ensaio | Lotes | Períodos (dias) | TDH (h) | Volume Útil (L) | Vazão (L.h <sup>-1</sup> ) | pH  | Manipueira   |
|--------|-------|-----------------|---------|-----------------|----------------------------|-----|--|
| R1     | L1R1  | 1° ao 2°        | 4       | 3,13            | 0,78                       | 6,0 | Sem diluição   |
|        | L2R1  | 3° ao 7°        |         |                 |                            |     |  |
|        | L3R1  | 8° ao 11°       |         |                 |                            |     |  |
|        | L4R1  | 12° ao 14°      |         |                 |                            |     |  |
|        | L5R1  | 15 ao 20°       |         |                 |                            |     |  |
|        | L6R1  | 21° ao 29°      |         |                 |                            |     |  |
|        | L7R1  | 30° ao 37°      |         |                 |                            |     |  |
| R2     | L1R2  | 1° ao 11°       | 4       | 2,97            | 0,74                       | 4,0 | Diluído com água para padronizar a concentração dos açúcares no efluente |
|        | L2R2  | 12° ao 24°      |         |                 |                            |     |  |
|        | L3R2  | 25° ao 34°      |         |                 |                            |     |  |
| R3**   | L1R3  | 1° ao 13°       | 4       | 3,10            | 0,77                       | 4,0 | Diluído com água para padronizar a concentração dos açúcares no efluente |
|        | L2R3  | 14° ao 33°      |         |                 |                            |     |  |
|        | L3R3  | 34° ao 54°      |         |                 |                            |     |  |
| R4     | L1R4  | 1° ao 15°       | 4       | 3,00            | 0,75                       | 4,0 | Sem diluição   |
|        | L2R4  | 16° ao 22°      |         |                 |                            |     |  |
|        | L3R4  | 23° ao 35°      |         |                 |                            |     |  |
|        | L4R4  | 36° ao 46°      |         |                 |                            |     |  |
|        | L5R4  | 47° ao 56°      |         |                 |                            |     |  |
|        | L6R4  | 57° ao 59°      |         |                 |                            |     |  |

Nota: \*\*Realizada remoção de biomassa no 7° dia de operação

Devido ao acúmulo de sólidos ocorrido no ensaio R2, que ocasionou redução do tempo de detenção hidráulica para valor de aproximadamente uma hora, foi realizada remoção de 100 mL de biomassa com 13,7 gSSV.L<sup>-1</sup>, aos 7 dias de operação do reator R3. Ao final de cada ensaio, o reator foi desmontado, o meio suporte foi lavado e seco em estufa para novo procedimento de inoculação.

Após a realização das amostragens diárias de R1, foi verificado que o processo poderia apresentar um número inferior de coletas, as quais foram reduzidas a três amostragens semanais nos demais ensaios. Para cada dia de coleta de dados, foram avaliadas a vazão de biogás e sua composição, os valores de consumo diário da série de sólidos suspensos voláteis, DQO, pH e açúcares totais. As concentrações de ácidos e álcoois foram mensuradas apenas nos efluentes dos ensaios.

#### 4.3.2 Ensaios hidrodinâmicos

Avaliações hidrodinâmicas foram realizadas ao término de cada etapa experimental para a determinação do tempo de detenção hidráulica do reator e caracterização do regime de escoamento.

Os ensaios foram realizados a partir da metodologia de injeção do tipo pulso, conforme proposto por Levenspiel (2000). Foi determinado o tempo de detenção hidráulica do reator ( $\bar{t}$ ) a partir da Equação 15, na qual a concentração (mg.L<sup>-1</sup>) e o tempo de saída do



traçador (min) são representados por C e t, respectivamente. Eosina Y foi utilizada como traçador conforme metodologia de Carvalho *et al.* (2008), com injeção de 0,02 g do corante em 10 mL de água.

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} tCdt}{\int_0^{\infty} Cdt} \quad \text{Eq. (15)}$$

Considerando que a curva de saída do traçador ( $E_t$ ) deve apresentar valor unitário, o valor de cada leitura de concentração ao longo do tempo ( $C_t$ ) foi dividido pela quantidade total do elemento injetado, conforme Equação 16.

$$E_t = \frac{C_t}{\int_0^{\infty} Cdt} \quad \text{Eq. (16)}$$

Subsequentemente, foi determinada a variância da curva ( $\sigma^2$ ) que indica a dispersão da distribuição a partir da Equação 17.

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t-\bar{t})^2 Cdt}{\int_0^{\infty} Cdt} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 Cdt}{\int_0^{\infty} Cdt} - \bar{t}^2 \quad \text{Eq. (17)}$$

O ajuste das curvas foi realizado de acordo com as equações dispostas nos Quadros 1 e 2, com os modelos para dispersão de pequena intensidade ( $D/\mu L < 0,01$ ); dispersão de grande intensidade ( $D/\mu L < 0,01$ ) e modelo de reatores de mistura completa em série, conforme Levenspiel (2000).

**Quadro 1** - Modelos de distribuição do tempo de detenção hidráulica ( $E_\theta$ ) em função do tempo adimensional ( $\theta$ ).

| <b>Dispersão de pequena intensidade</b>  |  |
|--|--|
| Parâmetro  | Equação  |
| $\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma_{t,00}^2}{\bar{t}^2} = 2 \cdot \left(\frac{D}{\mu L}\right)$   | $E_\theta = \bar{t} \cdot E = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D/\mu L)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/\mu L)}\right]$ Eq. (18) |
| <b>Dispersão de grande intensidade (vaso aberto)</b>   |  |
| Parâmetro  | Equação  |
| $\sigma_{\theta,00}^2 = \frac{\sigma_{t,00}^2}{\bar{t}^2} = 2 \cdot \left(\frac{D}{\mu L}\right) + 8 \cdot \left(\frac{D}{\mu L}\right)^2$ | $E_\theta = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D/\mu L)\theta}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/\mu L)}\right]$ Eq. (19)       |
| <b>Reatores de mistura completa em série</b>   |  |
| Parâmetro  | Equação  |
| $\sigma_\theta^2 = \frac{1}{N} \therefore N = \frac{1}{\sigma_\theta^2}$   | $E_\theta = (N \cdot \bar{t}_i) = N \frac{(N \cdot \theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N \cdot \theta}$ Eq. (20)                  |

Fonte: Levenspiel (2000).

**Quadro 2** - Parâmetros de determinação dos modelos teóricos ( $\theta$ ).

| <b>Parâmetros</b>   |  |
|---------------------|--|
| $\frac{D}{\mu L}$   | Grupo adimensional de caracterização do espalhamento |
| N                   | Número de tanques em série                           |
| $\sigma_{\theta}^2$ | Variância  |
| $\bar{t}$           | Tempo médio  |

As amostras foram coletadas a cada 15 minutos durante 12 horas, equivalentes a três TDH. Foram posteriormente centrifugadas a 3000 rpm e submetidas à leitura a 516 nm em espectrofotômetro HACH DR/2010.

#### 4.4 Métodos analíticos

Os métodos 5220D, 2540B e 2540E foram adotados para a determinação dos parâmetros DQO, SST, SSF e SSV, conforme metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AWWA, 2005).

Os métodos 4500H e 3111C, com abertura nitroperclórica, foram utilizados para determinar as concentrações de fósforo e metais (Ca e Fe), respectivamente. Os valores de nitrogênio foram determinados de acordo com a metodologia de nitrogênio total Kjeldahl.

As concentrações de açúcares totais foram obtidas a partir do método colorimétrico, conforme metodologia proposta por Dubois *et al.* (1956). Os ácidos voláteis (acético, láctico, butírico e propiônico) e os solventes (etanol e butanol) foram determinados a partir da metodologia adaptada por Penteado (2012), com as seguintes condições cromatográficas:

- Cromatógrafo Shimadzu® Prominence;
- Coluna: Aminex® HPX-87H7,8 (300 mm x 4,6 mm; BioRad);
- Temperatura do forno: 64 °C;
- Temperatura máxima: 85 °C;
- Fase móvel: Ácido Sulfúrico 0,005 M;
- Fluxo: 0,6 mL.min<sup>-1</sup>;
- Detectores: Ultravioleta com leitura a 208 nm;
- RID.

A determinação das concentrações do hidrogênio, dióxido de carbono e nitrogênio gerados no sistema foi obtida de acordo com a metodologia descrita por Rojas (2010) com as seguintes condições cromatográficas:

- Cromatógrafo Shimadzu® CG-2010;
- Coluna: Carboxen 1010, comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,53 mm e espessura da coluna e 30  $\mu\text{m}$ ;
- Gás de arraste: Argônio;
- Temperatura inicial do injetor: 200 °C;
- Temperatura inicial do detector: 230 °C;
- Vazão do gás de make-up (ar): 8  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;
- Detector: condutividade térmica;
- Volume da amostra: 50  $\mu\text{L}$ ;
- Corrente elétrica: 30 mA;
- Rampa de temperatura: 40° C por 2 minutos e posteriormente submetida a taxas de aquecimento de 5 °C. $\text{min}^{-1}$  até 60 °C e 25 °C. $\text{min}^{-1}$  até 200 °C, cujas amostras permaneceram nessa temperatura por 5 minutos.

#### 4.5 Avaliação estatística

Cada ensaio foi submetido à estatística descritiva para avaliar o comportamento dos reatores, devido a não obtenção de normalização dos resíduos e falta de homocedasticidade das variâncias.

Posteriormente, para a determinação da ocorrência de diferença entre os reatores, os dados foram submetidos ao escalonamento multidimensional não métrico (NMDS) a 5% de significância com as seguintes condições de simulação:

- Medida de distância de Sorensen;
- Semente de aleatorização 3460;
- Número de interações realizadas com os dados reais – 9999;
- Número de simulações – 500;
- Critério de estabilização – superior a 15 simulações;

O escalonamento multidimensional não métrico (NMDS), proposto por Shepard (1962), avalia o comportamento entre fatores, a partir da matriz de similaridade. O algoritmo de cálculo lineariza a monotonicidade entre as discrepâncias observadas ( $d_{ij}$ ) e as distâncias ajustadas nos dados escalonados ( $d'_{ij}$ ), a fim de modelar o melhor posicionamento entre os fatores em um gráfico espacial.

Apesar da perda de informações na construção do gráfico espacial, ocorre ganho de compreensão da interação entre as variáveis analisadas (Mello e Hepp; 2008). A distorção da monotonicidade da matriz de distância e do espaço reduzido foi medida a partir do estresse, proposto por Kruskal (1964), apresentado na Equação 21. E foi interpretada de acordo com McCune, Grace e Urban (2002), que sugere que o valor do estresse seja inferior a 10.

$$Estresse = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_j (d_{ij} - d'_{ij})^2}{\sum_i \sum_j d'_{ij}{}^2}} \quad \text{Eq. (21)}$$

#### 4.6 Procedimento de cálculo da vazão molar e da produtividade

Uma vez determinadas as concentrações de hidrogênio existentes no biogás, conforme item 4.4, os volumes diários de biogás obtidos pela Equação 11 foram convertidos em volumes diários de hidrogênio e, posteriormente, transformados em número de moles diários, pela equação de Clapeyron. Desta forma, a vazão molar e a produtividade foram obtidas de acordo com as Equações 22 e 23, respectivamente.

$$Vz = \frac{n}{24} \quad \text{Eq. (22)}$$

$$P = \frac{n \cdot 10^{-3}}{c} \quad \text{Eq. (23)}$$

Em que:

n: número de moles diários, mmol.d<sup>-1</sup>;

Vz: Vazão molar, mmol.h<sup>-1</sup>;

P: Produtividade em função do consumo de açúcares totais. mol.kg<sup>-1</sup>;

C: Carga diária consumida de açúcares totais em kg.d<sup>-1</sup>

A partir da diferença entre as cargas afluente e efluente, foi determinada a carga diária consumida enquanto as amostragens foram realizadas no reservatório de abastecimento e na saída do reator, respectivamente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterizações

#### 5.1.1 Inóculo e manipueira

Os resultados utilizados referentes à caracterização físico-química do inóculo e da manipueira quanto à concentração de matéria orgânica em termos de DQO, açúcares, sólidos suspensos, nitrogênio total Kjeldahl, fósforo, cálcio e ferro estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

**Tabela 3 -** Caracterização dos lotes de manipueira, utilizados no experimento

| Ensaio                             | Lote | DQO<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | AT<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | AR<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | pH  | SST<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | SSV<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | SSV/SST | SSF<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------|------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----|------------------------------|------------------------------|---------|------------------------------|
| Inóculo                            |      | *                            | *                           | *                           | *   | 43473                        | 24240                        | 0,56    |                              |
| R1                                 | L1R1 | 10738                        | 4683                        | 2451                        | 6,0 | 7183                         | 5809                         | 0,81    | 1373                         |
|                                    | L2R1 | 11029                        | 2544                        | 1131                        | 6,0 | 7084                         | 5968                         | 0,84    | 1116                         |
|                                    | L3R1 | 10890                        | 4350                        | 2003                        | 6,0 | 8750                         | 7946                         | 0,91    | 804                          |
|                                    | L4R1 | 10750                        | 4350                        | 2003                        | 6,0 | 8750                         | 7946                         | 0,91    | 804                          |
|                                    | L5R1 | 14642                        | 2799                        | 1776                        | 6,0 | 6640                         | 5952                         | 0,90    | 688                          |
|                                    | L6R1 | 11190                        | 2789                        | 3014                        | 6,0 | 7562                         | 6584                         | 0,87    | 978                          |
|                                    | L7R1 | 11024                        | 3373                        | 4473                        | 6,0 | 7075                         | 5946                         | 0,84    | 1129                         |
| R2                                 | L1R2 | 8020                         | 3508                        | 1068                        | 4,5 | 8530                         | 6498                         | 0,76    | 2033                         |
|                                    | L2R2 | 15662                        | 2041                        | 777                         | 4,3 | 725                          | 528                          | 0,73    | 198                          |
|                                    | L3R2 | 11353                        | 2041                        | 848                         | 4,2 | 8530                         | 6498                         | 0,76    | 2033                         |
| R3                                 | L1R3 | 5926                         | 1712                        | 1093                        | 4,4 | 1656                         | 1477                         | 0,89    | 179                          |
|                                    | L2R3 | 4869                         | 1877                        | 1168                        | 4,7 | 1137                         | 1054                         | 0,93    | 83                           |
|                                    | L3R3 | 7481                         | 2572                        | 1776                        | 4,2 | 2259                         | 1884                         | 0,83    | 375                          |
| R4                                 | L1R4 | 7930                         | 3106                        | 1540                        | 4,5 | 2174                         | 1996                         | 0,92    | 178                          |
|                                    | L2R4 | 6676                         | 1597                        | 909                         | 4,6 | 1574                         | 1361                         | 0,86    | 213                          |
|                                    | L3R4 | 6317                         | 1540                        | 775                         | 4,4 | 959                          | 791                          | 0,82    | 168                          |
|                                    | L4R4 | 9221                         | 3141                        | 1885                        | 4,8 | 1474                         | 1438                         | 0,98    | 37                           |
|                                    | L5R4 | 4718                         | 381                         | 272                         | 3,9 | 914                          | 618                          | 0,68    | 296                          |
|                                    | L6R4 | 3471                         | 1217                        | 552                         | 3,9 | 606                          | 539                          | 0,89    | 67                           |
| THANWISED<br><i>et.al.</i> (2012)  |      | 16362,0                      | -                           | -                           | -   | 1772,0                       | 1687,0                       | -       | -                            |
| KUNZLER <i>et. al.</i><br>(2013)** |      | 4670,3                       | -                           | -                           | -   | 9125,0                       | 7205,0                       | -       | -                            |
|                                    |      | 15121,8                      | -                           | -                           | -   | 11422,5                      | 9520,0                       | -       | -                            |
| KUCZMAN <i>et al.</i><br>(2011)**  |      | 15720                        | -                           | -                           | -   | 9540                         | 7510                         | -       | -                            |
| COLIN <i>et al.</i><br>(2006)**    |      | 5100                         | -                           | -                           | -   | 3670                         | -                            | -       | -                            |

Nota: DQO – Demanda Química de Oxigênio; AT - Açúcares Totais; AR – Açúcares redutores; SST – Sólidos Suspensos Totais; SSV – Sólidos suspensos voláteis; \*\*Apresentaram valores de sólidos totais e voláteis.

De acordo com os dados da Tabela 3, foi possível verificar que os resultados dos lotes de manipueira utilizados são semelhantes aos obtidos por Kunzler *et al.* (2013), Thanwised *et al.* (2012) e Kuczman *et al.* (2011). As maiores concentrações de DQO e SST foram obtidas nos na manipueira utilizada em R1 e R2. O ensaio R1 apresentou ainda os maiores valores de açúcares totais e fósforo, conforme apresentado.

De acordo com as vias metabólicas apresentadas por Madigan *et al.* (2010), ao considerarem a degradação da glicose para geração de hidrogênio, a glicose pode ser

convertida em ácidos orgânicos e álcoois, com conversão da DQO teórica inicial em DQO teórica dos produtos da degradação com liberação de dióxido de carbono. Dessa forma, quanto maior a quantidade de substrato disponível maior será o potencial de geração de hidrogênio, o que está de acordo com Reis e Silva (2011). Assim, a tendência é que os açúcares presentes sejam consumidos com pequena redução de DQO. Isso está de acordo com Wang, Lu e Chang (2007) e Lee et. al. (2010), cujas taxas máximas de redução de açúcar foram superiores a 94%. Todavia, autores como Lima, Moreira e Zaiat (2013) registraram dados para remoções de DQO em torno de 14% e consumo de açúcar superior a 84%.

Na Tabela 4, estão apresentadas as concentrações de nitrogênio total, fósforo, cálcio e ferro, presentes na manipueira utilizada do experimento.

**Tabela 4 -** Composição da manipueira, em relação NTK, P, Ca e Fe

| Ensaio | Lotes | NTK<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | P<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | Ca<br>(ppm) | Fe<br>(ppm) |
|--------|-------|------------------------------|----------------------------|-------------|-------------|
| R1     | L1R1  | 293                          | 75                         | 18,68       | 25,72       |
|        | L2R1  | 279                          | 68                         | 19,74       | 10,24       |
|        | L3R1  | 286                          | 43                         | 15,65       | 11,49       |
|        | L4R1  | 286                          | 60                         | 15,65       | 11,49       |
|        | L5R1  | 246                          | 71                         | 13,62       | 11,65       |
|        | L6R1  | 307                          | 21                         | 16,37       | 5,05        |
|        | L7R1  | 250                          | 69                         | 17,79       | 16,56       |
| R2     | L1R2  | 49                           | 16                         | 46,04       | 5,47        |
|        | L2R2  | 67                           | 5                          | 24,46       | 5,49        |
|        | L3R2  | 30                           | 12                         | 10,58       | 3,17        |
| R3     | L1R3  | 97                           | 8                          | 13,07       | 1,68        |
|        | L2R3  | 171                          | 12                         | 16,76       | 4,66        |
|        | L3R3  | 128                          | 16                         | 18,04       | 3,78        |
| R4     | L1R4  | 195                          | 27                         | 17,43       | 15,69       |
|        | L2R4  | 212                          | 38                         | 26,00       | 11,91       |
|        | L3R4  | 259                          | 51                         | 19,86       | 13,06       |
|        | L4R4  | 281                          | 36                         | 22,11       | 9,66        |
|        | L5R4  | 207                          | 31                         | 20,43       | 6,99        |
|        | L6R4  | 391                          | 12                         | 17,37       | 6,72        |

De acordo com Wu, Chu e Shen (2012), o aumento das concentrações de cálcio pode resultar em elevação da produção de hidrogênio a partir da digestão anaeróbia. Assim, destaca-se, na Tabela 4, a ocorrência das maiores concentrações de cálcio, apresentadas no lote de manipueira, o qual foi usado na alimentação de R2, com valor inicial de 46,04 ppm. Porém, os valores máximos de 19,74, 18,04 e 26,0 foram observados nos lotes usados nos ensaios R1, R3 e R4, respectivamente. As menores concentrações de ferro foram obtidas no reator R3, com o mínimo de 1,68 ppm. O mesmo pode ter influenciado a geração de hidrogênio, uma vez que este metal é necessário para ativação da hidrogenase (Ni *et al.* 2006), conforme apresentado na Tabela 1.

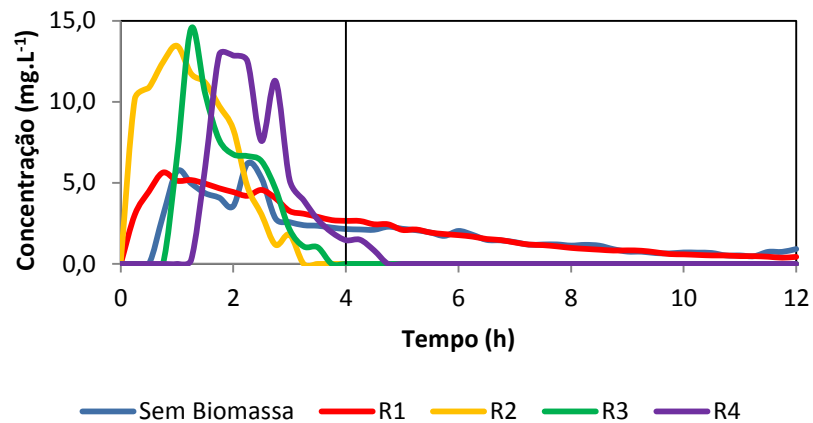
### 5.1.2 Resultados dos ensaios hidrodinâmicos

Na Tabela 5 estão os coeficientes de correlação do ajuste dos dados ao modelo teórico de dispersão.

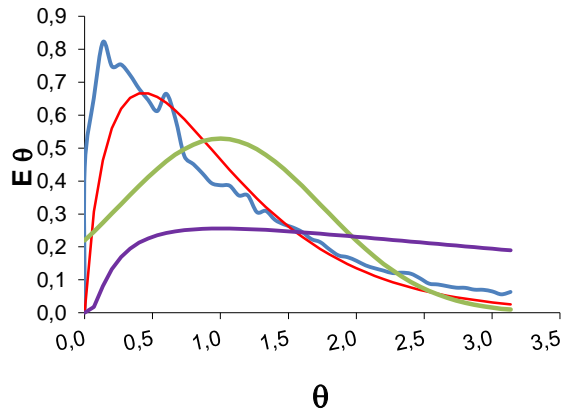
**Tabela 5** - Concentração de sólidos suspensos voláteis iniciais e finais no reator e coeficientes de correlação do ajuste aos modelos teóricos de pequena dispersão, grande dispersão, tanques em série

| Ensaio       | N-CSTR (%) | Pequena Dispersão (%) | Grande Dispersão (%) | SSV inicial (mg.L <sup>-1</sup> ) | SSV Final (mg.L <sup>-1</sup> ) |
|--------------|------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Sem Biomassa | 79,8       | 47,24                 | 5,22                 | -                                 | -                               |
| R1           | 89,3       | 62,11                 | 15,71                | 7652,40                           | 9958,88                         |
| R2           | 89,8       | 90,01                 | 65,53                | 8271,75                           | 14818,15                        |
| R3           | 84,1       | 80,89                 | 71,79                | 3753,17                           | 23051,35                        |
| R4           | 88,4       | 83,60                 | 76,53                | 4380,25                           | 12105,24                        |

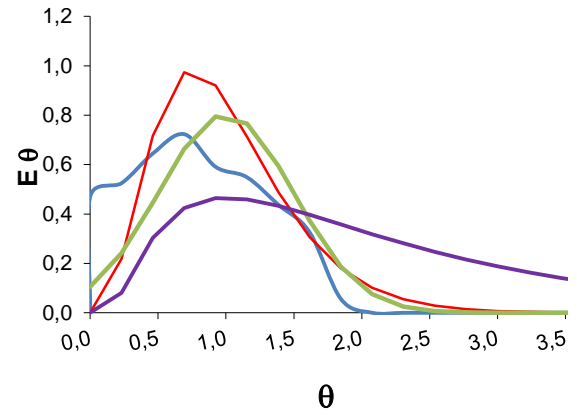
De acordo com a Tabela 5, as condições avaliadas apresentaram os maiores coeficientes de correlação com o modelo teórico de tanques em série, com representação das curvas de concentração, em função do tempo e de suas normalizações pelas Figuras 11 e 12, respectivamente. Observa-se na operação sem biomassa e em R1 a ocorrência de um lento decaimento das concentrações do traçador, o qual provoca um fenômeno de cauda. Este efeito pode indicar a ocorrência de absorção do corante pela biomassa e pelo meio suporte ou difusão em zonas mortas. A ocorrência de efeito de cauda também foi observada por Carvalho et.al.(2008), Mendez-Romero (2011) e Escudíe et. al., (2005).



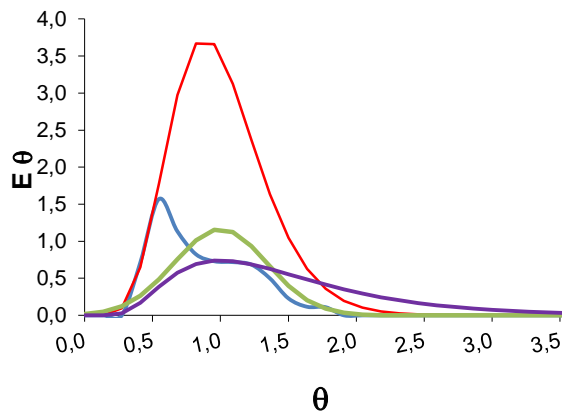
**Figura 11** - Concentração do traçador em função do tempo.



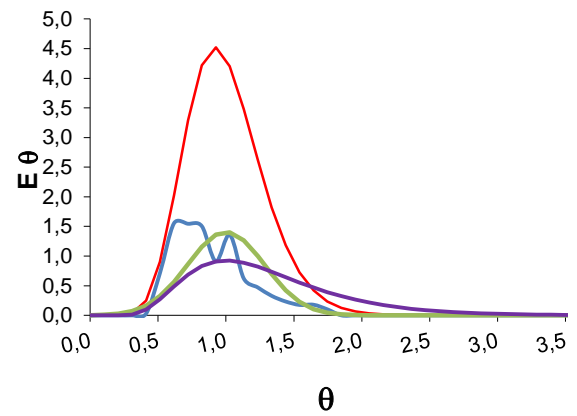
(a)



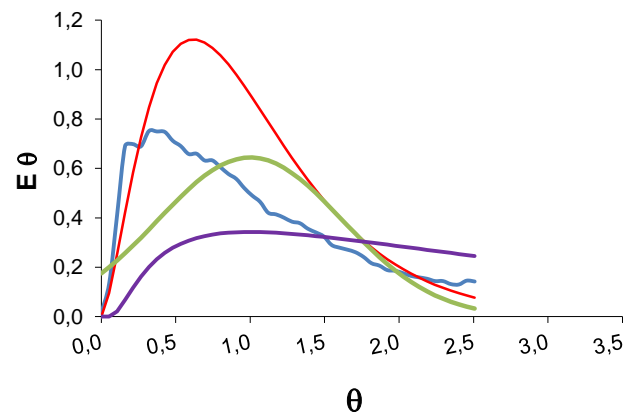
(b)



(c)



(d)



(e)

(●) Dados reais; (●) N-CSTR; (●) Pequena Dispersão; (●) Grande Dispersão.

**Figura 12** - Ajuste dos modelos hidrodinâmicos (a) R1, (b) R2, (c) R3, (d) R4 (e) Sem Biomassa.



Os parâmetros obtidos pelo ajuste aos modelos teóricos de dispersão estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6 -** Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos dispersão de pequena intensidade, dispersão de grande intensidade e tanques de mistura completa em série

| Ensaio       | TDH (h) | N-CSTR | Pequena Dispersão | Grande Dispersão |
|--------------|---------|--------|-------------------|------------------|
| Sem Biomassa | 4,30    | 3      | 0,19              | 0,68             |
| R1           | 3,75    | 2      | 0,28              | 1,22             |
| R2           | 1,08    | 5      | 0,12              | 0,36             |
| R3           | 1,83    | 8      | 0,06              | 0,15             |
| R4           | 2,43    | 13     | 0,04              | 0,09             |

Nas Figuras 13 e 14 estão apresentados o acúmulo de biomassa e a sedimentação que ocorreram na entrada dos ensaios, respectivamente.



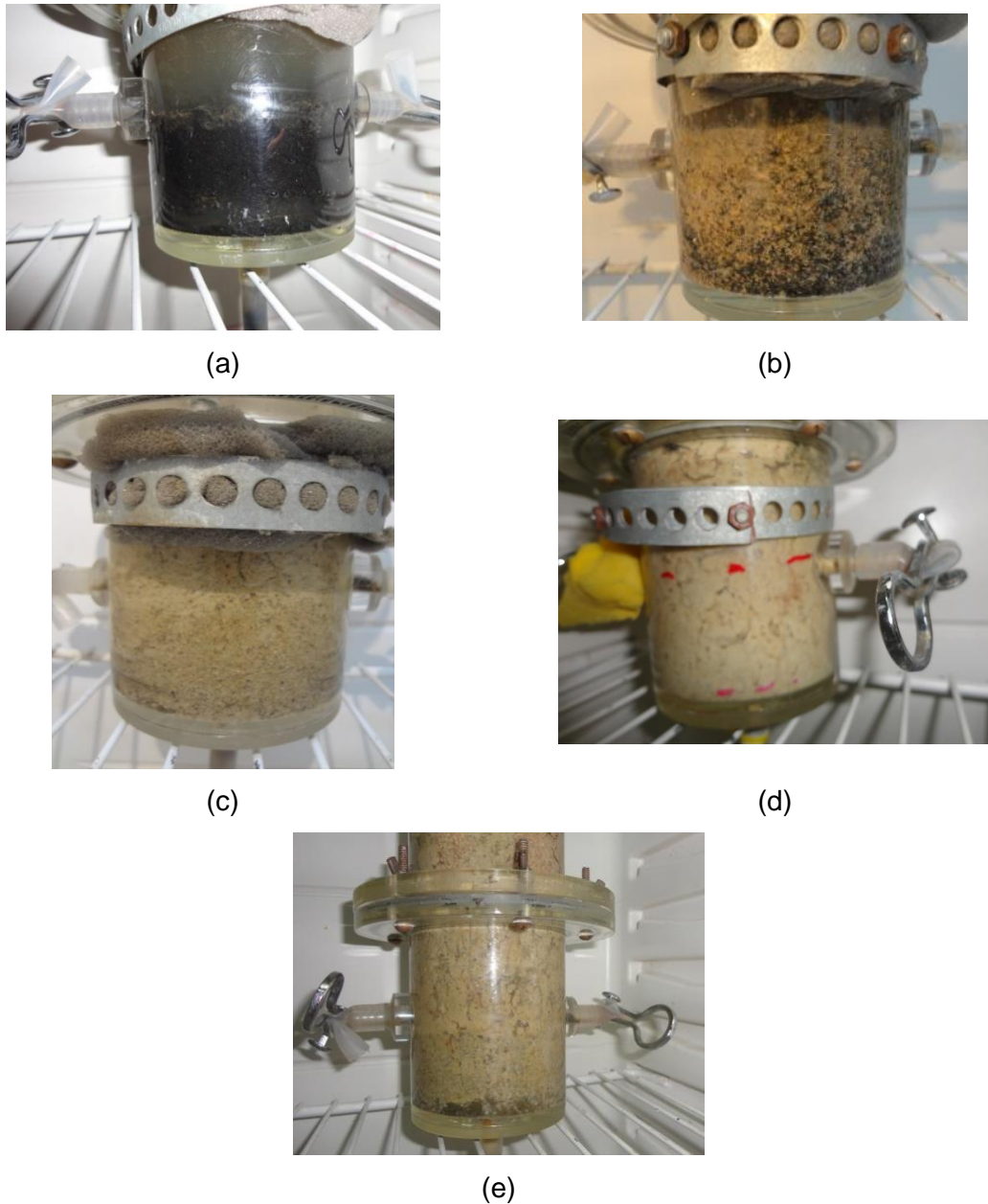
(a)

(b)

(c)

(d)

**Figura 13 -** Acúmulo de sólidos nos ensaios (a) R1, (b) R2, (c) R3, e (d) R4.



**Figura 14** - Sedimentação de sólidos nos ensaios (a) condição inicial, (b) R1, (c) R2, (d) R3 e (e) R4.

De acordo com a Tabela 6, pode-se observar que o tempo de detenção hidráulica no ensaio sem biomassa apresentou valor 7,5% superior ao tempo teórico, portanto, pode ter ocorrido uma dispersão do corante em zonas mortas. Nos ensaios R1, R2, R3 e R4, os tempos de detenção hidráulica foram 6,5; 45,75; 54,25 e 39,25%, inferiores ao tempo de detenção hidráulica teórico de 4 horas. Isso pode ter sido resultante da ocorrência de curto circuito nos reatores, ocasionado pelo aumento da biomassa, conforme observado na Figura 13.

Verifica-se na Figura 11 que, em todos os ensaios hidrodinâmicos, a concentração máxima do traçador ocorreu antes do tempo de detenção teórica (4h). Logo, é indicada a existência de caminhos preferenciais. O acúmulo excessivo de biomassa nos ensaios pode ter ocasionado alteração no tempo de detenção hidráulica, com aumento das concentrações de sólidos, representado nas Figuras 13 e 14, proporcionando a ocorrência de zonas mortas e curto circuito, conforme relatado por Ferraz Júnior (2013) e Rojas (2010).

Em R2, R3 e R4, verificam-se o aumento do número N-CSTR e a diminuição dos coeficientes de pequena dispersão, provavelmente ocasionados pelo acúmulo de biomassa. Assim, a alteração do regime de escoamento é proporcionada e há a ocorrência de fluxo pistonado, conforme obtido por Carvalho (2006), ao avaliar o reator UASB de 160L, tempo de detenção teórico de 10 horas com para o tratamento de esgoto sanitário.

Comportamento inverso foi relatado por Rojas (2010), que obteve redução do número de NCSTR com o aumento de biomassa. Foi utilizado meio suporte de aparas de polietileno de baixa densidade, com o mesmo modelo de reator utilizado na presente pesquisa.

Verifica-se a semelhança ocorrida entre a condição inicial do reator sem biomassa e R1. O que pode ser resultado do menor acúmulo de biomassa, com concentração final de sólidos suspensos voláteis no reator de  $9958,88 \text{ mg.L}^{-1}$  em R1. Como as maiores vazões de biogás foram obtidas no reator R1, com máximo de  $40 \text{ mmol.h}^{-1}$ , pode ter ocorrido arraste de sólidos, culminando no menor acúmulo de material. Essa informação pode ser reforçada pelo fato de R3 ter apresentado uma concentração final de sólidos suspensos voláteis de  $23051,35 \text{ mg.L}^{-1}$ , com vazões máximas de biogás de  $2,85 \text{ mmol.h}^{-1}$ .

Na Figura 14, também é possível observar a sedimentação da biomassa nos ensaios a partir do momento da inoculação até a finalização de cada etapa, com formação de grânulos nos reatores R1, R2 e R4. Ao retirar o material suporte do reator, foi percebida a adesão de uma fina película de biomassa, apresentada na Figura 15.



**Figura 15** - Biomassa aderida no meio suporte.

## 5.2 Vazão molar e produtividade do gás hidrogênio

### 5.2.1 Vazão molar

Na Tabela 7, estão apresentados os valores obtidos a partir da análise estatística descritiva das vazões molares de hidrogênio nos ensaios R1, R2, R3 e R4.

**Tabela 7 -** Estatística descritiva das vazões molares de hidrogênio ( $\text{mmolH}_2\cdot\text{h}^{-1}$ )

| Ensaio | Lote | Média | Coef. Var | Q1*  | Mediana | Q3**  | Mínimo | Máximo |
|--------|------|-------|-----------|------|---------|-------|--------|--------|
| R1     | L1R1 | 1,12  | 72,41     | -    | 1,12    | -     | 0,55   | 1,69   |
|        | L2R1 | 2,09  | 22,87     | 1,74 | 1,90    | 2,52  | 1,64   | 2,87   |
|        | L3R1 | 5,55  | 48,30     | 2,78 | 6,02    | 7,86  | 2,06   | 8,11   |
|        | L4R1 | 6,35  | 59,82     | 2,48 | 6,50    | 10,07 | 2,48   | 10,07  |
|        | L5R1 | 3,76  | 76,76     | 1,64 | 3,27    | 5,07  | 1,29   | 9,34   |
|        | L6R1 | 1,27  | 56,79     | 0,81 | 1,12    | 1,70  | 0,46   | 2,58   |
|        | L7R1 | 2,30  | 47,96     | 1,21 | 2,38    | 3,30  | 1,05   | 3,38   |
| R2     | L1R2 | 1,90  | 29,50     | 1,42 | 1,91    | 2,28  | 1,09   | 2,89   |
|        | L2R2 | 1,93  | 49,88     | 1,04 | 2,04    | 2,85  | 0,90   | 3,37   |
|        | L3R2 | 0,32  | 126,18    | 0,04 | 0,08    | 0,80  | 0,01   | 0,99   |
| R3     | L1R3 | 0,38  | 76,04     | 0,17 | 0,33    | 0,53  | 0,05   | 0,98   |
|        | L2R3 | 0,18  | 55,32     | 0,11 | 0,19    | 0,27  | 0,03   | 0,33   |
|        | L3R3 | 0,21  | 42,08     | 0,14 | 0,17    | 0,29  | 0,14   | 0,37   |
| R4     | L1R4 | 0,94  | 35,53     | 0,77 | 0,95    | 1,11  | 0,25   | 1,45   |
|        | L2R4 | 0,95  | 31,05     | 0,73 | 0,92    | 1,16  | 0,58   | 1,46   |
|        | L3R4 | 0,52  | 56,69     | 0,25 | 0,57    | 0,79  | 0,12   | 0,88   |
|        | L4R4 | 1,09  | 49,51     | 0,59 | 1,04    | 1,61  | 0,43   | 1,80   |
|        | L5R4 | 1,03  | 34,42     | 0,64 | 1,10    | 1,34  | 0,64   | 1,34   |
|        | L6R4 | 0,42  | 21,66     | 0,36 | 0,37    | 0,52  | 0,36   | 0,52   |
|        | L1R4 | 0,94  | 35,53     | 0,77 | 0,95    | 1,11  | 0,25   | 1,45   |

\*Q1 – 1º Quartil; Q3 – 3º Quartil

As vazões de hidrogênio nos ensaios R1, R2, R3 e R4 são representadas na Figura 16. É possível observar que, inicialmente, R1 apresentou vazões inferiores a  $3 \text{ mmolH}_2\cdot\text{h}^{-1}$ , com coeficientes de variação de 72,41% e 22,87% para os lotes L1R1 e L2R1, conforme apresentado na Tabela 7 e na Figura 16. Isso pode ter sido resultante do menor valor de pH efluente obtido em R1 de 4,35 e favorecido uma produção inicial de solventes no reator, de acordo com Lutke-Eversloh e Bahl (2011) e Madigan et. al. (2010).

No lote L3R1, a concentração de açúcar total afluente foi de aproximadamente  $4350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , com vazão média de hidrogênio de  $5,55 \text{ mmolH}_2\cdot\text{h}^{-1}$  e coeficiente de variação de 48,30%. A produção máxima de hidrogênio de  $8,11 \text{ mmolH}_2\cdot\text{h}^{-1}$  foi obtida no 10º dia de operação, seguida por redução na concentração de hidrogênio no biogás de 26% para 21%, entre o 9º e o 11º dia de operação. Essa elevação da vazão pode estar associada ao aumento de açúcares afluente, os quais disponibilizam maior quantidade de substrato aos microrganismos produtores de hidrogênio, conforme Reis e Silva (2011), Tawfik et al. (2013).

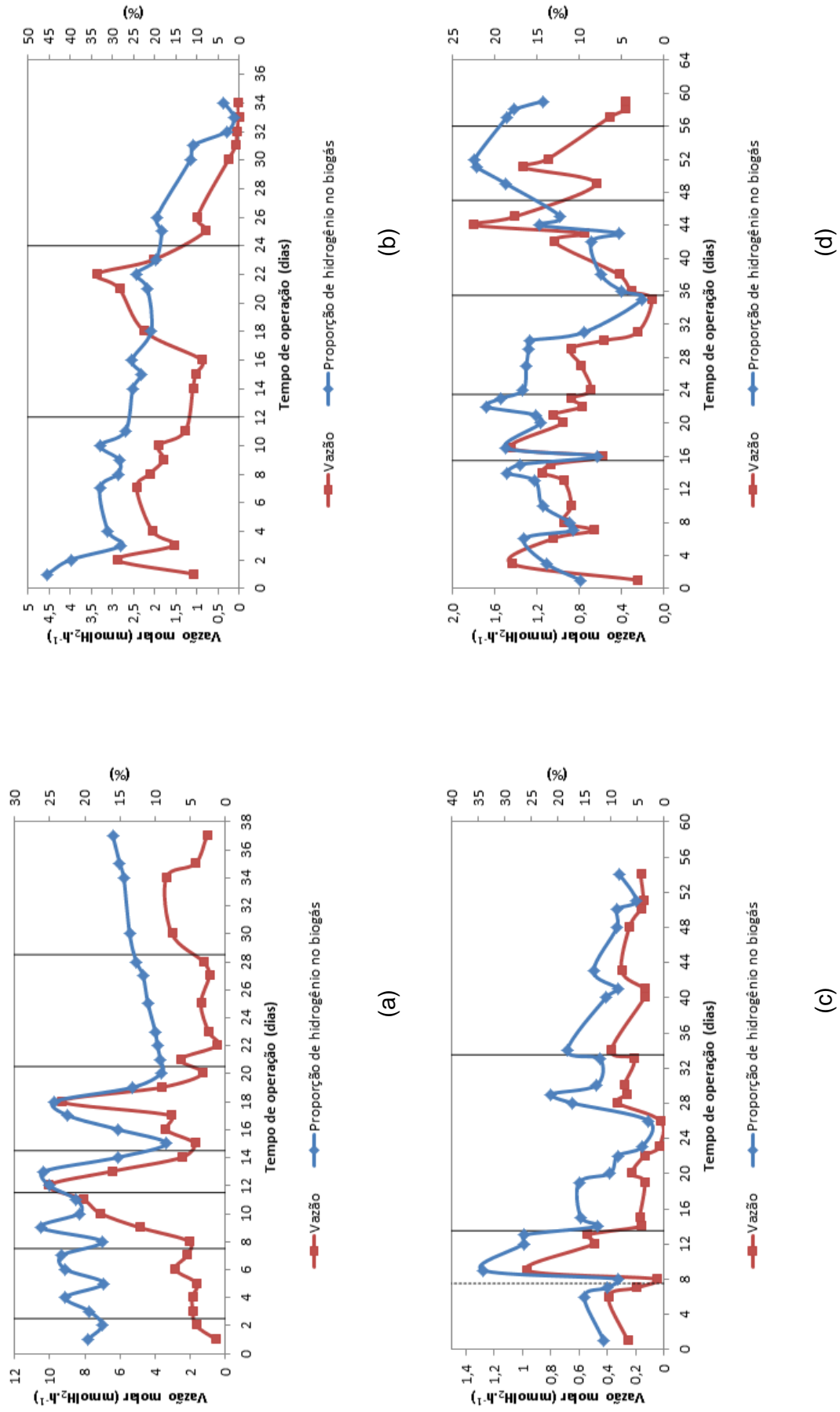


Figura 16 - Vazão molar ( $\text{mmolH}_2\cdot\text{h}^{-1}$ ) e percentagem de hidrogênio nos ensaios (a) R1, (b) R2, (c) R3, (d) R4.

A maior vazão no primeiro ensaio ocorreu no lote L4R1, com máximo de  $10,07 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$ . Na sequência, entre o 12º e 15º dia de operação, o ensaio R1 apresentou queda abrupta na produção do gás hidrogênio, a qual pode ter sido resultante da ocorrência da produção de butanol com pico no 12º dia de operação. Logo, indica alteração da via metabólica e conseqüentemente consumo de hidrogênio para formação de solventes, conforme Chen e Jian (2013) e Lutke-Eversloh e Bahl (2011).

No lote L5R1, também foi observada vazão de  $9,34 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$  e coeficiente de variação de 76,76%, seguida de redução abrupta nas concentrações e na vazão do gás hidrogênio, com elevação nas concentrações de etanol e ácido láctico no efluente do reator(L6R1). Nos lotes L6R1 e L7R1, foram obtidas médias de  $1,27$  e  $2,30 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$ , respectivamente, com elevados coeficientes de variação conforme Tabela 7.

No ensaio R2, foram verificadas vazões molares máximas inferiores as obtidas em R1 e pico de produção no 2º dia de operação com  $2,89 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$ , coeficiente de variação de 29,50% para as produções referentes no lote L1R2, conforme apresentado na Figura 16 e na Tabela 7.

No lote L2R2, com menores concentrações de sólidos no afluente, o reator apresentou inicialmente redução das vazões molares, o qual atingiu  $0,9 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$  e coeficiente de variação de 49,88% com valor máximo de  $3,37 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$ . Concomitantemente a esse comportamento, foi observado o aumento das concentrações de etanol e butanol. Como a faixa de pH de 4 a 6 pode favorecer a solvetogênese, valores de pH inferiores a 4,3 podem ter resultado em favorecimento deste processo, que é agravado devido à ocorrência de pH afluente de 3,54 no 18º dia de operação, conforme Lima et. al, (2001).

A partir do 22º dia de operação ocorreu redução contínua na vazão molar dos gases e o resultado foram vazões inferiores a  $1 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$ , coincidindo com reduções das produções de ácido butírico, apresentadas no lote L3R2. O ensaio foi encerrado no 34º dia com vazão molar de aproximadamente  $0,04 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$ , conforme Figura 16.

Em R3, foi verificada a maior média da vazão molar de  $0,38 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$ , com valor máximo de  $0,98 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$  no 9º dia de operação, após realização da retirada da biomassa no 7º dia do lote L1R3. Perna et. al. (2013) mencionam que a realização e a remoção de biomassa contribuem para a estabilidade do processo de geração de hidrogênio. Entretanto, no presente trabalho, a retirada de material biológico causou redução contínua da produtividade.

A partir do 12º dia de operação, o ensaio apresentou tendência de redução da produção, apesar do aumento das concentrações afluentes de açúcares totais de  $1711$  para  $1876 \text{ mg.L}^{-1}$ , referentes aos lotes L1R3 e L2R3, respectivamente. Essa condição resultou nas menores produções de hidrogênio no 23º e 26º dias de operação de  $0,036$  e  $0,025 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$ , respectivamente. Esse resultado coincide com a elevada concentração do

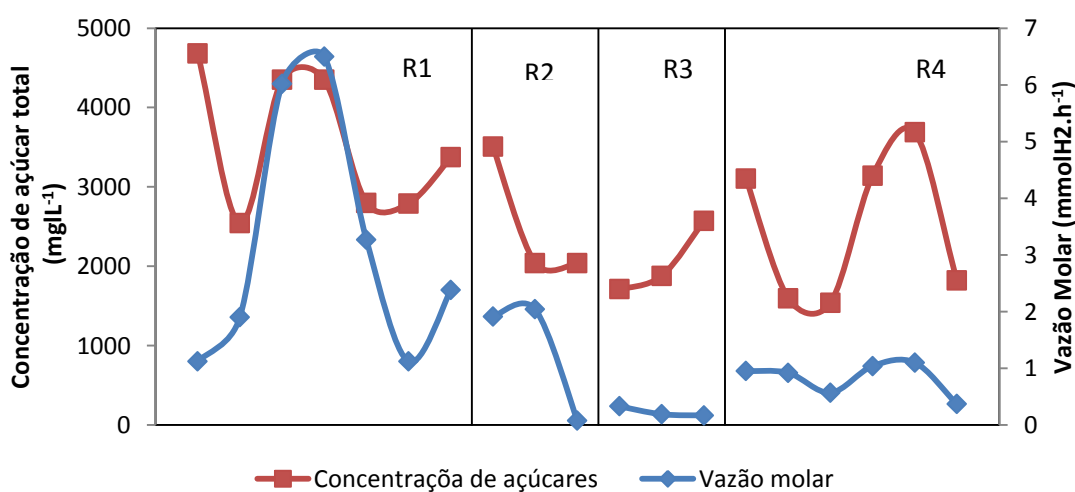
ácido láctico ( $1412 \text{ mg.L}^{-1}$ ) no efluente do ensaio e posterior ao aumento de butanol ocorrido no 22º dia ( $1944 \text{ mg.L}^{-1}$ ), conforme verificado em R1 e R2.

Apesar do aumento das concentrações de açúcares totais ocorrido entre os lotes L2R3 e L3R3, não houve aumento das vazões de hidrogênio e o resultado da vazão média foi de  $0,21 \text{ mmolH}_2.\text{h}^{-1}$ , com elevados coeficientes de variação para 40,08%, conforme apresentado na Tabela 7.

Para o ensaio R4, as médias das produções variaram de 1,09 e  $0,42 \text{ mmol.h}^{-1}$  para os lotes L4R4 e L6R4, cujos coeficientes de variação foram de 49,51% e 21,66%, respectivamente. Apesar das concentrações de L2R4 e L3R4 apresentarem valores próximos em relação aos açúcares totais no efluente de aproximadamente  $1596$  e  $1539 \text{ mg.L}^{-1}$ , o reator apresentou tendência de redução da vazão em L3R4 e atingiu valor mínimo de  $0,12 \text{ mmolH}_2.\text{h}^{-1}$ , conforme apresentado na Tabela 7. Associado a esse resultado ocorreu aumento das médias concentrações de butanol, de  $1460$  para  $18860 \text{ mg.L}^{-1}$ , coincidindo com um pico de ácido láctico no efluente do sistema, no 21º dia de  $201,22 \text{ mg.L}^{-1}$ .

O aumento das concentrações de açúcares totais nos lotes L4R4 e L5R4, com aproximadamente  $3141$  para  $3688 \text{ mg.L}^{-1}$ , resultou em aumento da produção de hidrogênio até o valor máximo de  $1,80 \text{ mmolH}_2.\text{h}^{-1}$  em L4R4, com coeficiente de variação de 49,51%, conforme observado na Figura 16 e na Tabela 7.

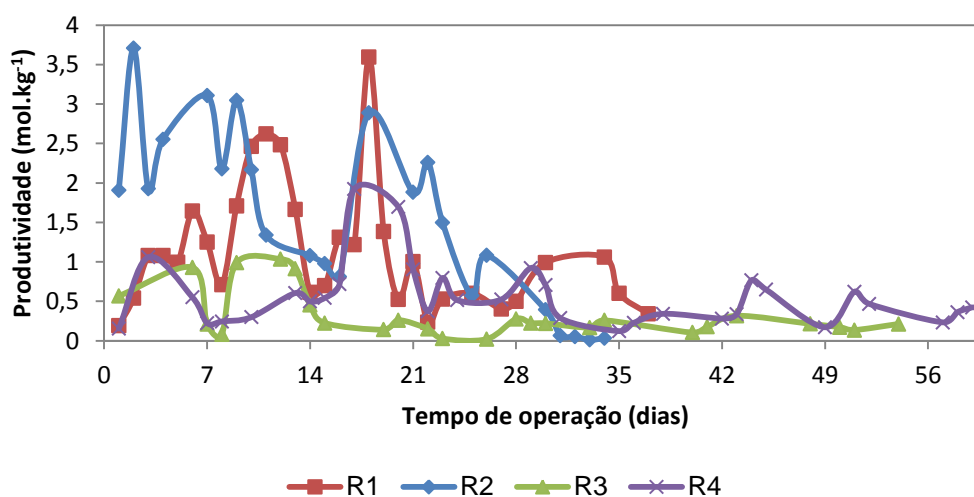
Ao serem observadas as médias das produções dos ensaios, foi possível verificar que os maiores valores ocorreram em R1 nos lotes L3R1, L4R1 e L5R1 com  $5,55$ ,  $6,35$  e  $3,76 \text{ mmolH}_2.\text{h}^{-1}$ , respectivamente. Valores de média foram inferiores a  $2 \text{ mmolH}_2.\text{h}^{-1}$  no início da operação dos ensaios R2, R3 e R4. No lote L3R2 e em toda operação de R3 foi detectada tendência de redução das vazões ao longo do tempo. Os outros lotes apresentaram médias que variaram de  $0,32$  a  $2,09 \text{ mmolH}_2.\text{h}^{-1}$  (Figura 17).



**Figura 17** - Produtividade de hidrogênio em função do consumo de açúcares totais.

## 5.2.2 Produtividade em função do consumo de açúcares totais

A produtividade do gás hidrogênio está apresentada na Figura 18 em função do consumo de açúcares totais pelo tempo nos ensaios R1, R2, R3 e R4, portanto, foi possível visualizar a ocorrência de oscilações na produtividade em todos tratamentos. O maior valor de  $3,70 \text{ mol.kg}^{-1}$  foi observado em R2.



**Figura 18** - Produtividade de hidrogênio em função do consumo de açúcares totais.

Na Tabela 8, a produtividade do gás hidrogênio está apresentada em função do consumo de açúcares totais.

**Tabela 8** - Produtividade de hidrogênio em função do consumo de açúcares totais ( $\text{mol.kg}^{-1}$ )

| Ensaíos | Lotes | Médias | Coef. Var | Q1    | Medianas | Q3    | Mínimo | Máximo |
|---------|-------|--------|-----------|-------|----------|-------|--------|--------|
| R1      | L1R1  | 0,365  | 67,068    |       | 0,365    |       | 0,192  | 0,538  |
|         | L2R1  | 1,210  | 21,420    | 1,037 | 1,081    | 1,447 | 0,995  | 1,642  |
|         | L3R1  | 1,876  | 46,516    | 0,961 | 2,086    | 2,582 | 0,712  | 2,621  |
|         | L4R1  | 1,586  | 59,142    | 0,612 | 1,662    | 2,483 | 0,612  | 2,483  |
|         | L5R1  | 1,455  | 75,955    | 0,654 | 1,263    | 1,938 | 0,522  | 3,595  |
|         | L6R1  | 0,545  | 47,061    | 0,362 | 0,514    | 0,702 | 0,237  | 1,002  |
|         | L7R1  | 0,748  | 45,401    | 0,405 | 0,795    | 1,044 | 0,340  | 1,061  |
| R2      | L1R2  | 2,437  | 30,229    | 1,917 | 2,178    | 3,079 | 1,338  | 3,708  |
|         | L2R2  | 1,628  | 46,684    | 0,978 | 1,497    | 2,260 | 0,810  | 2,889  |
|         | L3R2  | 0,316  | 126,636   | 0,033 | 0,067    | 0,570 | 0,012  | 1,082  |
| R3      | L1R3  | 0,647  | 57,530    | 0,272 | 0,741    | 0,973 | 0,081  | 1,034  |
|         | L2R3  | 0,172  | 51,982    | 0,113 | 0,194    | 0,234 | 0,021  | 0,276  |
|         | L3R3  | 0,199  | 34,051    | 0,145 | 0,195    | 0,247 | 0,104  | 0,317  |
| R4      | L1R4  | 0,464  | 59,869    | 0,234 | 0,498    | 0,578 | 0,154  | 1,059  |
|         | L2R4  | 1,069  | 56,553    | 0,632 | 0,851    | 1,752 | 0,375  | 1,922  |
|         | L3R4  | 0,472  | 59,747    | 0,227 | 0,514    | 0,705 | 0,122  | 0,922  |
|         | L4R4  | 0,475  | 45,772    | 0,310 | 0,341    | 0,708 | 0,282  | 0,768  |
|         | L5R4  | 0,420  | 54,543    | 0,171 | 0,467    | 0,622 | 0,171  | 0,622  |
|         | L6R4  | 0,340  | 28,561    | 0,233 | 0,363    | 0,423 | 0,233  | 0,423  |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil



As maiores médias da produtividade de hidrogênio no ensaio R1 foram de 1,87, 1,59 e 1,455 mol.kg<sup>-1</sup> nos lotes L3R1, L4R1 e L5R1, respectivamente, seguidas de redução na produtividade para 0,54 com obtenção de pico de 6280 mg.L<sup>-1</sup> de etanol no 22º dia. Assim, é possível indicar ocorrência de alteração da via metabólica para solvetogênese (Tabela 8).

No ensaio R2 ocorreu a maior de produtividade de 2,43 mol.kg<sup>-1</sup>, no lote L1R2, seguida de redução das produtividades para 1,62 e 0,067 mol.kg<sup>-1</sup> em L2R2 e L3R2, respectivamente. Em R3, a maior média foi de 0,65 mol.kg<sup>-1</sup> em L1R3, com redução da produção nos lotes subsequentes. Esse comportamento pode estar relacionado à retirada de biomassa realizada no 7º dia de operação (Tabela 8).

Em R4, as médias de produtividade oscilaram de 0,46 a 1,07 mol.kg<sup>-1</sup> nos três primeiros lotes utilizados, com reduções de 0,42 e 0,34 mol.kg<sup>-1</sup> em L5R4 e L6R4, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 8.

Na Figura 18, é possível observar a ocorrência de picos de elevação de rendimento nos reatores seguida de redução abrupta nas produtividades. Mudanças nas vias metabólicas podem justificar esse comportamento, uma vez que o reator continuou consumindo os açúcares presentes no afluente apesar da redução da produção de hidrogênio.

Quando se comparou a manipueira utilizada no Lote L1R2 com os lotes de maiores produtividades dos reatores R1 e R4, foi possível observar que a maior concentração de cálcio ocorreu em L1R2, com 46,04 mg.L<sup>-1</sup> bem como a menor concentração de nitrogênio e de 49,14 mg.L<sup>-1</sup>, com e 5,47 mg.L<sup>-1</sup> de ferro. De acordo com Jiang et. al, (2003), a elevação das concentrações de cálcio diminui o tempo necessário para o crescimento microbiano dos grânulos. Já Yu, Tai e Fang (2001) mencionam que concentrações de cálcio entre 150 a 300 ppm elevam a produção de biomassa.

De acordo com Mano e Kuhn (1999), coenzimas fosfatadas formam complexos com o cálcio e resultam em redução da hidrofobicidade bem como catalisam o processo de oxidação do NADH. Caso o catalizador apresente um grupo carboxílico, o cálcio atua com uma ponte de ligação entre o NADH e o catalisador. Dessa forma, a maior concentração de cálcio pode ser resultante da maior produtividade obtida em L1R2.

Jian *et al.* (2013) mencionam que, apesar dos efluentes ricos em amido serem fonte promissora para produção de hidrogênio, a pequena atividade de enzimas de  $\alpha$ -amilase ocasiona a baixa produtividade. Esses autores obtiveram produtividade de 17,76 mol.kg<sup>-1</sup> de açúcares e vazão de 18,30 mmol.h<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup> com produtividade e duplicada em relação aos microrganismos naturais em um reator em batelada (0,5 L) a partir de microrganismos modificados para aumento da atividade da  $\alpha$ -amilase.

Li e Zhu (2011) observaram produções de 2,71, 1,94 e 4,06 mmolH<sub>2</sub> em 84 horas de operação de um reator anaeróbio de 100 mL, alimentado com efluente sintético composto por 40 g.L<sup>-1</sup> de polpa de mandioca em batelada, com utilização de *Clostridium*

*Thermocellum*, *Thermoanaerobacterium Ateniense* e cultura composta pelos dois microrganismos, respectivamente. Os autores notaram a produção máxima de 4,06 mmols em 84 horas, cujos maiores valores atingidos de etanol e ácido acético foram de 11,21 mmol e 1,59 mmol, respectivamente.

Tawfik *et al.* (2013) obtiveram produtividades de 32,08 e 43,5 molH<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup> a partir das concentrações de 10 e 50 g.DQO.L<sup>-1</sup>, em um reator UASB de 80 L, abastecido pelo resíduo da produção de arroz com efluente. Já Tawfik e El-Qelish (2012) verificaram produtividade de 5,3 LH<sub>2</sub>.d<sup>-1</sup> e atribuíram que a baixa produtividade pode ser ocasionada por acúmulo de ácidos voláteis no sistema. No experimento, os autores avaliaram a co-digestão de efluente de estação de esgoto e resíduo de restaurantes, os quais foram submetidos ao tratamento anaeróbio em reator compartimentado em seis (6) chicanas, com volume de 26 L para cada compartimento.

Ao avaliarem a utilização de um sistema de co-digestão de efluente de fecularia com adição de lodo do sistema de tratamento, resíduo de suinocultura e dejetos bovinos, Wang *et al.* (2013) obtiveram produções diárias de aproximadamente 0,28 a 0,43 mmol.d<sup>-1</sup>, com maiores produções em função da adição de lodo do sistema de tratamento a manipueira e, nesse tratamento, foi obtido o maior pH inicial de 7,55. Para obtenção desses resultados, foram utilizados reatores em batelada, com volume útil de 200 mL.

Cheng *et al.* (2011) produziram 14,04 e 19,14 mol.kg<sup>-1</sup> de açúcares na digestão anaeróbia e foto-fermentação, respectivamente, com utilização de efluente de processamento de mandioca em um sistema de digestão em batelada com volume útil de 300 mL e pH inicial de aproximadamente 6,3.

A partir da utilização de efluente de amido hidrolisado com carga de 15 g.L<sup>-1</sup> de amido, Wang, Lu e Chang (2007) relataram produtividades de hidrogênio de 0,90 e 5,50 molH<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup> em reatores em batelada de volume útil de 100 mL, com valores de pH de 5,5 e 8,0, respectivamente. Lin, Chang e Hung (2008) utilizaram reator de mistura completa de volume útil de 4 L e obtiveram maiores produtividades com pH 5,5. O valor máximo atingido foi de 6,11 mol.kg<sup>-1</sup> de hexose com vazões de 10,4 mmolH<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> a partir de 20 gDQO.L<sup>-1</sup>, com a obtenção de ácido butírico como principal subproduto com 7580 mg.DQO.L<sup>-1</sup>.

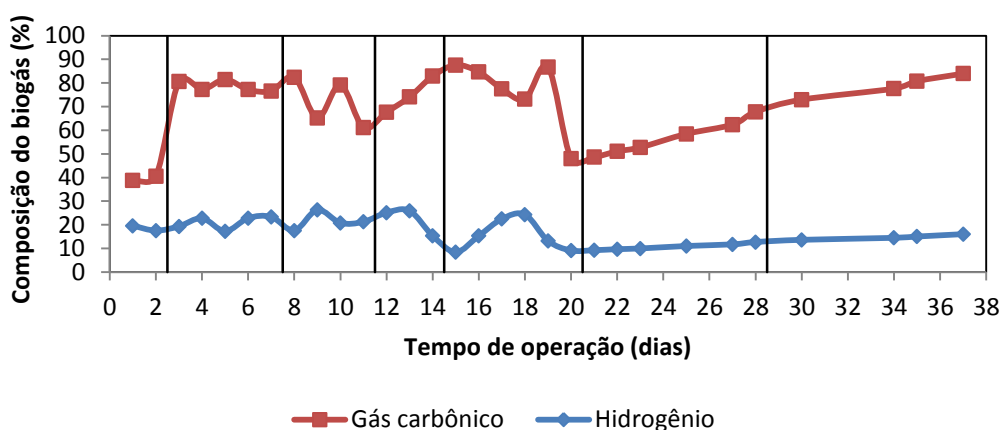
Wu, Chu e Shen (2012) observaram aumento de 8 a 12% na produtividade de hidrogênio com valor máximo de 11,5 mol.kg<sup>-1</sup> de hexose e vazão máxima de 1,22 L.h<sup>-1</sup> com adição de 100 ppm de cálcio em um reator de leito fluidizado de 2,7 L. Os autores notaram predominância de ácido butírico com valores entre 47 e 58% dos metabólitos produzidos pelos microrganismos, cuja concentração de hidrogênio foi em torno de 42%.

Dessa forma, foi possível verificar que as vazões de hidrogênio, obtidas em R1, R2 e R4, foram maiores do que as apresentadas por Wang *et al.*,(2013), com exceção dos lotes L3R2 e L3R6. Foram observadas também produtividades coerentes com as obtidas por Wang, Lu e Chang (2007) para pH 5, nos ensaios R1 e R2, exceto no lotes L1R1 L6R1 L6

R1 L3R2, e produtividades inferiores em R3 e R4. Foi possível observar que as concentrações do afluente utilizado no experimento foram menores do que as relatadas por Lin, Chang e Hung (2008), Tawfik *et al.*,(2013) e podem ter influenciado a produção de hidrogênio obtida no experimento.

### 5.3 Composição do biogás

Na Figura 19, a variação da composição do biogás é apresentada em termos de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> para o ensaio R1 ao longo do período de operação.



**Figura 19** - Composição do biogás em termos de porcentagem de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em R1.

As porcentagens iniciais do gás hidrogênio produzido por R1 foram de 17,56 a 26,33% para os lotes L1R1, L2R1 e L3R1, com coeficientes de variação inferiores a 20% nesse período. No lote L4R1, foi obtido coeficiente de variação superior aos períodos anteriores, o qual atingiu 26,62% com de porcentagem de hidrogênio média de 22,14 %, conforme apresentados na Figura 19 e na Tabela 9.

Entre o 18º e o 20º dia de operação, ocorre redução das concentrações de hidrogênio e dióxido de carbono, com valores de 9,13 e 48,01%, respectivamente, e posterior tendência de recuperação das concentrações de gases. Este fenômeno coincide com a redução do pH efluente de 5,89 no 18º dia para 5,09 no 19º dia, seguida de recuperação dos valores de pH efluente, atingindo máximo de 6,15 no 34º dia de operação.

No lote L5R1, foi verificado o maior coeficiente de variação de 42,97% devido à redução das concentrações de hidrogênio, com média de 15,50%, sem aumento das concentrações nas cargas subsequentes.

As porcentagens do gás carbônico apresentaram coeficientes de variação inferiores a 10% para L1R1, L2R1 e L7R1, cujos resultados foram dados homogêneos de acordo com Pimentel Gomes (2000) e os demais tratamentos apresentaram coeficiente de variação de homogeneidade média dos dados. A operação do reator R1 resultou em porcentagens de

gás carbônico de aproximadamente 76%, com exceção dos lotes L1R1 e L6R1, nos quais foram notadas médias de 39,67 e 58,85%, cujas concentrações de ácido lático e etanol foram de 1574 e 6280 mg.L<sup>-1</sup> no L6R1.

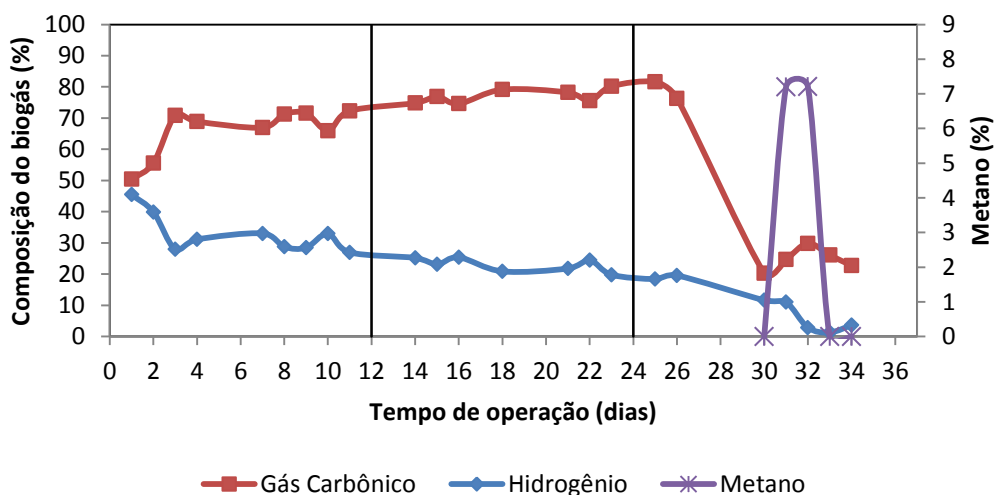
Na Tabela 9, a composição do biogás produzido por R1 (%) é apresentada em termos de porcentagem.

**Tabela 9 -** Composição do biogás produzido por R1 (%)

| Gás           | Lotes | Médias | Coef. Var | Q1    | Medianas | Q3    | Mínimo | Máximo |
|---------------|-------|--------|-----------|-------|----------|-------|--------|--------|
| Hidrogênio    | L1R1  | 18,58  | 7,78      | -     | 18,58    | -     | 17,56  | 19,61  |
|               | L2R1  | 21,11  | 12,60     | 18,32 | 22,76    | 23,08 | 17,30  | 23,37  |
|               | L3R1  | 21,49  | 16,81     | 18,39 | 21,03    | 25,06 | 17,59  | 26,33  |
|               | L4R1  | 22,14  | 26,62     | 15,35 | 25,14    | 25,92 | 15,35  | 25,92  |
|               | L5R1  | 15,50  | 42,97     | 8,97  | 14,29    | 22,94 | 8,47   | 24,32  |
|               | L6R1  | 10,74  | 12,36     | 9,59  | 10,51    | 11,98 | 9,26   | 12,71  |
|               | L7R1  | 14,80  | 6,81      | 13,85 | 14,76    | 15,79 | 13,64  | 16,04  |
| Gás Carbônico | L1R1  | 39,67  | 2,93      | -     | 39,67    | -     | 38,84  | 40,49  |
|               | L2R1  | 78,64  | 2,86      | 76,92 | 77,24    | 81,07 | 76,63  | 81,48  |
|               | L3R1  | 71,98  | 14,46     | 62,15 | 72,17    | 81,61 | 61,15  | 82,41  |
|               | L4R1  | 74,86  | 10,23     | 67,61 | 74,08    | 82,88 | 67,61  | 82,88  |
|               | L5R1  | 76,28  | 19,60     | 66,87 | 81,10    | 86,96 | 48,01  | 87,56  |
|               | L6R1  | 56,85  | 12,94     | 50,47 | 55,61    | 63,73 | 48,64  | 67,80  |
|               | L7R1  | 78,82  | 5,96      | 74,11 | 79,19    | 83,16 | 72,94  | 83,96  |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

Na Figura 20, a variação da composição do biogás é apresentada em termos de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para o ensaio R2 ao longo do período de operação.



**Figura 20 -** Composição do biogás em termos de porcentagem de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no ensaio R2.

As maiores porcentagens de hidrogênio foram obtidas no ensaio R2, com média de 32,74% e coeficiente de variação de 18,91% em L1R2. O início ocorre com percentagem máxima de 45,47%, a qual foi reduzida ao longo do tempo, conforme Figura 20 e Tabela 10.

Concomitante com a redução das concentrações iniciais de hidrogênio, a concentração inicial verificada foi de 50,42% de gás carbônico. Também ocorreu aumento durante a operação para média de 65,97% e coeficiente de variação foi de 11,75% no reator (L1R2).

Em L2R2, as concentrações de hidrogênio reduziram para 23,11% com coeficiente de variação de 9,54%, enquanto as concentrações de gás carbônico foram elevadas para 76,89% com 2,84% de variação. No lote L3R2, foi percebida redução nas concentrações de dióxido de carbono e hidrogênio com médias de 40,24% e 9,78%, respectivamente, com produção de metano, a qual atingiu 7,21% (Figura 20).

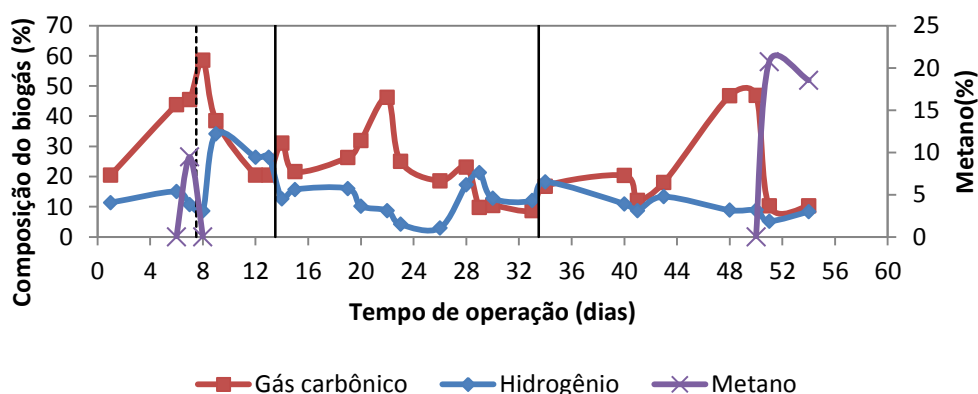
Na Tabela 10, a composição do biogás produzido por R2 (%) é apresentada em termos de porcentagem.

**Tabela 10** - Composição do biogás produzido por R2 (%)

| Gás           | Lotes | Médias | Coef. Var | Q1    | Medianas | Q3    | Mínimo | Máximo |
|---------------|-------|--------|-----------|-------|----------|-------|--------|--------|
| Hidrogênio    | L1R2  | 32,74  | 18,91     | 28,20 | 31,11    | 36,48 | 26,98  | 45,47  |
|               | L2R2  | 22,94  | 9,54      | 20,87 | 23,11    | 25,18 | 19,80  | 25,37  |
|               | L3R2  | 9,78   | 76,02     | 2,88  | 11,04    | 18,41 | 1,29   | 19,55  |
| Gás Carbônico | L1R2  | 65,97  | 11,75     | 60,79 | 68,89    | 71,39 | 50,42  | 72,29  |
|               | L2R2  | 77,06  | 2,84      | 74,82 | 76,89    | 79,13 | 74,63  | 80,20  |
|               | L3R2  | 40,24  | 66,25     | 22,79 | 26,09    | 76,34 | 20,33  | 81,59  |
| Metano        | L3R2  | 2,06   | 170,78    | 0,00  | 0,00     | 7,20  | 0,00   | 7,21   |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

Na Figura 21, a variação da composição do biogás é apresentada em termos de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para o ensaio R3 ao longo do período de operação.



**Figura 21** - Composição do biogás em termos de porcentagem de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no reator R3.

Na Figura 21, é possível observar pico de concentração de CH<sub>4</sub> de 9,45% no 7º dia de operação do ensaio R3 e tendência à redução das concentrações de hidrogênio de 15,05 para 8,61% com aumento dos valores de CO<sub>2</sub> de 43,77 para 58,53%. Dessa forma, foi realizada retirada de biomassa do reator no final desse dia, que resultou em aumento temporário das concentrações de hidrogênio e extinção do gás metano nas demais coletas

realizadas com o lote L1R3, cujas médias foram de 18,19% e 34,87% para H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Em L2R3, foi verificada redução das concentrações do gás hidrogênio, ocorrida no 23º dia de operação do reator, com valor de 4% de hidrogênio, coincidindo com pico nas produções de ácido láctico de 1412,55 mg.L<sup>-1</sup>. No entanto, o ensaio ainda apresentou média de 12,12% e coeficiente de variação de aproximadamente 47,23%. Foram verificados concentração máxima de 46,23% e coeficiente de variação de 51,75% para o dióxido de carbono.

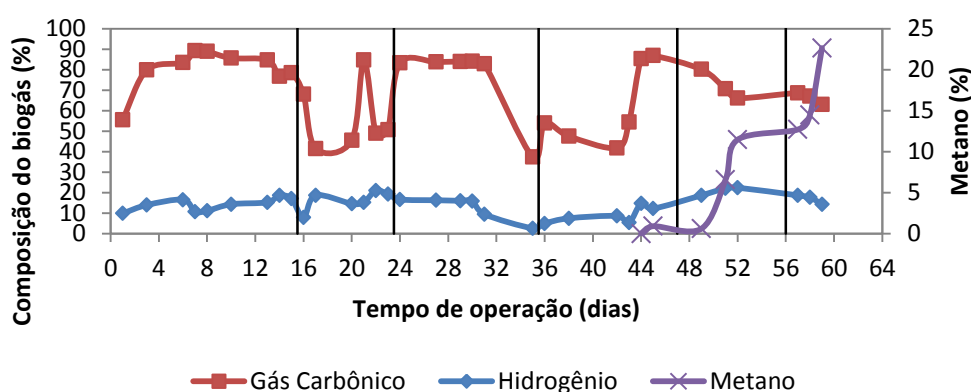
A ocorrência da produção do gás metano foi observada no 51º dia de operação referente ao lote L3R3, com porcentagem de 20,71% e redução de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> para valores de aproximadamente 10% e 5%, respectivamente (Figura 21 e Tabela 11). E, na Tabela 11, a composição do biogás produzido por R3 (%) também é apresentada em termos de porcentagem.

**Tabela 11** - Composição do biogás produzido por R3 (%)

| Gás           | Lotes | Médias | Coef. Var | Q1    | Medianas | Q3    | Mínimo | Máximo |
|---------------|-------|--------|-----------|-------|----------|-------|--------|--------|
| Hidrogênio    | L1R3  | 18,19  | 52,04     | 10,91 | 13,83    | 26,46 | 8,61   | 34,19  |
|               | L2R3  | 12,12  | 47,73     | 7,59  | 12,42    | 16,33 | 2,95   | 21,30  |
|               | L3R3  | 10,32  | 38,09     | 8,48  | 8,87     | 12,72 | 5,24   | 18,23  |
| Gás Carbônico | L1R3  | 34,87  | 40,56     | 20,51 | 34,81    | 45,09 | 20,46  | 58,53  |
|               | L2R3  | 22,18  | 51,75     | 10,26 | 22,38    | 27,75 | 8,76   | 46,23  |
|               | L3R3  | 22,69  | 67,64     | 10,73 | 17,41    | 40,19 | 10,26  | 46,86  |
| Metano        | L1R3  | 1,18   | 282,84    | 0,00  | 0,00     | 0,00  | 0,00   | 9,46   |
|               | L3R3  | 4,91   | 185,54    | 0,00  | 0,00     | 13,90 | 0,00   | 20,71  |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

Na Figura 22, a variação da composição do biogás é apresentada em termos de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para o ensaio R4 ao longo do período de operação.



**Figura 22** - Composição do biogás em termos de porcentagem de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no reator R4.

Na Tabela 12, a composição do biogás produzido por R4 (%) é apresentada em termos de porcentagem.

**Tabela 12 -** Composição do biogás produzido por R4 (%)

| Gás           | Lotes | Médias | Coef. Var | Q1    | Medianas | Q3    | Mínimo | Máximo |
|---------------|-------|--------|-----------|-------|----------|-------|--------|--------|
| Hidrogênio    | L1R4  | 14,17  | 21,44     | 10,95 | 14,36    | 16,79 | 9,88   | 18,60  |
|               | L2R4  | 16,13  | 29,27     | 12,91 | 16,97    | 19,73 | 7,92   | 21,04  |
|               | L3R4  | 11,71  | 51,15     | 4,96  | 15,89    | 16,30 | 2,61   | 16,69  |
|               | L4R4  | 9,69   | 38,72     | 6,44  | 8,62     | 13,48 | 5,38   | 14,72  |
|               | L5R4  | 21,09  | 9,87      | 18,69 | 22,15    | 22,43 | 18,69  | 22,43  |
|               | L6R4  | 16,91  | 13,52     | 14,33 | 17,73    | 18,67 | 14,33  | 18,67  |
| Gás Carbônico | L1R4  | 80,29  | 12,75     | 77,66 | 83,45    | 87,24 | 55,56  | 89,25  |
|               | L2R4  | 56,54  | 29,26     | 44,48 | 49,81    | 72,13 | 41,43  | 84,76  |
|               | L3R4  | 72,74  | 26,28     | 53,87 | 83,31    | 83,96 | 37,41  | 84,11  |
|               | L4R4  | 63,19  | 33,80     | 44,69 | 54,45    | 86,06 | 41,84  | 86,84  |
|               | L5R4  | 72,30  | 9,87      | 66,11 | 70,67    | 80,10 | 66,11  | 80,10  |
|               | L6R4  | 66,23  | 4,34      | 63,04 | 67,02    | 68,63 | 63,04  | 68,63  |
| Metano        | L4R4  | 0,18   | 223,61    | 0,00  | 0,00     | 0,45  | 0,00   | 0,91   |
|               | L5R4  | 6,21   | 87,50     | 0,61  | 6,57     | 11,46 | 0,61   | 11,46  |
|               | L6R4  | 16,60  | 31,93     | 12,70 | 14,46    | 22,63 | 12,70  | 22,63  |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

A partir da Tabela 12, foi possível notar que as médias obtidas em R4 apresentaram valores inferiores aos obtidos nos 1º quartis nos lotes de maior produção, obtidos em R1 (L2R1 e L3R), com exceção da média referente ao lote L5R4 de 21,09% de hidrogênio. Os coeficientes de variação foram superiores a 20% apenas em L5R4.

As porcentagens de CO<sub>2</sub> iniciaram com média de aproximadamente 80,30%, a qual foi reduzida em L2R4 para valores de 56,54% e coeficiente de variação de 29,26%, conforme apresentado na Tabela 12.

Em L4R4, as porcentagens de CO<sub>2</sub> atingiram média de 64,19%, portanto, ocorreu o início da produção do gás metano com porcentagens iniciais de 0,91% no 45º dia. No 52º dia de operação, foi verificado aumento da produção de metano que atingiu 11,46% e até 22,63% no 59º dia, conforme apresentado na Figura 22.

Wu, Chu e Shen (2012) relataram valores de porcentagens de hidrogênio que variaram de 38,8% a 43,9%, com DQO de 20 g.L<sup>-1</sup> e concentração de cálcio, cuja variação foi de 0 a 200 ppm em um reator de leito fixo, com volume de 2,7 L, abastecido com efluente de estação de tratamento de esgoto operado com redução de TDH de 8 h a 2 horas.

Porcentagens de hidrogênio de 44% a 46% foram notadas por Kim *et al.*, (2010) em um reator em batelada sequencial, alimentado com resíduo de restaurante e DQO de aproximadamente 30 g.L<sup>-1</sup>. Tawfik *et al.*, (2013) relataram porcentagens de aproximadamente 52% de hidrogênio a partir de resíduo de processamento de arroz em faixa de pH inicial de 6,3 a 6,7.

As avaliações do resíduo de processamento de mandioca com DQO de aproximadamente 16 g.L<sup>-1</sup> e do tempo de detenção hidráulica com variação entre 24 e 3 h, em reator em batelada sequencial de 14,25 L foram obtidas por Thanwised, Wirojanogud e Reungsang (2012), que obtiveram aproximadamente 15,9; 20,5; 29,5, 22,8 e 11,65% de hidrogênio para TDH de 24, 18, 12, 6 e 3 horas, respectivamente.

Coller *et al.* (2004) obtiveram 54% de hidrogênio com geração de 1,5 molH<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> de glicose, a partir de meio sintético composto de 29 mmol.L<sup>-1</sup> de lactose em um reator em

batelada (2 L) operado em condição termofílica. Aguilar *et al.* (2013) obtiveram porcentagens de hidrogênio de 27% a 36% a partir de resíduos orgânicos de restaurantes com concentrações de dióxido de carbono de 63% a 71% ao avaliarem o efeito do TDH 15 para 1,5 dias, em reator de mistura completa com volume útil de 10 L.

Assim, neste trabalho, foram verificadas porcentagens condizentes com as apresentadas por Thanwised, Wirojanogud e Reungsang (2012) que operaram o reator com DQO afluente semelhante às utilizadas com L5R1 e L2R2. Além disso, foram utilizadas baixas concentrações de matéria orgânica no afluente quando comparadas às aplicadas por Wu, Chu e Shen (2012) e Kim *et al.* (2010). Isso pode ter favorecido a obtenção de baixos valores de concentração de hidrogênio, quando comparados aos valores obtidos pelos autores supracitados.

## 5.4 pH efluente e geração de ácidos

### 5.4.1 pH

Na Tabela 13, estão apresentados os valores de pH nas amostras do efluente dos ensaios R1, R2, R3 e R4.

**Tabela 13 -** Valores de pH nas amostras do efluente dos ensaios

| Ensaio | Lotes | Médias | Coef. Var | Q1   | Medianas | Q3   | Mínimo | Máximo |
|--------|-------|--------|-----------|------|----------|------|--------|--------|
| R1     | L1R1  | 4,75   | 12,14     |      | 4,75     |      | 4,34   | 5,16   |
|        | L2R1  | 5,39   | 3,52      | 5,23 | 5,32     | 5,58 | 5,16   | 5,64   |
|        | L3R1  | 5,13   | 3,72      | 4,96 | 5,11     | 5,32 | 4,92   | 5,38   |
|        | L4R1  | 4,87   | 3,52      | 4,73 | 4,82     | 5,06 | 4,73   | 5,06   |
|        | L5R1  | 5,46   | 7,18      | 5,08 | 5,40     | 5,89 | 5,07   | 5,90   |
|        | L6R1  | 5,32   | 7,62      | 4,96 | 5,27     | 5,74 | 4,85   | 5,85   |
|        | L7R1  | 5,77   | 6,54      | 5,38 | 5,83     | 6,10 | 5,28   | 6,15   |
| R2     | L1R2  | 4,59   | 4,32      | 4,63 | 4,66     | 4,69 | 4,07   | 4,69   |
|        | L2R2  | 4,71   | 0,49      | 4,68 | 4,71     | 4,73 | 4,68   | 4,74   |
|        | L3R2  | 4,59   | 2,89      | 4,47 | 4,53     | 4,69 | 4,45   | 4,80   |
| R3     | L1R3  | 4,50   | 8,03      | 4,24 | 4,60     | 4,72 | 3,79   | 4,89   |
|        | L2R3  | 4,79   | 3,96      | 4,63 | 4,78     | 4,96 | 4,47   | 5,08   |
|        | L3R3  | 4,77   | 1,78      | 4,71 | 4,79     | 4,84 | 4,62   | 4,87   |
| R4     | L1R4  | 4,61   | 4,50      | 4,48 | 4,69     | 4,76 | 4,19   | 4,86   |
|        | L2R4  | 5,13   | 3,69      | 4,98 | 5,18     | 5,25 | 4,82   | 5,38   |
|        | L3R4  | 4,99   | 3,88      | 4,88 | 4,92     | 5,21 | 4,71   | 5,24   |
|        | L4R4  | 4,92   | 1,53      | 4,87 | 4,89     | 4,99 | 4,84   | 5,04   |
|        | L5R4  | 4,78   | 2,99      | 4,62 | 4,81     | 4,90 | 4,62   | 4,90   |
|        | L6R4  | 4,68   | 1,13      | 4,64 | 4,66     | 4,74 | 4,64   | 4,74   |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

Pequena variação dos valores de pH foi observada nas amostras do efluente dos ensaios e coeficientes de variação inferiores a 10%, cujos resultados apresentaram dados homogêneos, com exceção do lote L1R1, com homogeneidade média dos dados e coeficiente de variação de aproximadamente 12%, conforme apresentado na Tabela 13.



As maiores médias dos valores de pH efluente ocorreram nos reator R1, as quais podem indicar que a correção do pH inicial para 6,0 resultou em maiores valores do mesmo nas amostras do efluente dos reatores, conforme apresentado na Tabela 13.

Valores de pH de aproximadamente 5,5 podem favorecer ocorrência de geração de solventes, uma vez que o gênero *Clostridium* apresenta capacidade de produzir álcoois durante o processo de esporulação (BRAMONO *et al.*, 2011). Chen *et al.* (2012) relataram produção de  $100,6 \text{ mLH}_2.\text{gDQO}^{-1}$  em lodo proveniente de estação de tratamento de esgotos em pH 8,0. Tal dado coincide com a maior atividade da enzima piruvato-ferredoxina-oxidoreductase (PFOR), quando os autores variaram o pH de 6,0 a 10 para degradação. Essa faixa de pH também foi recomendada por Kim *et al.* (2011) Lee, Miyaha e Noike (2002).

No entanto, ao avaliarem o efeito do pH na degradação anaeróbia com reator de batelada sequencial (6 L) Chaganti *et al.* (2013) obtiveram produtividades de 1,0 e  $0,94 \text{ molH}_2.\text{mol hexose}^{-1}$  com glicose e xilose, respectivamente, em pH 5. Os autores relataram produção de hidrogênio inferior a  $0,09 \text{ molH}_2.\text{mol}^{-1}$  de hexose para pH 7,6, com aparecimento de  $2,75$  e  $2,27 \text{ molCH}_4.\text{mol}^{-1}$  de hexose adicionada.

Ramos *et al.* (2012) relataram que o pH apresentou influência na produtividade do gás hidrogênio na degradação anaeróbia de resíduo de restaurantes e obtiveram a maior produção em pH 5,5 e concentração de ST de  $90 \text{ g.L}^{-1}$ . No entanto, em concentração de ST de 1, 5, 10 e  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ , os autores verificaram maior produtividade em pH 7,0, com redução do valor máximo de hidrogênio de  $192,2 \text{ mL.gSV}^{-1}\text{d}^{-1}$  equivalente a 26,8% do gás gerado.

De acordo com os autores supracitados, baixos valores de pH no efluente podem ter contribuído para redução da produtividade de hidrogênio, obtida no experimento bem como favorecimento das condições de produção de solventes. No entanto, os valores utilizados estão de acordo com Wu, Yao e Zhu (2010), Xiau, Han e Liu (2010), Hwang *et al.* (2004), os quais variaram o pH de 4,5 a 6,0.

#### **5.4.2 Produção de ácidos voláteis**

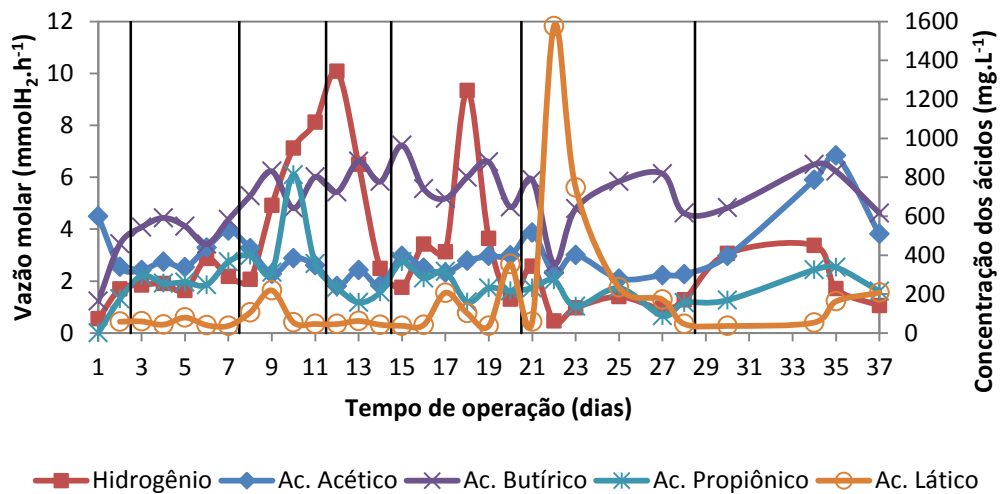
Na Tabela 14, estão apresentadas as concentrações de ácidos voláteis nas amostras do efluente do ensaio R1 e a razão entre as concentrações de ácido butírico e acético.

**Tabela 14 -** Concentração de ácidos voláteis (mg.L<sup>-1</sup>) no efluente do ensaio R1

| AV                                   | Lotes | Médias | Coef. Var | Q1     | Medianas | Q3     | Mínimo | Máximo  |
|--------------------------------------|-------|--------|-----------|--------|----------|--------|--------|---------|
| Lático                               | L1R1  | 29,17  | 141,42    | -      | 29,17    | -      | 0,00   | 58,33   |
|                                      | L2R1  | 51,84  | 34,07     | 38,71  | 42,96    | 69,41  | 36,96  | 79,43   |
|                                      | L3R1  | 106,33 | 74,81     | 48,49  | 79,86    | 190,62 | 46,55  | 219,02  |
|                                      | L4R1  | 50,17  | 20,52     | 42,54  | 46,09    | 61,88  | 42,54  | 61,88   |
|                                      | L5R1  | 129,76 | 98,98     | 36,94  | 71,68    | 243,82 | 36,43  | 354,84  |
|                                      | L6R1  | 472,27 | 126,72    | 55,86  | 202,78   | 954,23 | 46,87  | 1574,99 |
|                                      | L7R1  | 115,19 | 72,19     | 40,79  | 108,41   | 196,36 | 36,37  | 207,56  |
| Acético                              | L1R1  | 469,78 | 39,12     | -      | 469,78   | -      | 339,84 | 599,72  |
|                                      | L2R1  | 398,28 | 21,04     | 330,87 | 365,85   | 481,90 | 323,68 | 525,77  |
|                                      | L3R1  | 367,40 | 15,16     | 314,27 | 365,97   | 421,96 | 303,13 | 434,53  |
|                                      | L4R1  | 269,54 | 17,28     | 241,23 | 244,08   | 323,30 | 241,23 | 323,30  |
|                                      | L5R1  | 366,68 | 10,13     | 327,58 | 382,09   | 395,41 | 309,65 | 398,23  |
|                                      | L6R1  | 350,07 | 26,09     | 291,97 | 305,01   | 428,78 | 279,13 | 514,98  |
|                                      | L7R1  | 649,95 | 36,87     | 422,75 | 647,20   | 879,88 | 394,40 | 910,98  |
| Propiônico                           | L1R1  | 234,19 | 36,09     | -      | 234,19   | -      | 174,42 | 293,96  |
|                                      | L2R1  | 305,43 | 23,25     | 251,57 | 259,78   | 382,10 | 247,35 | 397,86  |
|                                      | L3R1  | 428,77 | 60,92     | 253,32 | 334,06   | 698,93 | 233,80 | 813,16  |
|                                      | L4R1  | 244,12 | 44,35     | 157,46 | 209,41   | 365,48 | 157,46 | 365,48  |
|                                      | L5R1  | 239,11 | 22,84     | 201,50 | 230,94   | 290,58 | 158,82 | 316,22  |
|                                      | L6R1  | 175,16 | 37,67     | 124,79 | 161,78   | 240,83 | 88,49  | 271,35  |
|                                      | L7R1  | 269,83 | 26,39     | 205,16 | 270,07   | 334,25 | 201,82 | 337,35  |
| Butírico                             | L1R1  | 310,13 | 67,07     | -      | 310,13   | -      | 163,06 | 457,21  |
|                                      | L2R1  | 544,49 | 9,84      | 499,81 | 548,61   | 587,10 | 456,15 | 591,30  |
|                                      | L3R1  | 744,25 | 11,75     | 656,77 | 752,94   | 823,05 | 640,94 | 830,19  |
|                                      | L4R1  | 794,39 | 10,10     | 724,01 | 777,36   | 881,81 | 724,01 | 881,81  |
|                                      | L5R1  | 786,39 | 15,13     | 679,61 | 769,97   | 899,20 | 646,46 | 963,56  |
|                                      | L6R1  | 665,43 | 26,03     | 550,16 | 708,12   | 794,90 | 355,95 | 818,42  |
|                                      | L7R1  | 738,65 | 17,26     | 622,73 | 736,34   | 856,87 | 616,08 | 865,83  |
| Razão entre<br>Butírico e<br>Acético | L1R1  | 0,81   | 93,87     | -      | 0,81     | -      | 0,27   | 1,35    |
|                                      | L2R1  | 1,41   | 22,00     | 1,07   | 1,62     | 1,65   | 1,04   | 1,68    |
|                                      | L3R1  | 2,08   | 25,78     | 1,63   | 1,99     | 2,63   | 1,62   | 2,74    |
|                                      | L4R1  | 2,97   | 7,75      | 2,73   | 3,00     | 3,18   | 2,73   | 3,18    |
|                                      | L5R1  | 2,15   | 12,82     | 2,03   | 2,22     | 2,28   | 1,62   | 2,44    |
|                                      | L6R1  | 1,98   | 34,30     | 1,44   | 1,81     | 2,77   | 1,16   | 2,79    |
|                                      | L7R1  | 1,21   | 25,05     | 0,96   | 1,16     | 1,53   | 0,91   | 1,63    |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

As concentrações dos ácidos referentes ao ensaio R1, em função do tempo de operação e da vazão molar de hidrogênio, são apresentadas na Figura 23.

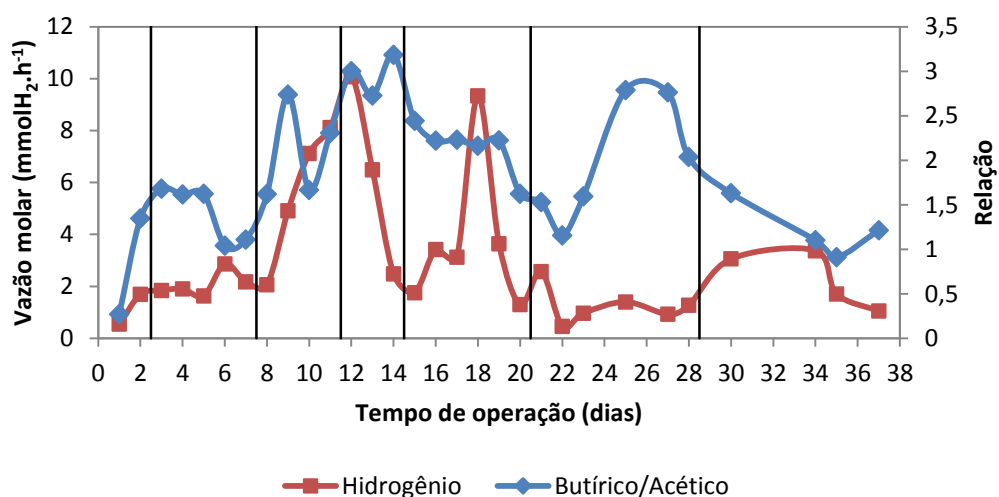
**Figura 23 -** Concentrações de ácidos voláteis no efluente de R1.

Em um instante inicial, foram verificadas médias das concentrações de ácido láctico de 29,17 e 51,84 mg.L<sup>-1</sup> para L1R1 e L2R1, respectivamente. Na Figura 23, pode ser observada a ocorrência de elevação nas concentrações de ácido láctico no 17º e 24º dia de operação e coincide com a redução da produção de hidrogênio, que pode ser resultante do consumo de H<sub>2</sub> no processo de geração do ácido láctico. Foi verificada redução na produção de hidrogênio a partir do 18º dia, com pico de 1575 mg.L<sup>-1</sup> de ácido láctico no 22º dia. Não ocorreu reestabelecimento das maiores produções de hidrogênio após esse período.

As concentrações do ácido acético apresentaram os menores coeficientes de variação de 15,16%, 17,28% e 10,13% para os lotes L3R1, L4R1 e L5R1, respectivamente, com tendência de redução das concentrações entre o 7º e 12º dia de operação, referentes ao período de aumento das produções de hidrogênio. Com a redução das produções de H<sub>2</sub> em L5R6, o reator apresentou maior geração de ácido acético e atingiu valor máximo de aproximadamente 910 mg.L<sup>-1</sup>.

Ao contrário do ácido acético, as concentrações de ácido butírico apresentaram elevação das concentrações iniciais e atingiram as maiores médias nos lotes L3R1, L4R1 e L5R1, com valores médios de 744,25; 794,39 e 786,39 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, com coeficientes de variação inferiores a 20%. O ensaio apresentou redução abrupta cujas concentrações de ácido butírico no 22º dia chegaram a 355,9 mg.L<sup>-1</sup>. Esse dado coincide com o pico de ácido láctico de 1575 mg.L<sup>-1</sup> e a redução das produções de hidrogênio e pode relacionar a produção do gás à produção de ácido butírico.

Esse fato pode ser observado ao se verificar que as razões das concentrações entre o ácido butírico e o ácido acético (AB/AC), apresentadas na Tabela 14 e na Figura 24, resultaram em elevação dos valores nos lotes L3R1, L4R1 e L5R1 para 2,08, 2,99 e 2,15, respectivamente. Logo, coincidem com a elevação da produção de hidrogênio que resultou em valor máximo de produção de 10,07 mmolH<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup> em L4R1 no 12º dia de operação. Dessa forma, o aumento da relação AB/AC, ou seja, redução de acético, ou aumento de butírico favoreceu o aumento das produções de H<sub>2</sub>.



**Figura 24** - Relação entre os Ácidos Butírico e Acético no efluente do R1.

Na Tabela 15, estão apresentadas as concentrações de ácidos voláteis nas amostras do efluente do ensaio R2 e a razão entre as concentrações de ácido butírico e acético.

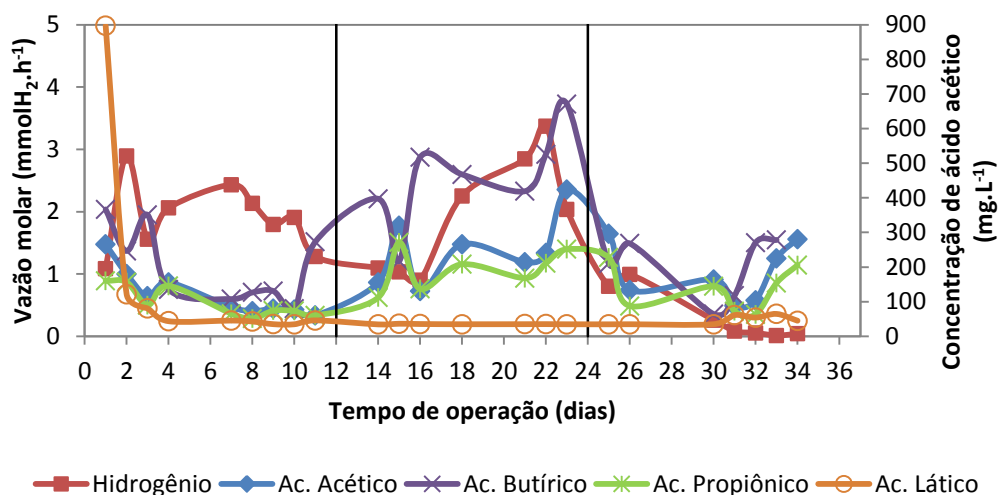
**Tabela 15** - Concentração de ácidos voláteis (mg.L<sup>-1</sup>) no efluente do ensaio R2

| AV                             | Lotes | Médias | Coef. Var | Q1     | Medianas | Q3     | Mínimo | Máximo |
|--------------------------------|-------|--------|-----------|--------|----------|--------|--------|--------|
| Lático                         | L1R2  | 149,72 | 188,17    | 38,94  | 45,56    | 101,13 | 34,84  | 897,19 |
|                                | L2R2  | 35,19  | 1,76      | 34,83  | 35,09    | 35,53  | 34,42  | 36,37  |
|                                | L3R2  | 47,12  | 27,61     | 34,91  | 45,08    | 61,34  | 34,66  | 64,65  |
| Acético                        | L1R2  | 121,11 | 55,87     | 74,89  | 83,77    | 167,80 | 60,10  | 265,40 |
|                                | L2R2  | 250,14 | 39,86     | 155,64 | 240,54   | 319,68 | 131,14 | 423,62 |
|                                | L3R2  | 184,34 | 45,39     | 103,53 | 163,75   | 280,11 | 88,31  | 295,92 |
| Propiônico                     | L1R2  | 97,41  | 45,24     | 62,91  | 73,94    | 151,18 | 51,15  | 160,34 |
|                                | L2R2  | 194,14 | 30,06     | 136,83 | 208,27   | 251,54 | 111,96 | 271,15 |
|                                | L3R2  | 136,42 | 47,56     | 72,49  | 144,40   | 205,47 | 63,21  | 227,49 |
| Butírico                       | L1R2  | 181,88 | 60,96     | 100,18 | 130,68   | 298,56 | 80,14  | 366,43 |
|                                | L2R2  | 402,47 | 29,38     | 272,87 | 419,15   | 517,08 | 217,50 | 525,67 |
|                                | L3R2  | 268,61 | 72,87     | 117,80 | 268,29   | 278,33 | 64,08  | 670,84 |
| Razão entre Butírico e Acético | L1R2  | 1,61   | 35,13     | 1,41   | 1,62     | 2,08   | 0,35   | 2,26   |
|                                | L2R2  | 1,68   | 20,54     | 1,24   | 1,74     | 1,94   | 1,24   | 2,18   |
|                                | L3R2  | 1,36   | 37,37     | 0,99   | 1,20     | 1,64   | 0,73   | 2,27   |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

Conforme apresentado na Tabela 15, foram verificadas a elevada concentração de ácido láctico apenas no primeiro dia de operação do ensaio R2 e a redução de 897 mg.L<sup>-1</sup> para 34,84 mg.L<sup>-1</sup>, com coeficiente de variação de 188,17%. No L2R2, foi obtido coeficiente de variação de 1,76% e média de 35,19 mg.L<sup>-1</sup>.

As concentrações dos ácidos referentes ao ensaio R2, em função do tempo de operação e da vazão molar de hidrogênio, são apresentadas na Figura 25.

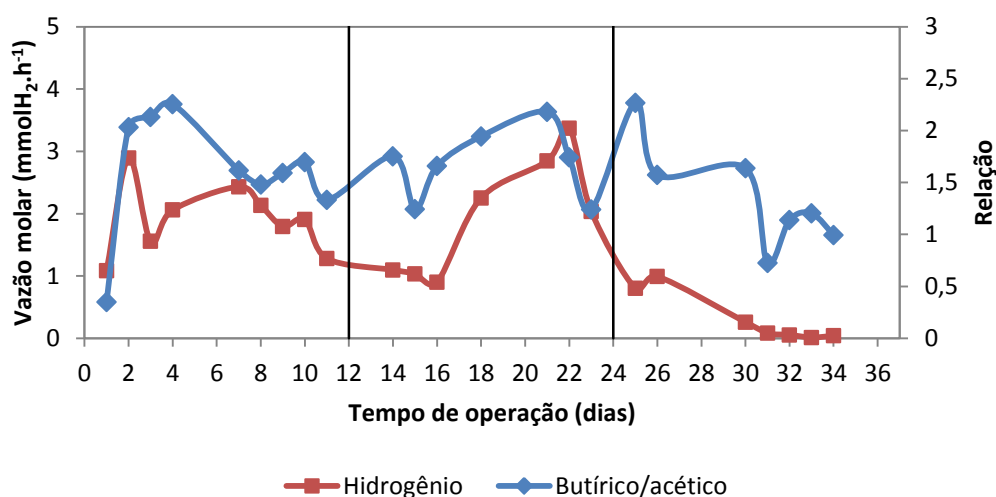


**Figura 25** - Concentrações de ácidos voláteis no efluente de R2.

As concentrações dos ácidos acético e propiônico resultaram em valores com médias de 121,11 e 97,41 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, em L1R2. Foi verificada tendência de aumento de suas concentrações efluente no lote L2R2 até o 15º dia de operação e os valores foram de 319,68 e 271,15 mg.L<sup>-1</sup> para os ácidos acético e propiônico, respectivamente. Dessa forma, coincidiu com a redução das vazões de hidrogênio de 2,42 para 0,89 mmolH<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup> entre o 7º e 16º dias. No L3R2, as concentrações reduziram para 88,31 e 63,21 mg.L<sup>-1</sup> para os ácidos acético e propiônico, respectivamente. A partir do 31º dia de operação, foi verificado novo pico de concentração, que coincidiu com as menores vazões de hidrogênio (0,04 mmolH<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup>).

Em contrapartida, foi observado aumento das concentrações de ácido butírico entre o 10º e 23º dia de operação. Houve, portanto, coincidência quanto ao aumento das médias de 181,88 para 402,74 mg.L<sup>-1</sup> nos lotes L1R2 e L2R2. Reduções nas concentrações de ácido butírico no L3R2 até o 31º dia coincidiram com a diminuição das vazões de hidrogênio no reator.

Já a razão entre as concentrações de ácido butírico e acético resultaram em médias de 1,61 e 1,68 para L1R2 e L2R2, respectivamente. Foi verificada diminuição desta razão para 1,36 em L3R2. Isso, possivelmente, indica que a produção de hidrogênio está associada à produção de ácido butírico, conforme apresentado na Figura 26.



**Figura 26** - Relação entre os Ácidos Butírico e Acético no efluente de R2.

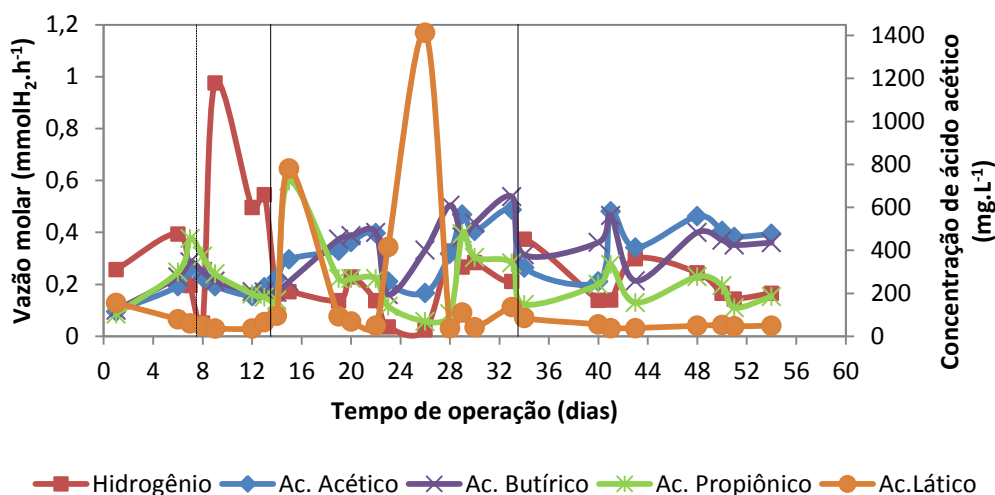
Na Tabela 16, as concentrações de ácidos voláteis são apresentadas nas amostras do efluente do ensaio R3 e a razão entre as concentrações de ácido butírico e acético.

**Tabela 16** - Concentração de ácidos voláteis ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) no efluente do ensaio R3

| AV                             | Lotes | Médias | Coef. Var | Q1     | Medianas | Q3     | Mínimo | Máximo  |
|--------------------------------|-------|--------|-----------|--------|----------|--------|--------|---------|
| Lático                         | L1R3  | 72,23  | 54,78     | 39,35  | 62,98    | 92,29  | 35,96  | 155,56  |
|                                | L2R3  | 314,63 | 143,62    | 47,62  | 101,51   | 507,38 | 38,17  | 1412,56 |
|                                | L3R3  | 51,93  | 28,27     | 40,54  | 49,45    | 54,57  | 38,41  | 85,00   |
| Acético                        | L1R3  | 232,77 | 26,41     | 197,44 | 232,63   | 274,49 | 116,04 | 319,12  |
|                                | L2R3  | 416,23 | 29,89     | 332,21 | 418,49   | 509,60 | 202,00 | 589,08  |
|                                | L3R3  | 444,94 | 25,10     | 343,33 | 469,79   | 541,56 | 255,80 | 581,30  |
| Propiônico                     | L1R3  | 258,84 | 45,19     | 172,19 | 244,08   | 354,38 | 104,14 | 455,14  |
|                                | L2R3  | 302,90 | 63,82     | 131,06 | 268,67   | 394,70 | 69,80  | 723,10  |
|                                | L3R3  | 214,11 | 32,78     | 150,80 | 210,62   | 268,59 | 133,46 | 333,65  |
| Butírico                       | L1R3  | 239,93 | 29,20     | 204,68 | 232,29   | 295,31 | 121,00 | 346,14  |
|                                | L2R3  | 450,19 | 31,32     | 365,17 | 464,82   | 546,90 | 194,19 | 650,33  |
|                                | L3R3  | 428,50 | 20,23     | 390,94 | 436,56   | 474,36 | 258,12 | 561,53  |
| Razão entre Butírico e Acético | L1R3  | 1,03   | 13,43     | 0,94   | 1,09     | 1,11   | 0,76   | 1,19    |
|                                | L2R3  | 1,12   | 34,81     | 0,80   | 1,07     | 1,25   | 0,71   | 1,99    |
|                                | L3R3  | 1,01   | 31,65     | 0,88   | 0,92     | 1,13   | 0,62   | 1,71    |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

As concentrações dos ácidos referentes ao ensaio R3, em função do tempo de operação e da vazão molar de hidrogênio, estão apresentadas na Figura 27.

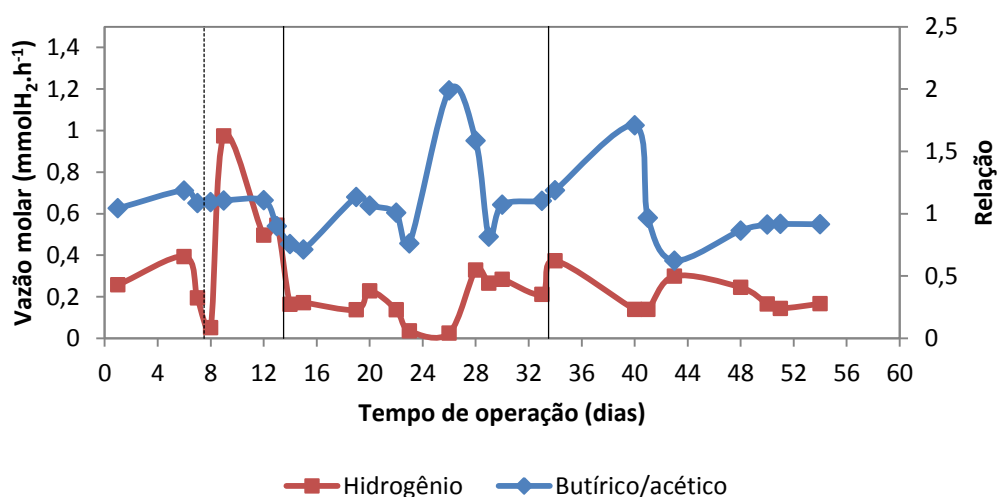


**Figura 27** - Concentrações de ácidos graxos voláteis no ensaio R3.

Inicialmente, em R3, foram verificadas concentrações de ácidos acético, propiônico e butírico de 116,03; 104,14 e 120,99  $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente. No 7º dia de operação, observou-se pico de concentração dos ácidos acético, propiônico e butírico de 319,12, 455,14 e 346,13  $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente, com redução da produtividade de  $\text{H}_2$  ( $0,05 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$ ) para a razão AB/AC de 1,09, conforme apresentado nas Figura 28 e Tabela 16.

A partir do L2R3, verificou-se aumento do valor das médias referentes aos ácidos acético e butírico para 416,23 e 450,19  $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente, e coeficientes de variação de aproximadamente 30%. A razão entre os ácidos butírico e acético resultou em valores próximos a 1,0, com coeficientes de variação de 13,46; 34,81 e 31,62% para os lotes L1R3, L2R3 e L3R3, respectivamente.

A partir da Figura 28, foi possível observar que as menores produções de hidrogênio coincidiram com os maiores valores das razões entre os ácidos butírico e acético, diferente do ocorrido nos ensaios R1 e R2. Dessa forma, pode ter ocorrido consumo de  $\text{H}_2$  devido ao aumento das concentrações de ácido láctico com pico de  $1412 \text{ mg.L}^{-1}$  em L2R3. As concentrações de ácido propiônico apresentaram valor máximo de  $710,3 \text{ mg.L}^{-1}$  no 15º dia de operação. Essas coincidiram com o pico de ácido láctico ocorrido após a redução da produtividade de 0,97 para  $0,17 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$ , referente ao 9º e 15º dias. As médias obtidas de ácido propiônico foram de 258, 302 e 214  $\text{mg.L}^{-1}$ , para os lotes L1R3, L2R3 e L2R3, respectivamente.



**Figura 28** - Relação entre os Ácidos Butírico e Acético no efluente de R3.

Na Tabela 17, as concentrações de ácidos voláteis estão apresentadas nas amostras do efluente do ensaio R4 e a razão entre as concentrações de ácido butírico e acético.

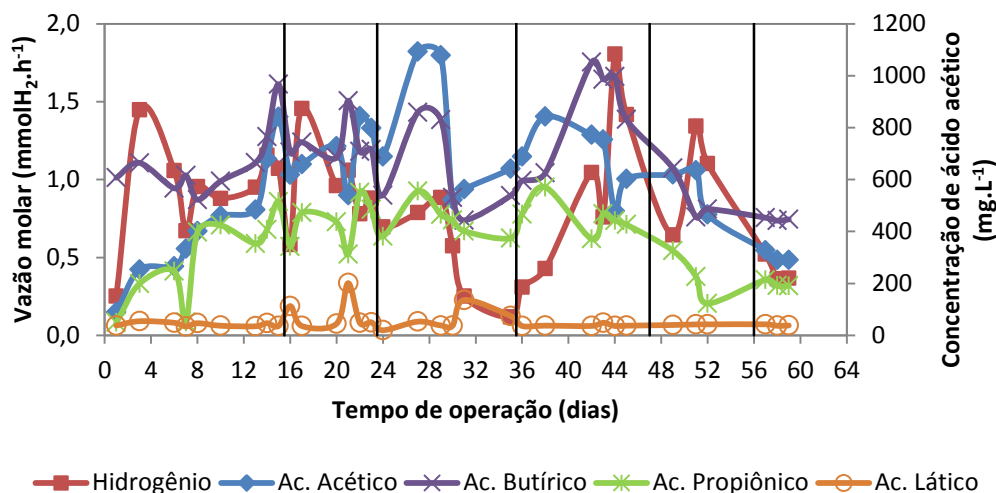
**Tabela 17** - Concentração de ácidos voláteis ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) no efluente do ensaio R4

| AV                             | Lotes | Médias | Coef. Var | Q1     | Medianas | Q3      | Mínimo | Máximo  |
|--------------------------------|-------|--------|-----------|--------|----------|---------|--------|---------|
| Lático                         | L1R4  | 41,95  | 17,43     | 35,73  | 37,90    | 47,69   | 34,28  | 54,57   |
|                                | L2R4  | 82,30  | 78,35     | 42,65  | 49,38    | 134,97  | 36,06  | 201,22  |
|                                | L3R4  | 56,41  | 69,29     | 36,16  | 37,91    | 74,86   | 19,70  | 136,06  |
|                                | L4R4  | 39,19  | 13,49     | 36,22  | 37,40    | 43,05   | 36,11  | 48,58   |
|                                | L5R4  | 41,57  | 3,33      | 39,97  | 42,29    | 42,44   | 39,97  | 42,44   |
|                                | L6R4  | 39,26  | 7,49      | 37,03  | 38,16    | 42,59   | 37,03  | 42,59   |
| Acético                        | L1R4  | 422,93 | 54,07     | 259,42 | 401,39   | 581,17  | 89,18  | 840,82  |
|                                | L2R4  | 697,55 | 16,39     | 598,32 | 693,30   | 809,66  | 538,87 | 843,21  |
|                                | L3R4  | 753,30 | 31,20     | 562,97 | 687,99   | 1078,40 | 522,04 | 1092,40 |
|                                | L4R4  | 690,11 | 21,32     | 540,55 | 754,16   | 807,64  | 478,61 | 842,78  |
|                                | L5R4  | 573,10 | 16,38     | 465,13 | 618,89   | 635,28  | 465,13 | 635,28  |
|                                | L6R4  | 302,82 | 7,06      | 290,16 | 290,82   | 327,49  | 290,16 | 327,49  |
| Propiônico                     | L1R4  | 293,73 | 56,81     | 124,87 | 353,38   | 415,69  | 49,41  | 514,13  |
|                                | L2R4  | 433,09 | 20,78     | 335,10 | 454,38   | 500,92  | 312,80 | 549,81  |
|                                | L3R4  | 441,14 | 14,24     | 381,66 | 443,78   | 466,48  | 374,63 | 554,97  |
|                                | L4R4  | 455,64 | 16,11     | 398,74 | 442,13   | 519,30  | 371,01 | 570,57  |
|                                | L5R4  | 225,29 | 45,19     | 122,89 | 226,49   | 326,48  | 122,89 | 326,48  |
|                                | L6R4  | 198,69 | 6,74      | 190,89 | 191,03   | 214,16  | 190,89 | 214,16  |
| Butírico                       | L1R4  | 662,86 | 20,08     | 580,10 | 615,90   | 714,53  | 522,45 | 966,69  |
|                                | L2R4  | 743,45 | 10,86     | 700,13 | 711,82   | 783,71  | 684,40 | 903,51  |
|                                | L3R4  | 619,41 | 25,88     | 530,81 | 539,82   | 829,87  | 443,16 | 859,08  |
|                                | L4R4  | 898,07 | 19,29     | 728,17 | 986,04   | 1023,98 | 625,06 | 1051,75 |
|                                | L5R4  | 528,51 | 19,07     | 455,77 | 486,24   | 643,52  | 455,77 | 643,52  |
|                                | L6R4  | 447,08 | 1,27      | 441,74 | 446,44   | 453,08  | 441,74 | 453,08  |
| Razão entre Butírico e Acético | L1R4  | 1,43   | 51,63     | 1,14   | 1,30     | 1,99    | 0,00   | 2,62    |
|                                | L2R4  | 1,10   | 27,77     | 0,88   | 1,03     | 1,28    | 0,84   | 1,68    |
|                                | L3R4  | 0,84   | 10,42     | 0,78   | 0,79     | 0,87    | 0,77   | 1,02    |
|                                | L4R4  | 1,37   | 34,61     | 1,02   | 1,36     | 1,73    | 0,74   | 2,08    |
|                                | L5R4  | 0,93   | 20,10     | 0,72   | 1,04     | 1,05    | 0,72   | 1,05    |
|                                | L6R4  | 1,48   | 5,68      | 1,38   | 1,52     | 1,54    | 1,38   | 1,54    |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil



As concentrações dos ácidos referentes ao ensaio R4, em função do tempo de operação e da vazão molar de hidrogênio, estão apresentadas na Figura 29.



**Figura 29** - Concentrações de ácidos em graxos voláteis no ensaio R4.

Na Tabela 17, foi possível verificar que a maior concentração de ácido láctico ocorreu em L2R4, com 201,22 mg.L<sup>-1</sup>. E a redução da produção de hidrogênio foi de 1,46 para 0,78 mmolH<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup> para 17<sup>o</sup> e 22<sup>o</sup> dias de operação. Essa relação também é verificada em L3R4, com as reduções das vazões molares de hidrogênio (0,25 e 0,12 mmolH<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup>), e coincide com o aumento na concentração do ácido láctico no efluente entre o 31<sup>o</sup> e 35<sup>o</sup> dias de operação. Os maiores coeficientes de variação da produção de ácido láctico foram obtidos nos lotes L2R4 e L3R4 com 78,35 e 69,29%, respectivamente, e coeficientes de variação inferiores a 20% nos demais lotes.

Nos lotes L2R4, L3R4 e L4R4, as concentrações médias de ácido propiônico de aproximadamente 450 mg.L<sup>-1</sup> foram verificadas no reator, com redução dos ácidos para 226 e 198 mg.L<sup>-1</sup> em L5R4 e L6R4. Os maiores coeficientes de variação foram obtidos em L1R4 e L5R4 de 56,81 e 45,19%, respectivamente. Foi observada a redução das concentrações dos ácidos acético, propiônico e butírico no L5R4 de 17,93; 48,72 e 50,68% respectivamente, em relação ao lote L4R4.

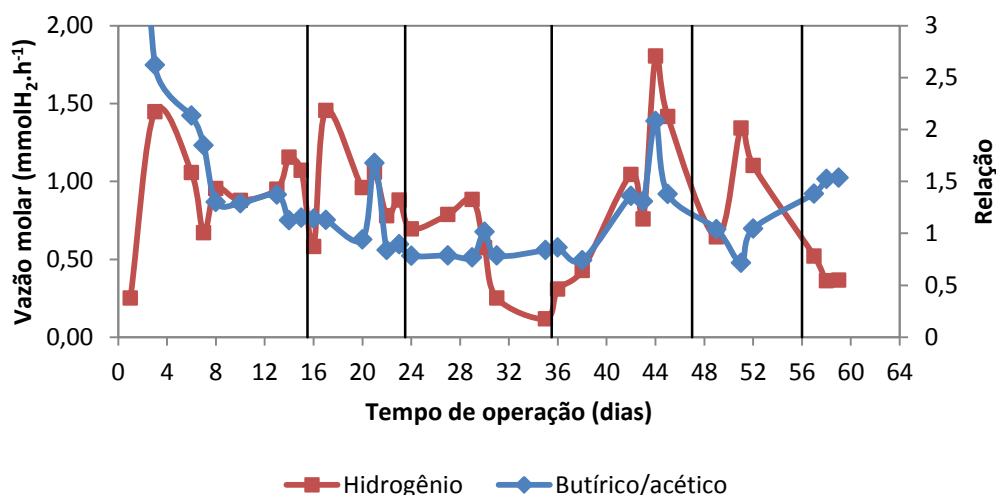
Nos lotes L1R4 e L2R4, foi observada elevação das concentrações médias de ácido acético, com 1092,40 mg.L<sup>-1</sup> no L3R4, cuja média foi de 753,3 mg.L<sup>-1</sup>, com redução na produtividade de hidrogênio para valores de 0,95 e 0,52 mmolH<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup>, referentes aos lotes L2R4 e L3R4, respectivamente.

A partir da Tabela 17 e da Figura 29, foi observado que o aumento da concentração de ácido acético ocorre simultaneamente ao aumento da produtividade de hidrogênio até o 17<sup>o</sup> dia de operação, seguido de inversão no comportamento a partir desse momento, que

pode indicar alteração nas vias metabólicas, uma vez que o hidrogênio também pode ser obtido da degradação de açúcares em ácido acético, conforme Madigan et al. 2010.

O ácido butírico apresentou médias de aproximadamente 662 e 743 mg.L<sup>-1</sup> em L1R4 e L2R4, respectivamente e redução da média para 619 mg.L<sup>-1</sup> em L3R4. A maior média foi obtida em L4R4, com valor de 898 mg.L<sup>-1</sup>, portanto, coincidiu com o aumento da produtividade ocorrida no mesmo período de média 1,09 mmol.H<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup> e máximo de 1,8 mmol.H<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup>. Observou-se também comportamento semelhante entre a produtividade e a concentração de ácido butírico a partir do 31º dia (L3R4). Isso indica que a geração de hidrogênio pode ter sido vinculada à produção do ácido butírico a partir desse momento, assim como nos ensaios R1 e R2.

As razões entre os ácidos butírico e acético apresentaram valores médios que variaram de 0,84 a 1,48, com menor média em L3R4, coincidentes com o aumento da razão butírico/acético em L4R4 e da produtividade no mesmo período. Esse resultado reforça a hipótese da geração de hidrogênio estar associada às maiores concentrações de ácido butírico, conforme apresentado na Figura 30.



**Figura 30** - Relação entre os Ácidos Butírico e Acético no efluente de R4.

Wang *et al.*,(2013) relataram que a produção de hidrogênio a partir de efluente de processamento de mandioca ocasiona favorecimento da produção de ácido butírico. Observa-se também a predominância das concentrações de ácido butírico e láctico no efluente. Os autores destacaram ainda que a concentração do ácido butírico foi de aproximadamente 3200 mg.L<sup>-1</sup>, equivalente a 55% dos ácidos voláteis gerados.

Guo *et al.* (2013), ao avaliarem a degradação de resíduos de processamento de alimentos, relataram que as produções de acetato são um bom indicador de produtividade de hidrogênio, devido à possibilidade da coexistência de microrganismos homoacetogênicos no reator. Foram relatadas as maiores produtividades nos tratamentos que apresentaram

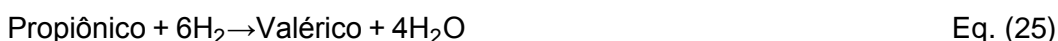
maiores concentrações de ácido butírico com valor máximo de 333 mg.gST<sup>-1</sup> e produtividade de hidrogênio de 224 mgH<sub>2</sub>.gST<sup>-1</sup>.

Nathao *et al.* (2013) avaliaram ensaios em batelada com reatores de 500 mL em dois estágios para produção de hidrogênio e metano, a partir de resíduo sintético composto por 65% de carboidratos. Os autores observaram que os principais produtos gerados na produção do bio-hidrogênio foram os ácidos butírico e acético com concentrações máximas de 22 e 17 mmol.L<sup>-1</sup>, respectivamente, para a produtividade de 7,5 mLH<sub>2</sub>.gSSV<sup>-1</sup> e concentrações de etanol e ácido propiônico, inferiores a 5 mmol.L<sup>-1</sup>.

De acordo com Zheng e Yu (2005), as concentrações de butirato, a partir de 6,27 g.L<sup>-1</sup>, podem resultar na inibição da produção de hidrogênio. Foi ressaltado pelos autores que a maior produtividade de hidrogênio ocorreu com concentração de ácido butírico de 2132 mg.L<sup>-1</sup>. Houve equivalência de 90% das concentrações dos ácidos presentes em fermentação realizada com volume útil de 300 mL, submetido à agitação constante de 150 rpm e temperatura de 37 °C e uso de solução de glicose de 10g.L como fonte de carbono.

Guo *et al.* (2013) observaram que a produção de ácido láctico resulta em baixa produtividade de hidrogênio a partir de reatores em batelada de 600 mL de volume útil, mantidos a 37° C com uso de resíduo de processamento de alimentos. O mesmo comportamento foi observado por Kim *et al.* (2010) em um reator em batelada sequencial de 0,15 m<sup>3</sup>, ao utilizarem resíduo de restaurante, relataram a baixa produtividade de hidrogênio associada à elevação das concentrações dos ácidos láctico e propiônico, convertidos a ácido valérico a partir do consumo de hidrogênio (Equações 24 e 25). Kim *et al.* (2010) notaram que a produção máxima de hidrogênio de 0,54 molH<sub>2</sub>.molhexose<sup>-1</sup>, relacionada às maiores concentrações dos ácidos láctico, acético, propiônico e butírico de 0,5, 5,1, 1,2 e 12,3 gDQO.L<sup>-1</sup>.

Assim como Guo *et al.* (2013) e Kim *et al.* (2010), foi observado neste trabalho que a presença dos ácidos láctico e propiônico resultaram em reduções das produções de hidrogênio.



Um reator em batelada (1 L) foi submetido à temperatura de 37°C a fim de parar a produção de hidrogênio a partir de solução de carboidratos e proteína de 52 e 36,2%. Clark *et al.* (2012) obtiveram concentrações de ácidos butírico, acético e propiônico de aproximadamente 681; 479 e 7,3 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, para produtividade máxima de 129 mgH<sub>2</sub>.gSV<sup>-1</sup>. Segundo os autores, o aumento da concentração de ácido acético pode favorecer microrganismos metanogênicos homoacetogênicos e contribuir para a produção

de metano. Dessa forma, as observações realizadas no presente trabalho estão em acordo com Wang *et al.* (2013), Guo *et al.* (2013) e Zheng e Yu (2005), que consideraram a produção de ácido butírico fundamental para geração anaeróbia de hidrogênio.

## 5.5 Produção de álcoois

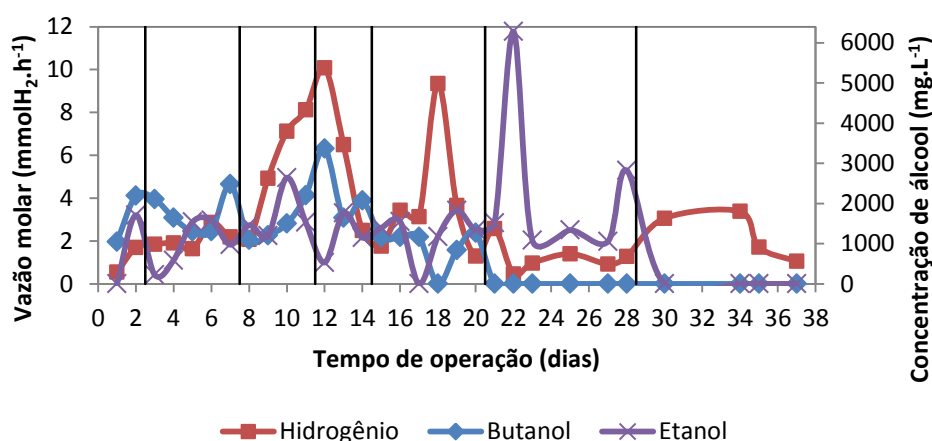
Na Tabela 18, as concentrações dos álcoois etanol e butanol estão apresentadas no efluente do ensaio R1.

**Tabela 18** - Concentração efluente dos álcoois ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) para o ensaio R1

| Álcoois | Lotes | Médias  | Coef. Var | Q1      | Medianas | Q3      | Mínimo  | Máximo  |
|---------|-------|---------|-----------|---------|----------|---------|---------|---------|
| Etanol  | L1R1  | 854,75  | 141,42    | -       | 854,75   | -       | 0,00    | 1709,50 |
|         | L2R1  | 982,80  | 60,21     | 407,00  | 976,00   | 1562,00 | 226,00  | 1583,50 |
|         | L3R1  | 1707,75 | 37,52     | 1261,38 | 1496,00  | 2365,88 | 1195,00 | 2644,00 |
|         | L4R1  | 1148,50 | 53,44     | 533,00  | 1152,00  | 1760,50 | 533,00  | 1760,50 |
|         | L5R1  | 1215,58 | 52,21     | 882,75  | 1369,25  | 1620,50 | 0,00    | 1826,00 |
|         | L6R1  | 2350,33 | 86,49     | 1077,00 | 1430,00  | 3688,00 | 1053,00 | 6280,00 |
|         | L7R1  | 0,00    |           | 0,00    | 0,00     | 0,00    | 0,00    | 0,00    |
| Butanol | L1R1  | 1622,00 | 49,87     | -       | 1622,00  | -       | 1050,00 | 2194,00 |
|         | L2R1  | 1768,70 | 29,17     | 1306,50 | 1641,50  | 2294,50 | 1302,00 | 2479,00 |
|         | L3R1  | 1498,63 | 33,18     | 1120,38 | 1351,75  | 2023,75 | 1092,00 | 2199,00 |
|         | L4R1  | 2361,33 | 38,04     | 1642,00 | 2074,00  | 3368,00 | 1642,00 | 3368,00 |
|         | L5R1  | 932,32  | 51,45     | 627,68  | 1161,00  | 1193,25 | 0,00    | 1266,00 |
|         | L6R1  | 0,00    |           | 0,00    | 0,00     | 0,00    | 0,00    | 0,00    |
|         | L7R1  | 0,00    |           | 0,00    | 0,00     | 0,00    | 0,00    | 0,00    |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

A geração de etanol ocorrida no ensaio R1 resultou em média  $2350 \text{ mg.L}^{-1}$  em L6R1, cuja produção máxima ocorreu no 22º dia de operação com concentração de aproximadamente  $6280 \text{ mg.L}^{-1}$ . Não foi detectado etanol no 18º dia e coincidiu com elevadas produções de hidrogênio ( $9,33 \text{ mmolH}_2\text{.h}^{-1}$ ). A partir do 22º (L6R1) dia de operação, não foram detectadas concentrações de butanol, conforme apresentado na Tabela 18 e na Figura 31.



**Figura 31** - Concentrações de Etanol e Butanol no efluente de R1.

Na Tabela 19, as concentrações dos álcoois etanol e butanol estão apresentadas no efluente do ensaio R2 e a razão entre butanol e ácido butírico.

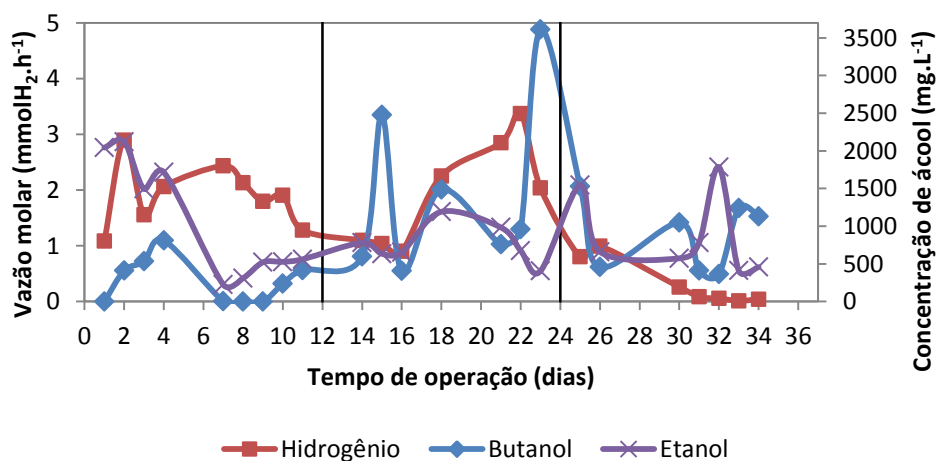
**Tabela 19** - Concentração efluente dos álcoois ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) para o ensaio R2

| Álcoois  | Lotes | Médias  | Coef. Var | Q1     | Medianas | Q3      | Mínimo | Máximo  |
|----------|-------|---------|-----------|--------|----------|---------|--------|---------|
| Etanol   | L1R2  | 1057,50 | 73,15     | 416,50 | 561,00   | 1879,75 | 224,50 | 2118,50 |
|          | L2R2  | 760,50  | 33,83     | 634,00 | 675,00   | 983,50  | 405,50 | 1192,00 |
|          | L3R2  | 887,64  | 61,89     | 457,00 | 660,00   | 1545,50 | 410,00 | 1784,00 |
| Butanol  | L1R2  | 267,81  | 109,84    | 0,00   | 236,00   | 474,88  | 0,00   | 810,00  |
|          | L2R2  | 1471,36 | 79,70     | 597,50 | 960,50   | 2476,50 | 407,00 | 3610,50 |
|          | L3R2  | 882,93  | 52,82     | 411,50 | 1047,00  | 1240,50 | 363,50 | 1530,00 |
| Razão    | L1R2  | 1,40    | 123,02    | 0,00   | 1,12     | 2,24    | 0,00   | 5,20    |
| Butanol  | L2R2  | 3,42    | 63,70     | 1,87   | 2,29     | 6,23    | 1,62   | 6,87    |
| Butírico | L3R2  | 3,79    | 38,84     | 2,28   | 3,90     | 4,58    | 2,19   | 6,42    |

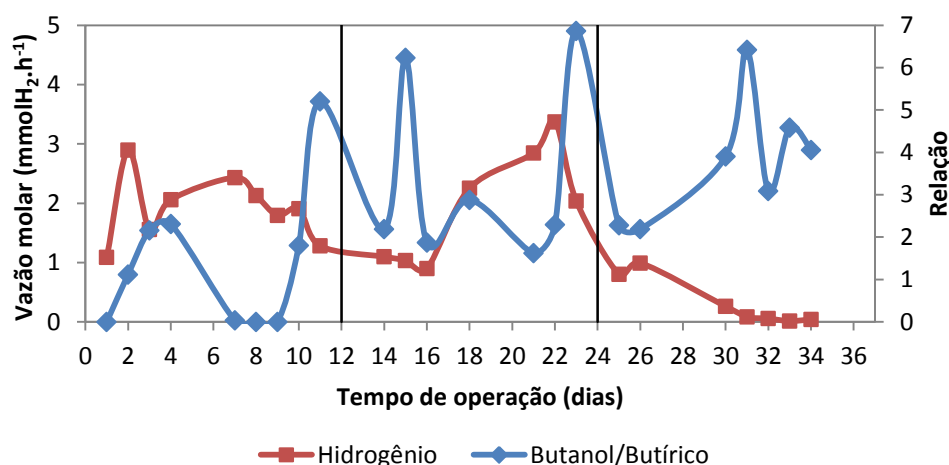
\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

Em R2, a concentração do etanol resultou em médias de 1057, 760 e 887  $\text{mg.L}^{-1}$  e foi verificado comportamento inverso ao das vazões de hidrogênio entre o 4º e o 14º dias a partir do 18º dia. Dessa forma, pode ser observado na Figura 32 que a ocorrência das reduções concentrações de etanol coincidiu com a elevação das vazões do gás hidrogênio em L1R2 e L2R2.

O butanol apresentou elevação nas concentrações iniciais, com médias de 267, 1471 e 882  $\text{mg.L}^{-1}$ . Assim, demonstra-se o aumento das concentrações do álcool, conforme apresentado na Tabela 19. Na Figura 33, verifica-se que ocorreu aumento da razão entre o butanol e o ácido butírico, com média inicial de 1,14 em L1R2, cujo valor máximo foi de 6,87  $\text{mg.L}^{-1}$  em L2R2. Foi observada incidência de picos da razão butanol/ácido butírico (BU/AB) durante a redução das vazões de hidrogênio, conforme ocorrido no 11º, 15º, 23º e 31º dia de operação. Assim, pode-se concluir que ocorre consumo de hidrogênio durante a formação de butanol, a partir de ácido butírico.



**Figura 32** - Produções de Etanol e Butanol em R2.



**Figura 33** - Razão entre Butanol e ácido Butírico do ensaio R2.

Na Tabela 20, as concentrações dos álcoois etanol e butanol estão apresentadas no efluente do ensaio R3 bem como a razão entre butanol e ácido butírico.

**Tabela 20** - Concentração efluente dos álcoois ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) para o ensaio R3

| Álcoois  | Lotes | Médias  | Coef. Var | Q1      | Medianas | Q3      | Mínimo  | Máximo  |
|----------|-------|---------|-----------|---------|----------|---------|---------|---------|
| Etanol   | L1R3  | 1244,88 | 85,21     | 708,88  | 885,25   | 1264,63 | 552,50  | 3801,00 |
|          | L2R3  | 900,23  | 49,81     | 674,63  | 811,38   | 959,88  | 451,50  | 2092,00 |
|          | L3R3  | 408,34  | 68,66     | 243,93  | 277,25   | 630,13  | 141,00  | 961,00  |
| Butanol  | L1R3  | 262,69  | 88,27     | 0,00    | 326,75   | 480,25  | 0,00    | 544,00  |
|          | L2R3  | 1389,94 | 31,64     | 1073,88 | 1437,31  | 1774,43 | 548,00  | 1944,50 |
|          | L3R3  | 1823,56 | 25,96     | 1455,63 | 1771,25  | 2131,13 | 1128,00 | 2654,00 |
| Razão    | L1R3  | 1,13    | 88,12     | 0,00    | 1,40     | 1,89    | 0,00    | 2,49    |
| Butanol  | L2R3  | 3,16    | 23,43     | 2,64    | 2,91     | 4,04    | 2,16    | 4,35    |
| Butírico | L3R3  | 4,24    | 10,83     | 4,01    | 4,36     | 4,59    | 3,27    | 4,73    |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

Após o 7º dia de operação de R3, foi registrado aumento das produções de butanol, com elevação da média da concentração de 262 para 1389  $\text{mg.L}^{-1}$  em L1R3 e L3R3, respectivamente, conforme observado na Tabela 20. Após a redução das produtividades de hidrogênio, foi detectada elevada produção de etanol, a qual atingiu 2092  $\text{mg.L}^{-1}$  no 30º dia de operação, conforme Figura 34. Dessa forma, a produção do álcool pode ter causado a baixa produtividade de hidrogênio, observada no ensaio R3. Devido ao aumento da relação entre butanol e ácido butírico com médias de 1,13, 3,16 e 4,24, pode ter ocorrido conversão do ácido com consumo do gás hidrogênio. Assim, fica indicada a alteração da rota de geração do gás, conforme observado na Figura 35 e na Tabela 20.

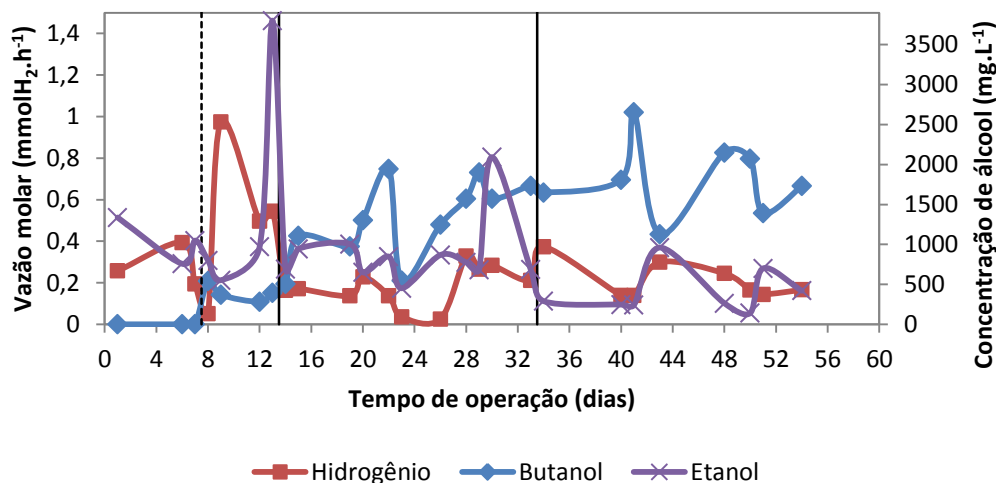


Figura 34 - Produções de Etanol e Butanol em R3.

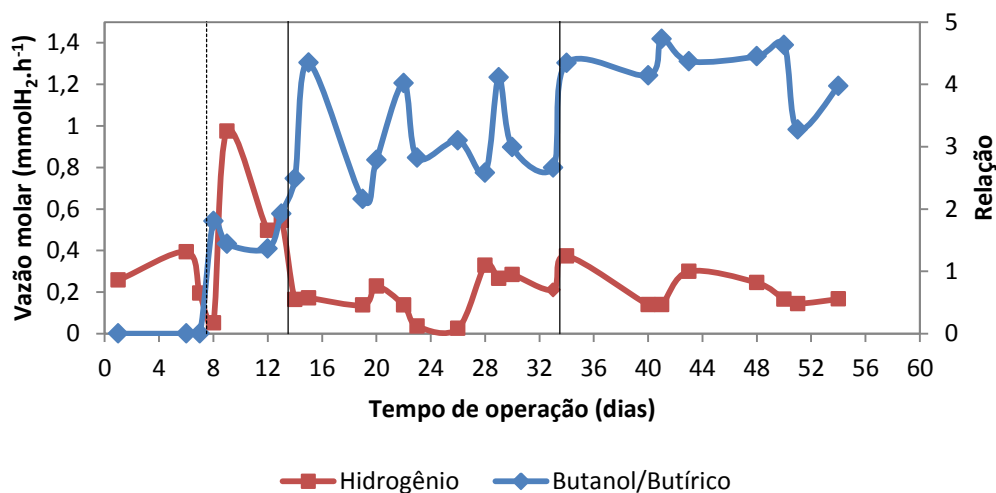


Figura 35 - Razão entre Butanol e ácido Butírico do ensaio R3.

Na Tabela 21, as concentrações dos álcoois etanol e butanol estão apresentadas no efluente do ensaio R4 bem como a razão entre butanol e ácido butírico.

Tabela 21 - Concentração efluente dos álcoois ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) para o ensaio R4

| Álcoois | Lotes | Médias  | Coef. Var | Q1      | Medianas | Q3      | Mínimo  | Máximo  |
|---------|-------|---------|-----------|---------|----------|---------|---------|---------|
| Etanol  | L1R4  | 1141,64 | 48,05     | 658,00  | 1217,75  | 1477,50 | 408,00  | 2171,50 |
|         | L2R4  | 1067,17 | 34,46     | 783,50  | 996,25   | 1271,88 | 752,00  | 1753,00 |
|         | L3R4  | 645,21  | 52,10     | 345,50  | 471,50   | 1047,50 | 274,50  | 1069,00 |
|         | L4R4  | 1116,60 | 50,55     | 690,50  | 1158,50  | 1521,75 | 225,50  | 1794,50 |
|         | L5R4  | 706,08  | 27,90     | 526,50  | 675,00   | 916,75  | 526,50  | 916,75  |
|         | L6R4  | 536,67  | 12,37     | 468,00  | 541,50   | 600,50  | 468,00  | 600,50  |
| Butanol | L1R4  | 771,36  | 57,54     | 458,50  | 801,00   | 1173,88 | 0,00    | 1394,00 |
|         | L2R4  | 1460,83 | 35,88     | 1146,88 | 1354,75  | 1727,50 | 899,00  | 2435,50 |
|         | L3R4  | 1860,43 | 18,05     | 1678,25 | 1909,75  | 2072,50 | 1284,00 | 2345,50 |
|         | L4R4  | 2510,70 | 21,03     | 2063,00 | 2648,50  | 2889,50 | 1631,00 | 3021,00 |
|         | L5R4  | 1869,50 | 24,67     | 1378,00 | 1937,50  | 2293,00 | 1378,00 | 2293,00 |
|         | L6R4  | 1190,67 | 25,46     | 1004,00 | 1027,50  | 1540,50 | 1004,00 | 1540,50 |

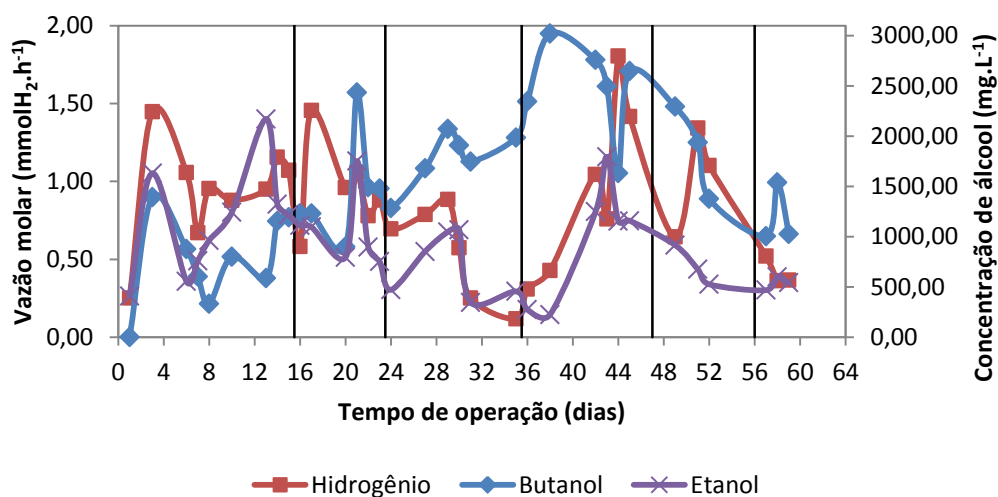
**Tabela 21 - (continuação)**

|          |      |      |       |      |      |      |      |      |
|----------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
|          | L1R4 | 1,14 | 53,15 | 0,76 | 1,23 | 1,53 | 0,00 | 2,10 |
|          | L2R4 | 1,93 | 24,60 | 1,57 | 1,91 | 2,25 | 1,31 | 2,70 |
| Razão    | L3R4 | 3,14 | 26,61 | 2,38 | 3,60 | 3,94 | 1,95 | 3,94 |
| Butanol  | L4R4 | 2,96 | 39,98 | 2,08 | 2,62 | 4,01 | 1,64 | 4,83 |
| Butírico | L5R4 | 3,55 | 19,97 | 2,83 | 3,56 | 4,25 | 2,83 | 4,25 |
|          | L6R4 | 2,67 | 26,63 | 2,22 | 2,30 | 3,49 | 2,22 | 3,49 |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

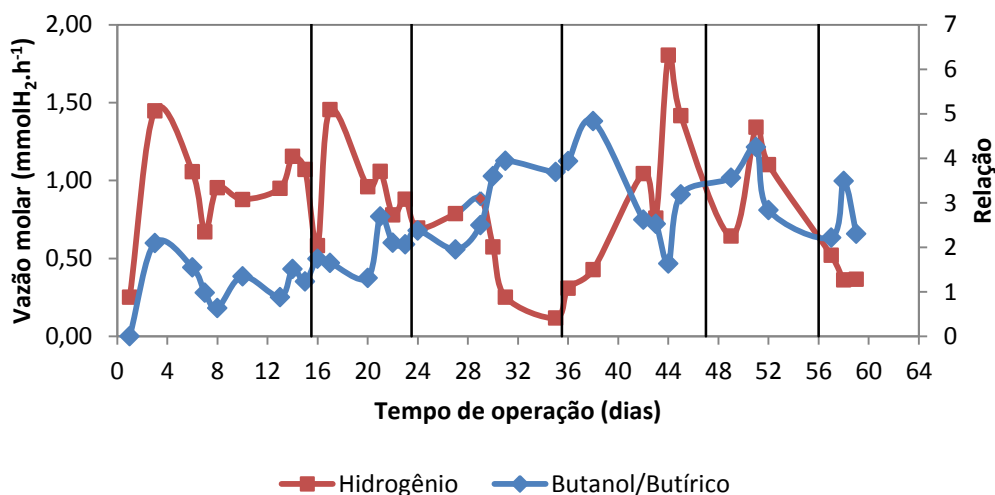
No ensaio R4, observa-se que o lote L1R4 apresentou concentrações elevadas de etanol, com média de  $1141 \text{ mg.L}^{-1}$ , coeficiente de variação de 48,05% e máximo de produção de  $2171 \text{ mg.L}^{-1}$ . Nos lotes L2R4, L3R4 e L4R4, as curvas de produção de etanol acompanharam as oscilações das vazões molares de hidrogênio, cujas médias resultaram em 1067, 645 e  $1116 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Foi também observado aumento das produções de etanol em L4R4 até o 43º dia de operação.

A partir da Figura 36 em L1R4 e L2R4, foi possível observar que tanto as concentrações de butanol quanto as vazões molares de hidrogênio apresentaram tendência de aumento. Nos lotes L3R4, L4R4, L5R4 e L6R4, o aumento das concentrações de butanol causou redução das vazões molares e vice versa. No 44º dia de operação, foi verificada mínima concentração de butanol e máxima produtividade de hidrogênio referente ao L4R4. Assim, o ensaio R4 pode ter convertido o ácido butírico em butanol e consumido hidrogênio, o que pode ser observado na Figura 37 pelo comportamento inverso da razão entre butanol e ácido butírico em relação às vazões a partir de L3R4.



**Figura 36 -** Produções de Etanol e Butanol em R4.

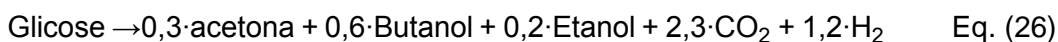




**Figura 37** - Razão entre Butanol e ácido Butírico do ensaio R4.

No processo de fermentação, alguns microrganismos do gênero *Clostridium sp.* apresentam a capacidade de produzir solventes. A produção de butanol ocorre em duas etapas: inicialmente, os microrganismos geram ácidos orgânicos, dióxido de carbono e hidrogênio em sua fase de crescimento exponencial. Em um segundo momento, o acúmulo dos ácidos associado aos valores de pH entre 4,0 e 6,0 pode ocasionar alteração do metabolismo, favorecer a solvetogênese e conseqüentemente a produção de butanol, etanol e acetona, nas proporções de 6:3:1 (MADIGAN *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2001; JONES *et al.*, 1981; LUTKE-EVERSLOH e BAHL, 2011).

Lutke-Eversloh e Bahl (2011) mencionaram que a glicose presente deve ser metabolizada concomitantemente com os ácidos butírico e acético, presentes no meio na produção de solventes e pode ser resumida na Equação 26. Os autores ressaltaram que o aumento das pressões parciais de hidrogênio pode resultar em elevada produção de butanol e baixas concentrações de acetona.



Cheng *et al.* (2012), ao avaliarem o efeito da concentração de ácido butírico e da pressão parcial de hidrogênio para produção de solventes de efluente sintético com concentração inicial de 60 g.L<sup>-1</sup> de sacarose, obtiveram aumento de aproximadamente 150% nas concentrações finais de acetona, ácido butírico e etanol com 2,4, 21,3 e 0,8 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente, equivalentes à relação de 0,12:1:0,04. Os autores verificaram redução da produtividade de hidrogênio de 1,9 para 0,01 mol.mol<sup>-1</sup> de sacarose com a geração de ácido láctico durante a solvetogênese.

Chen e Jian (2013) obtiveram produtividade máxima de butanol de 0,49 mol.mol<sup>-1</sup> de sacarose adicionada para as concentrações de 25 e 2,3 g.L<sup>-1</sup> de sacarose em um reator em

batelada de 500mL, submetido à variação de concentrações de butirato de 1,3 a 5,6 g.L<sup>-1</sup> e de açúcares de 3,8 a 46,2 g.L<sup>-1</sup>. Os autores notaram que o aumento da concentração de ácido butírico favoreceu a produção de butanol e ainda causou elevação do tempo de crescimento exponencial dos microrganismos na menor concentração de açúcares, utilizada (3,8 g.L<sup>-1</sup>).

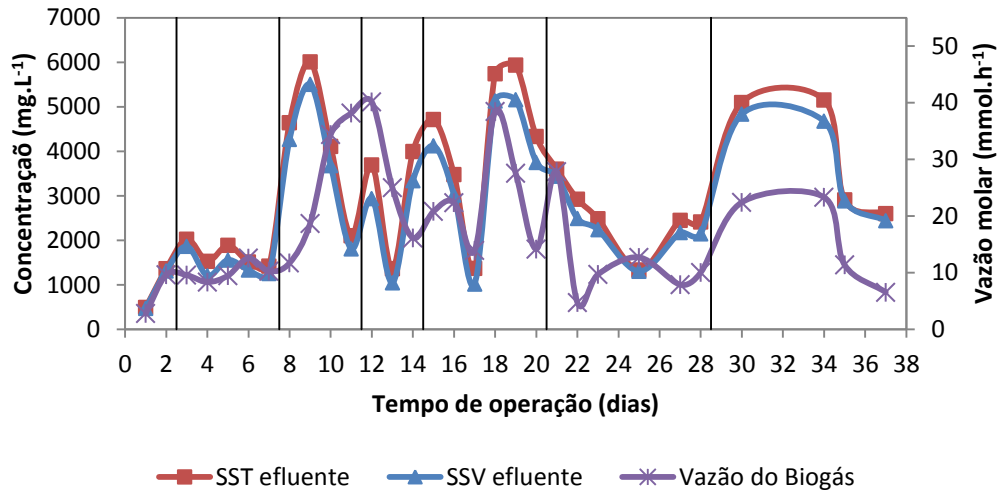
A partir da fermentação de efluente sintético com 30 g.L<sup>-1</sup> de glicose, Bramono *et al.* (2011) obtiveram produções de acetona, butanol e etanol de 2,65, 4,67 e 0,36 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os autores destacaram que, ao incrementarem o efluente com 7 g.L<sup>-1</sup> de ácido butírico, foi verificado aumento das concentrações dos produtos da solvetogênese em 7%, 28% e 18% para acetona, butanol e etanol, respectivamente.

Chen, Chen e Lin (2013); a partir de efluente proveniente da hidrólise de palha de arroz e a concentração de açúcares totais de aproximadamente 2200 mg.L<sup>-1</sup>, utilizados na fermentação em batelada (0,5 L) e mantidos sob agitação de 100 rpm por 36 horas a 35 °C, inoculados com *Clostridium saccharoperbutylacetonicum*, obtiveram produtividade diária de 1,58 e 1,66 g.L<sup>-1</sup> de butanol com utilização de efluente esterilizado e *in natura*, respectivamente. Segundo pelos autores supracitados que embora a solvetogênese tenha predominado, parte dos microrganismos continuou a realizar a acidogênese com degradação dos açúcares para posterior conversão dos ácidos gerados em solvente.

Madigan *et al.* (2010); Lima *et al.* (2001); Jones *et al.* (1981); Lutke-Eversloh e Bahl (2011) verificaram a ocorrência de valores baixos de pH nos ensaios. Logo, pode ter ocorrido o favorecimento da solvetogênese e proporcionado aumento da produção de solventes e redução do hidrogênio gerado no reator.

## 5.6 Sólidos suspensos totais e voláteis e vazão de biogás

Na Figura 38, as concentrações de sólidos efluentes e as vazões molares de biogás obtidas estão apresentadas no ensaio R1.

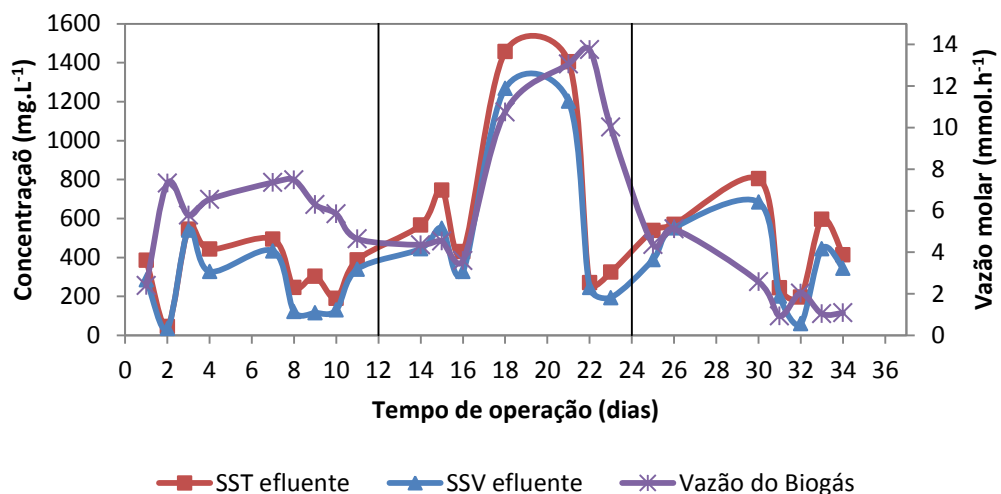


**Figura 38** - Concentração de sólidos no efluente e vazão molar de biogás em R1.

Observa-se que o comportamento das concentrações de sólidos do efluente tende a ser influenciado pelas vazões de biogás. Essa situação pode ser verificada na Figura 38, com o aumento das concentrações de sólidos no efluente nos lotes L3R1 e L5R1, coincidindo com a vazão máxima de biogás de 40,12 mmol.h<sup>-1</sup>.

Entre o 19º e 23º dia de operação, nos lotes L5R1 e L6R1, o ensaio apresentou redução simultânea entre os sólidos no efluente e a vazão obtida de biogás. A diminuição da vazão ocorrida nos lotes L4R1 e L6R1 pode ter sido resultante do aumento do arraste de sólidos, ocorrido no reator em períodos de maior produção de biogás com os lotes L3R1 e L5R1.

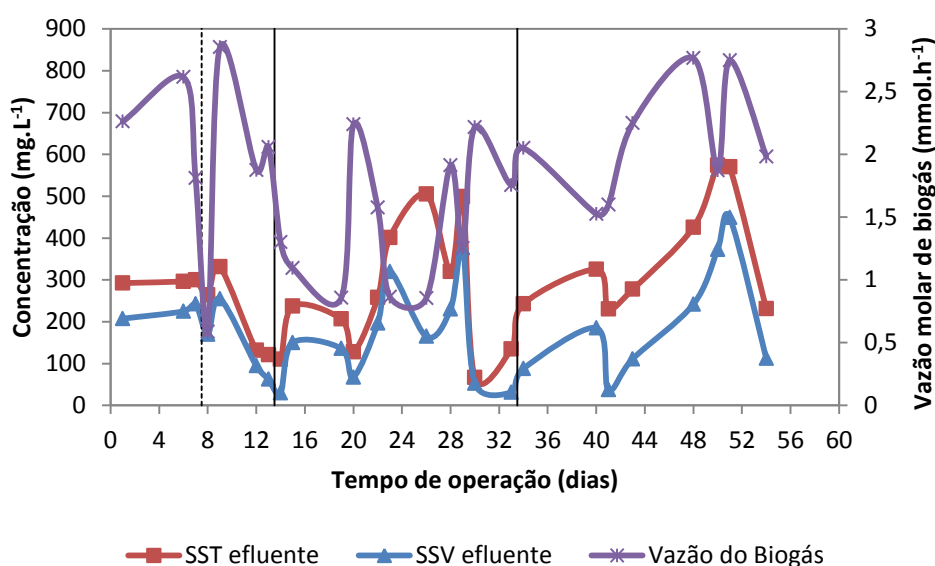
Na Figura 39, estão apresentadas as concentrações de sólidos efluente e as vazões molares de biogás, obtidas no ensaio R2.



**Figura 39** - Concentração efluente de sólidos e vazão molar de biogás em R2.

No ensaio R2, foi verificado aumento das concentrações de sólidos no efluente no L2R2. O valor máximo foi de 1456,25 e 1267,5 mg.L<sup>-1</sup> para os SST e SSV, respectivamente, conforme apresentado na Figura 39. No mesmo período, ocorreu aumento das vazões de biogás, cujo alcance máximo foi de 13,74 mmol.h<sup>-1</sup> no 22º dia de operação. As concentrações de sólidos no efluente também foram reduzidas com a diminuição das vazões ocorridas em L3R2, assim como verificado no ensaio R1.

Na Figura 40, as concentrações de sólidos efluente e as vazões molares obtidas de biogás estão apresentadas no ensaio R3.

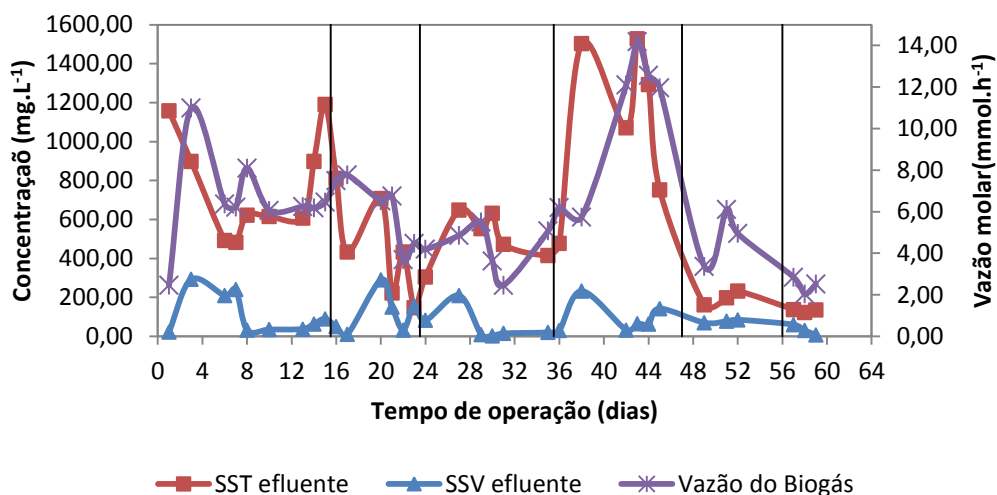


**Figura 40** - Concentração efluente de sólidos e vazão molar de biogás em R3.

Após a retirada da biomassa em R3, indicada pela linha pontilhada da Figura 40, ocorreu redução nas concentrações de sólidos no efluente de 120 e 110 mg.L<sup>-1</sup> para SST e SSV, respectivamente, no 13º dia de operação de L1R3, conforme apresentado na Figura 40.

Em L2R3, as maiores concentrações de sólidos suspensos totais e voláteis no efluente foram de 505 e 376,25 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Nesse período, ocorreu aumento das vazões molares até o 30º dia de operação com 2,21 mmol.h<sup>-1</sup>.

Entre o 40º e 48º dias de operação, referente ao lote L3R3, foi observado aumento na vazão de biogás, com máximo de 2,76 mmol.h<sup>-1</sup>. A vazão aumentou até o 50º dia de operação alcançando 570 e 448,75 mg.L<sup>-1</sup> de SST e SSV, respectivamente. E, na Figura 41, são apresentadas as concentrações de sólidos efluente e as vazões molares de biogás do ensaio R4.



**Figura 41** - Concentração efluente de sólidos e vazão molar de biogás em R4.

A partir da Figura 41, referente ao ensaio R4, é possível observar valores de ST de 74,36 a 1190 mg.L<sup>-1</sup> no L1R4 e de 222,40 a 811,25 mg.L<sup>-1</sup> no L1R2. A produção máxima observada nesse período foi de 10,99 mmol.h<sup>-1</sup>.

As maiores oscilações das vazões coincidem com a elevação das concentrações de ST no efluente, obtidas nos lotes L3R4 e L4R4, com valores máximos de concentração de SST e vazão molar de 1527,6 mg.L<sup>-1</sup> e 14,19 mmol.h<sup>-1</sup>, respectivamente. Na sequência, observa-se redução das vazões de biogás e da concentração de SST 3,37 e 162,5, respectivamente para o 49º dia de operação, conforme ocorrido nos ensaios R1, R2 e R3.

Ao aplicarem concentrações de sólidos totais de 5 a 90 g.L<sup>-1</sup>, Ramos *et al.* (2012) obtiveram vazões de hidrogênio de 2,90 mmolH<sub>2</sub>.d<sup>-1</sup>, a concentração foi de 90 gST.L<sup>-1</sup> e pH de 5,5, com remoção de sólidos de aproximadamente 10%. Os autores ressaltaram que o aumento da concentração de sólidos no afluente pode resultar em aumento da produtividade de hidrogênio e, conseqüentemente, na redução da remoção de sólidos.

Kvesitadze *et al.* (2012) verificaram produções de hidrogênio de 4,3 mmol.g<sup>-1</sup> de resíduo alimentício em um reator em batelada, alimentado com 10 g.L<sup>-1</sup> de sólidos voláteis, em reator de 5L, mantido sob agitação constante de 50 rpm, pH 9,0 e 55 °C. Os autores relataram que, inicialmente, o reator apresentava 32 e 26,25% de sólidos totais e voláteis, respectivamente. Após a etapa acidogênica, as concentrações de sólidos foram reduzidas para 12,44 e 6,9% de sólidos totais e voláteis, respectivamente.

Zahedi *et al.* (2013) avaliaram o efeito do aumento da carga de sólidos totais na geração de hidrogênio em reator de volume útil de 5,5 L, mantido sob agitação constante de 25 rpm, para fração orgânica de resíduo sólido municipal e mencionaram ocorrência de alta correlação entre o volume de hidrogênio e a concentração de sólidos totais, com máxima produção de 5,66 LH<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> a partir de carga de 110 gST.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, com predominância do ácido butírico e consumo de 23% na carga orgânica inicial.

Zhu *et al.* (2011) obtiveram remoções de 6g.L de sólidos totais com produtividade máxima de 0,93 mLH<sub>2</sub>.mL de substrato a partir da digestão anaeróbia de resíduo composto por razão de 1:1 de lodo de esgoto e resíduo sólido alimentício, com reatores em sequência de 1 e 5L para produção de hidrogênio e metano, respectivamente.

Assim como Ramos *et al.* (2012), as observações do presente trabalho mostraram que houve tendência de arraste de sólidos com o aumento da produção de biogás. Assim, essa condição pode ter influenciado a redução de biomassa dos reatores e consequentemente a redução das produções de biogás. Todavia, as concentrações de sólidos no afluente do presente trabalho foram inferiores às utilizadas por Kvesitadze *et al.* (2012), Zhu *et al.* (2011) e Zahedi *et al.* (2013).

A partir das relações C/N de 40, 90, 140 e 190, Rojas (2010) observou vazões médias de aproximadamente 5,8; 18,9; 12,8; e 16,57 mmol.h<sup>-1</sup> de biogás, respectivamente, com máxima vazão de 25,71 mmol.h<sup>-1</sup> com a relação C/N de 90, para água residuária sintética à base de glicose. Peixoto (2011) relatou ocorrência de vazões de 3,26 e 1,67 mmol.h<sup>-1</sup> ao utilizar meio sintético à base de glicose e efluente composto por lodo de esgoto e vinhaça a uma proporção de 1:1. Peixoto (2011) e Rojas (2010) utilizaram reator de leito fixo com meio suporte de polietileno de baixa densidade e volume útil de 2,37 e 3,77 L, respectivamente.

Penteado (2012) verificou vazões mínima, média e máxima de 3,08; 7,73 e 28,18 mmolH<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup>, respectivamente, ao utilizar inóculo proveniente de abatedouro de aves submetido a tratamento térmico. No entanto, o mesmo autor também obteve produções mínima, média e máxima de 0,16; 3,77 a 17,44 mmolH<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup>, respectivamente, com uso de inóculo de suinocultura. Os resultados encontrados por Penteado (2012) indicam grande variabilidade das vazões na produção de biogás, que justificam a oscilação obtida no presente trabalho.

Foi possível observar que as vazões obtidas nos ensaios R2 e R4 são compatíveis com as apresentadas por Penteado (2012) e Rojas (2010). No ensaio R3, foram verificados valores próximos aos observados por Peixoto (2011). Apesar de R1 apresentar elevadas concentrações nos L3R1, L4R1 e L5R1, os demais lotes apresentaram valores de produção compatíveis com Penteado (2012).

## 5.7 Remoção de açúcares totais e DQO

Na Tabela 22, estão apresentadas as remoções de açúcares totais (%) dos ensaios R1, R2, R3 e R4.

**Tabela 22 - Remoção de Açúcares Totais (%)**

| Ensaio | Lotes | Médias | Coef. Var | Q1    | Medianas | Q3    | Mínimo | Máximo |
|--------|-------|--------|-----------|-------|----------|-------|--------|--------|
| R1     | L1R1  | 86,27  | 7,05      |       | 86,27    |       | 81,97  | 90,57  |
|        | L2R1  | 91,40  | 2,67      | 89,19 | 92,54    | 93,04 | 87,30  | 93,38  |
|        | L3R1  | 91,35  | 3,50      | 89,50 | 89,94    | 94,62 | 89,41  | 96,13  |
|        | L4R1  | 93,34  | 2,14      | 91,04 | 94,45    | 94,54 | 91,04  | 94,54  |
|        | L5R1  | 92,99  | 2,26      | 90,88 | 93,50    | 94,81 | 89,81  | 95,21  |
|        | L6R1  | 81,88  | 13,79     | 69,43 | 83,93    | 93,19 | 66,49  | 93,45  |
|        | L7R1  | 91,73  | 4,62      | 87,45 | 92,79    | 94,94 | 85,69  | 95,63  |
| R2     | L1R2  | 86,67  | 16,47     | 76,46 | 91,42    | 97,51 | 60,48  | 99,34  |
|        | L2R2  | 95,98  | 1,29      | 95,53 | 96,37    | 96,69 | 93,63  | 97,52  |
|        | L3R2  | 93,53  | 7,32      | 93,70 | 94,03    | 98,69 | 78,86  | 98,79  |
| R3     | L1R3  | 87,74  | 17,67     | 84,21 | 95,46    | 96,40 | 51,47  | 96,56  |
|        | L2R3  | 93,26  | 2,98      | 91,39 | 93,91    | 95,29 | 88,29  | 97,08  |
|        | L3R3  | 90,31  | 6,80      | 84,20 | 91,23    | 95,79 | 81,90  | 99,19  |
| R4     | L1R4  | 94,55  | 9,33      | 94,49 | 97,78    | 99,00 | 71,53  | 99,33  |
|        | L2R4  | 85,45  | 7,65      | 79,00 | 85,96    | 89,44 | 78,02  | 96,24  |
|        | L3R4  | 93,13  | 5,26      | 89,88 | 94,06    | 98,02 | 84,95  | 98,58  |
|        | L4R4  | 96,33  | 1,51      | 95,00 | 96,75    | 97,45 | 94,04  | 97,89  |
|        | L5R4  | 96,35  | 2,09      | 94,04 | 97,35    | 97,66 | 94,04  | 97,66  |
|        | L6R4  | 95,84  | 3,07      | 92,77 | 96,13    | 98,63 | 92,77  | 98,63  |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

O consumo de açúcares totais foi superior a 80% em todos os ensaios, sendo obtidos os maiores coeficientes de variação nos lotes L6R1, L1R2 e L1R3 de 13,76, 16,47 e 17,67, respectivamente, com dados de média homogeneidade.

Para os demais lotes utilizados no experimento foram notados valores de coeficiente de variação inferiores a 10%, o que representa valores homogêneos de consumo de açúcares totais, conforme apresentado na Tabela 22.

Porém, na Tabela 23, estão apresentadas as remoções de DQO (%) dos ensaios R1, R2, R3 e R4.

**Tabela 23 - Remoção de DQO (%)**

| Ensaio | Lotes | Médias | Coef. Var | Q1    | Medianas | Q3    | Mínimo | Máximo |
|--------|-------|--------|-----------|-------|----------|-------|--------|--------|
| R1     | L1R1  | 40,50  | 10,80     | -     | 40,50    | -     | 37,41  | 43,60  |
|        | L2R1  | 39,64  | 15,07     | 33,84 | 41,22    | 44,66 | 31,04  | 46,52  |
|        | L3R1  | 24,67  | 26,90     | 18,78 | 24,52    | 30,71 | 18,61  | 31,03  |
|        | L4R1  | 20,12  | 37,00     | 12,11 | 21,42    | 26,82 | 12,11  | 26,82  |
|        | L5R1  | 53,21  | 12,29     | 47,72 | 55,26    | 58,19 | 41,84  | 59,47  |
|        | L6R1  | 35,23  | 24,11     | 29,03 | 36,32    | 41,90 | 20,77  | 45,48  |
|        | L7R1  | 36,14  | 14,61     | 31,59 | 35,25    | 41,57 | 31,21  | 42,84  |
| R2     | L1R2  | 14,77  | 16,32     | 13,38 | 15,27    | 16,77 | 9,52   | 17,03  |
|        | L2R2  | 14,28  | 109,17    | 6,82  | 9,29     | 13,17 | 3,39   | 48,94  |
|        | L3R2  | 15,42  | 109,72    | 3,31  | 8,77     | 28,48 | 3,16   | 48,18  |
| R3     | L1R3  | 7,49   | 62,79     | 3,56  | 5,72     | 12,66 | 2,21   | 14,46  |
|        | L2R3  | 7,09   | 103,91    | 2,54  | 4,98     | 9,13  | 0,56   | 25,41  |
|        | L3R3  | 21,32  | 99,49     | 4,08  | 13,04    | 46,16 | 0,61   | 52,28  |
| R4     | L1R4  | 22,86  | 68,27     | 13,58 | 16,12    | 39,50 | 1,05   | 47,35  |
|        | L2R4  | 10,64  | 90,83     | 5,44  | 7,67     | 14,91 | 2,34   | 29,67  |
|        | L3R4  | 15,98  | 96,31     | 4,03  | 13,69    | 16,75 | 2,56   | 48,70  |
|        | L4R4  | 18,25  | 96,78     | 5,46  | 9,90     | 35,22 | 4,86   | 46,92  |
|        | L5R4  | 15,91  | 133,85    | 1,93  | 5,39     | 40,42 | 1,93   | 40,42  |
|        | L6R4  | 31,67  | 32,36     | 20,05 | 35,54    | 39,42 | 20,05  | 39,42  |

\*Q1 – 1ºQuartil; Q3 – 3ºQuartil

As maiores remoções de DQO foram observadas no ensaio R1, as quais atingiram valores de até 59,47%. Provavelmente, foi o resultado da maior vazão de biogás que favoreceu a saída de sólidos do reator (Tabela 23).

Em R3, foram verificadas as menores vazões de biogás e os mínimos valores de consumo de DQO de 0,56%. É importante ainda ressaltar que os menores coeficientes de variação foram atingidos em R1 com valor máximo e mínimo de 37 e 10,8%. Isso pode indicar maior estabilidade do processo, quando comparado aos reatores R2, R3 e R4 e foram obtidos coeficientes de variação máximos de 109, 103 e 133%, respectivamente.

Thanwised, Wirojanagud e Reungsang (2012) obtiveram remoções percentuais de DQO de 14,2, 29,03 e 21,90, a partir de resíduo de mandioca com DQO de inicial de 16363 mgDQO.L<sup>-1</sup>, operado com TDH de 24, 6 e 3 horas, respectivamente. A produtividade máxima atingida foi de 883,17 mLH<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>.

Remoções de DQO da ordem de 14% também foram relatadas por Ramos *et al.* (2012), durante geração de hidrogênio de resíduo alimentício com concentrações iniciais de 140,55 gDQO.L<sup>-1</sup>. Lima, Moreira e Zaiat (2013) mostraram remoções de DQO em torno de 19% em um reator de leito fixo alimentado com meios sintéticos à base de glicose e sacarose. Esses autores também obtiveram remoções superiores a 84% dos carboidratos, que atingiram 100% de remoção ao utilizarem glicose como fonte de carbono.

Lee *et al.* (2010) obtiveram remoções de carboidratos de 94, 94 e 84% a partir da aplicação de cargas orgânicas volumétricas de 19,5; 38 e 58,5 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> em um reator acidogênico semi-contínuo com volume útil de 10L, ao tratarem resíduos de restaurantes.

Wang, Lu e Chang (2007) avaliaram a realização de hidrólise prévia em efluente de mandioca para produção de hidrogênio em reatores com valores iniciais de pH que variaram de 5 a 8,8 e obtiveram remoções de açúcares totais superiores a 98% em todos os tratamentos, com produtividades máxima e mínima de 8,28 mmolH<sub>2</sub>.g.amido<sup>-1</sup> (pH 8,5) e 0,90 mmolH<sub>2</sub>.g.amido<sup>-1</sup> (pH 5,0).

Remoções de 83,5% de carboidratos foram relatadas por Lin, Chang e Hung (2008) ao produzirem hidrogênio a partir do resíduo de processamento de mandioca em reator contínuo com volume útil de 2L, operado com tempo de detenção hidráulica de 12 horas e consumo 14266 mg.L<sup>-1</sup> de carboidratos.

Dessa forma, as remoções de DQO, obtidas no presente trabalho, referentes aos ensaios R2 e R4, estão de acordo com os resultados reportados por Ramos *et al.* (2012), Lima, Moreira e Zaiat (2013) e Thanwised, Wirojanagud e Reungsang (2012). Os resultados quanto ao consumo de açúcares obtido em todos os ensaios estão condizentes com Lee *et al.* (2010), Lin, Chang e Hung (2008) e Wang, Lu e Chang (2007).



## 5.8 Escalonamento multidimensional não métrico (NMDS)

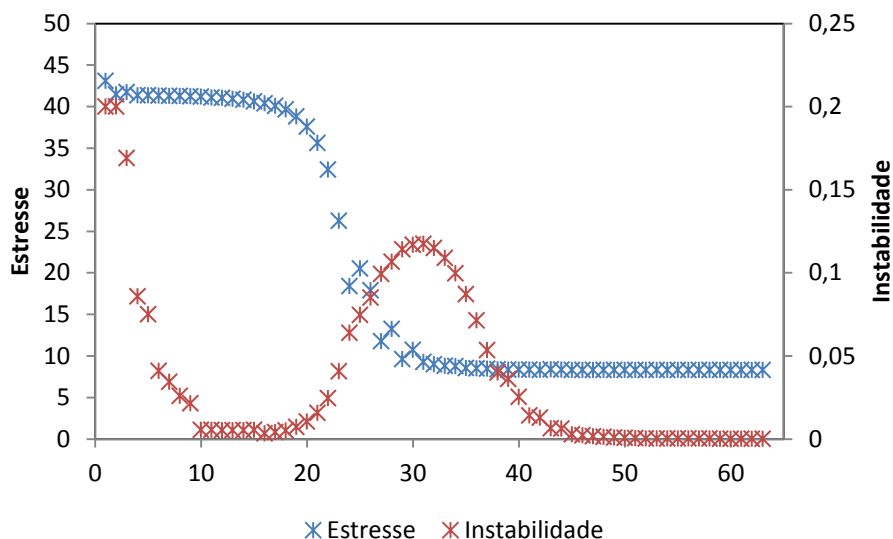
Na Tabela 24, os resultados mínimo, médio e máximo do teste de Monte Carlos são apresentados para as condições de Estresse (desajuste) dos dados reais e Estresse do Teste de Monte Carlo e os respectivos valores de  $p$ .

**Tabela 24** - Resultados do Teste de Monte Carlo

| Eixos | Estresse dos dados reais |        |        | Estresse do teste de Monte Carlo |        |        | $p$   |
|-------|--------------------------|--------|--------|----------------------------------|--------|--------|-------|
|       | Mínimo                   | Média  | Máximo | Mínimo                           | Média  | Máximo |       |
| 1     | 15,307                   | 43,353 | 57,224 | 40,78                            | 54,151 | 57,217 | 0,002 |
| 2     | 8,275                    | 10,207 | 41,314 | 21,598                           | 25,638 | 41,309 | 0,002 |
| 3     | 6,155                    | 6,304  | 32,258 | 13,741                           | 15,158 | 32,248 | 0,002 |
| 4     | 5,018                    | 5,444  | 26,711 | 9,333                            | 10,219 | 26,7   | 0,002 |
| 5     | 4,215                    | 4,487  | 23,184 | 7,078                            | 7,77   | 23,183 | 0,002 |
| 6     | 3,575                    | 3,729  | 20,698 | 5,691                            | 6,194  | 20,68  | 0,002 |

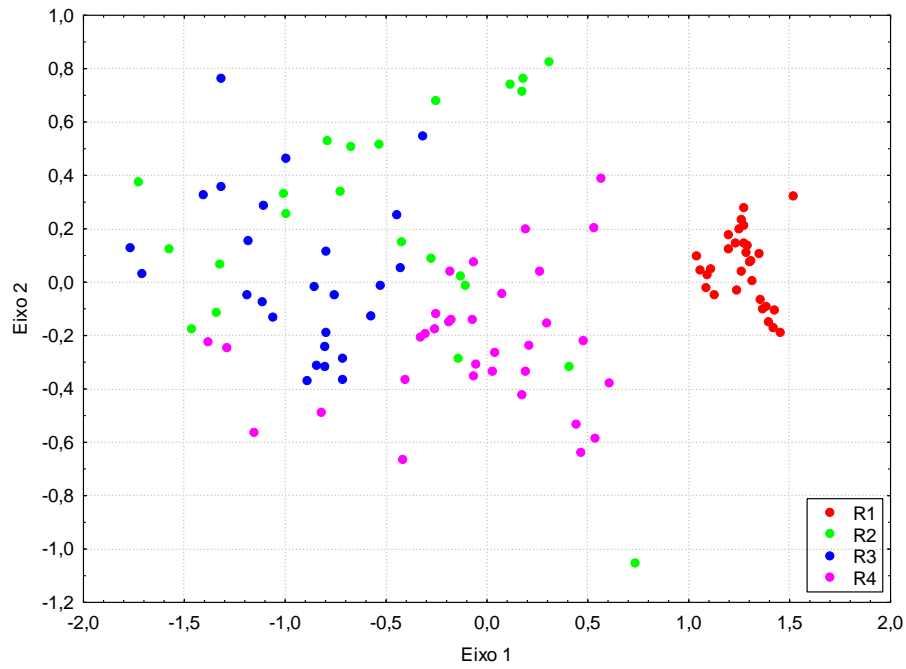
Os dados experimentais da condução dos ensaios não puderam ser produzidos ao acaso ao serem submetidos ao teste de Monte Carlo, com 9999 randomizações dos dados reais e 500 simulações, conforme apresentado na Tabela 24, com  $p$  igual a 0,002.

A estabilidade do processo estatístico foi apresentada a partir da 6ª randomização e atingiu Estresse de 8,27, de acordo com o que foi recomendado por Mccune, Grace e Urban (2002), representado pela Figura 42.



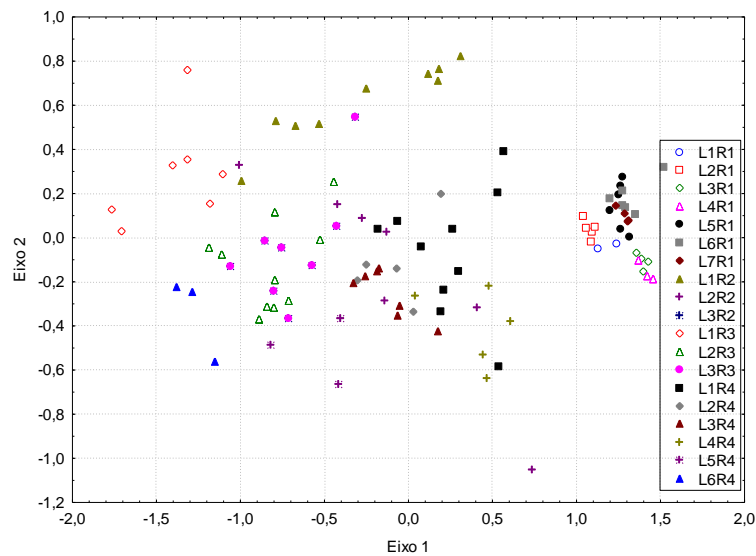
**Figura 42** - Estresse e instabilidade do NMDS.

Assim, o NMDS foi avaliado a partir de uma solução em duas dimensões, conforme apresentado nas Figuras 43, 44 e 45.



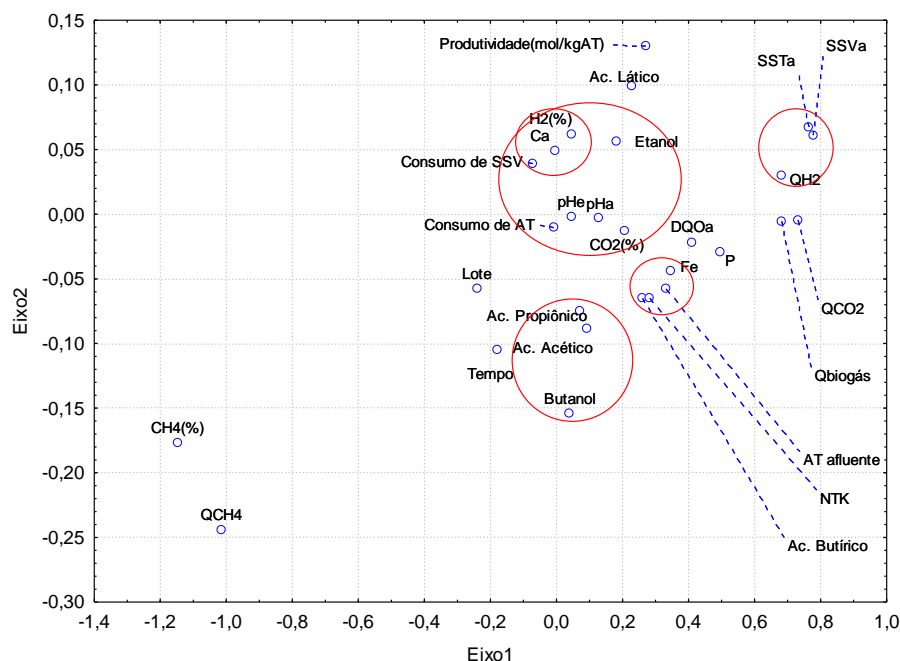
**Figura 43** - Resultados da comparação dos ensaios a partir do NMDS.

É possível notar, na Figura 43, que os dados resultantes do ensaio R1 foram agrupados de forma distinta aos resultados dos demais reatores. Logo, é possível que R1 tenha apresentado comportamento diferenciado dos demais. R2, R3 e R4 apresentaram semelhanças em seu comportamento, talvez porque os três reatores foram conduzidos sem a correção dos valores de pH. Essa situação pode ser observada na Figura 44, ao serem separados os resultados em função dos lotes utilizados de manipueira.



**Figura 44** - Resultados da comparação dos ensaios a partir do NMDS.

As concentrações de sólidos no afluente e as vazões dos gases foram agrupadas próximas. Isso indica que os sólidos no afluente influenciam no volume de gases produzidos (Figura 45), corroborando Kvesitadze *et al.* (2012), Zhu *et al.* (2011) e Zahedi *et al.* (2013), conforme relatado no item 5.6.



**Figura 45** - Fatores de influência NMDS.

Na Tabela 25, são apresentados os valores médios e coeficientes de variação das concentrações de nitrogênio total, fósforo, cálcio e ferro.

**Tabela 25** - Metais presentes no afluente dos ensaios R1, R2, R3 e R4

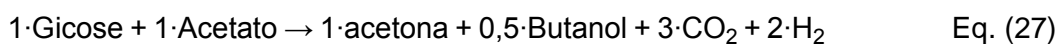
| Ensaio                           | NTK<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | P<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | Ca<br>(ppm) | Fe<br>(ppm) |
|----------------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------|-------------|
| <b>Médias</b>                    |                              |                            |             |             |
| R1                               | 278,20                       | 58,10                      | 16,78       | 13,17       |
| R2                               | 48,51                        | 10,91                      | 27,03       | 4,71        |
| R3                               | 131,91                       | 11,84                      | 15,96       | 3,37        |
| R4                               | 257,37                       | 32,32                      | 20,53       | 10,67       |
| <b>Coefficientes de Variação</b> |                              |                            |             |             |
| R1                               | 8,03                         | 33,55                      | 12,42       | 49,14       |
| R2                               | 38,04                        | 50,99                      | 66,12       | 28,33       |
| R3                               | 27,91                        | 35,51                      | 16,17       | 45,34       |
| R4                               | 28,45                        | 39,58                      | 15,78       | 33,16       |

Também é observada proximidade entre a concentração do hidrogênio e os valores de pH no efluente, consumo de açúcares totais e concentração de cálcio. E que pode indicar que esses fatores influenciaram as concentrações do gás hidrogênio, reforçando as informações apresentadas nos itens 5.4.1, 5.7 e 5.2.1 (Figura 45).

A produção de ácido butírico pode ter sofrido influência das concentrações de nitrogênio, conforme verificado na Figura 45. Esse comportamento pode ser reforçado pelo fato das menores médias das concentrações de ácido butírico terem ocorrido no ensaio R2, concomitantemente com as menores concentrações de NTK no afluente (Tabela 25).

De acordo com Sreethawong *et al.* (2010) e Peixoto *et al.* (2011), elevadas concentrações de nitrogênio no afluente podem causar redução das concentrações de hidrogênio no biogás gerado, conforme obtido no presente trabalho e foram as maiores concentrações de H<sub>2</sub> no reator R2.

Lutke-Eversloh e Bahl (2011) relataram a possibilidade da produção de butanol a partir do consumo de glicose e acetato, conforme apresentado na Equação 24, o que pode justificar a proximidade entre as concentrações de acetato e butanol, representadas na Figura 45.



Como os valores menores de pH podem favorecer a solvetogênese (Madigan *et al.*, 2010; Lima *et al.*, 2001; Jones *et al.*, 1981), a ocorrência do posicionamento do pH no afluente entre os valores de concentração de hidrogênio e butanol pode ser resultante da influência do pH nos subprodutos ocasionados do sistema de digestão acidogênica, o qual foi utilizado no presente trabalho.

## 6 CONCLUSÕES

Em relação à produção de hidrogênio, a partir de efluente de processamento de mandioca, conclui-se que:

- As produções de hidrogênio, a partir do efluente de fecularia, apresentam indicativos de estarem associadas à via metabólica de geração de ácido butírico, uma vez que o aumento das concentrações desse ácido ocorreu simultaneamente à elevação das vazões molares de hidrogênio.

- Foram observadas reduções das vazões molares quando o efluente dos ensaios apresentava aumento das concentrações de ácido láctico, indicando alteração da via metabólica e consumo do gás hidrogênio.

- Baixos valores de pH favoreceram a ocorrência do processo de solvetogênese e proporcionaram a redução da produtividade de hidrogênio a partir da conversão dos ácidos acético e butírico em etanol e butanol, respectivamente.

- As maiores vazões ocorreram no ensaio R1, as quais provocaram arraste de sólidos do reator. Dessa forma, o ensaio R1 apresentou a menor redução do tempo de detenção hidráulica com 3,75 horas.

- Os lotes com maiores concentrações de cálcio apresentaram os maiores valores de concentração de hidrogênio no gás.

## **7 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Não foi possível realizar a padronização dos efluentes em termos da composição de nutrientes, devido à elevada variação da manípueira utilizada. No entanto, percebeu-se a necessidade de realização de novos trabalhos que foquem no aumento das concentrações de cálcio, com correções de pH para 6,0.

O grande volume de efluente necessário diariamente dificultou a redução do tempo de detenção hidráulica. Isso impossibilitou a avaliação de cargas mais elevadas de açúcares. Dessa forma, deixa-se uma lacuna de conhecimento que pode ser explorada futuramente.

## 8 REFERÊNCIAS

ABO-HASHESH, M.; WANG, R.; HALLENBECK, P. C. Metabolic engineering in dark fermentative hydrogen production; theory and practice. **Bioresource Technology**, Trivandrum, 102, março 2011. p. 8414–8422.

AGUILAR, M. A. ROMERO; FDEZ-GUELFO, L. A.; ÁLVARES-GALLEGO, C. J.; GARCÍA, L. I. ROMERO. Effect of HRT on hydrogen production and organic matter solubilization in acidogenic anaerobic digestion of OFMSW. **Chemical Engineering Journal**, Eindhoven, 11 Janeiro 2013. p. 443–449.

ANDREANI, C. L. **Produção de hidrogênio a partir de água residuária de indústria de fécula de mandioca**. CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2012, 52 p. Dissertação (mestrado).

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, 10, n. 2, abr./jun. 2005. 152-161.

ARGUN, K.; KARGY, F. Bio-hydrogen production from ground wheat starch by continuous combined fermentation using annular-hybrid bioreactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 35, p. 6170-6178, Março 2010.

BARROS, A. R.; AMORIM, E. L. C.; REIS, C. M.; SHIDA, G. M.; SILVA, E. L. Biohydrogen production in anaerobic fluidized bed reactors: Effect of support material and hydraulic retention time. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 35, p. 3379–3388, 2010.

BRAMONO, S. E.; LAM, Y. S.; ONG, S. L.; HE, J. A mesophilic Clostridium species that produces butanol from monosaccharides and hydrogen from polysaccharides. **Bioresource Technology**, Singapore, Julho 2011. p. 9558–9563.

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**, Querearo, v. 101, p. 9071–9077, Julho 2010.

CAI, L, WEI, Y. Enhanced Biohydrogen Production from Sewage Sludge with Alkaline Pretreatment. **Environmental Science & Technology**, 2004.

CAI, G.; JIN, B.; MONIS, P.; SAINT, C. Metabolic flux network and analysis of fermentative hydrogen production. **Biotechnology Advances**, Adelaide, v. 29, p. 375–387, Fev 2011.

CAPPELLETTI, B. M.; REGINATTO, V.; AMANTE, E. R.; ANTÔNIO, R. V. Fermentative production of hydrogen from cassava processing wastewater by *Clostridium acetobutylicum*. **Renewable Energy**, Brighton, v. 36, p. 3367e3372, Jun 2011.

CARVALHO, K. Q.; SALGADO, M. T.; PASSIG, F. H.; PIRES, E. C. Avaliação hidrodinâmica de reator uasb submetido à variação cíclica de vazão. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 13, p. 226-235, abr/jun 2008.

CEPEA. Centro de estudos aplicados em economia aplicada - ESALQ/USP. **CEPEA**, 2014. Disponível em: <[http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/Cepea\\_FeculaMandioca\\_abr14.pdf](http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/Cepea_FeculaMandioca_abr14.pdf)>. Acesso em: 15 Abr 2014.

CHAGANTI, S. R.; PENDYLA, B.; LALMAN, J. A.; VEERAVALLI, S. S.; HEATH, D. D. Influence of linoleic acid, pH and HRT on anaerobic microbial populations and metabolic shifts in ASBRs during dark hydrogen fermentation of lignocellulosic sugars. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 25 Dezembro 2013. p. 2212-2220.

CHEN, W.; SUNG, S.; CHEN, S. Biological hydrogen production in a anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 34, p. 227-234, Set., 2008.

CHEN, W.-H.; CHEN, Y.-C.; LIN, J.-G. Evaluation of biobutanol production from non-pretreated rice straw hydrolysate under non-sterile environmental conditions. **Bioresource Technology**, Taiwan, 5 Novembro 2013. p. 262–268.

CHEN, W.-H.; JIAN, Z.-C. Evaluation of recycling the effluent of hydrogen fermentation for biobutanol production: Kinetic study with butyrate and sucrose concentrations. **Chemosphere**, Geneva, 16 Julho 2013. p. 597–603.

CHENG, C.-L.; CHE, P.-Y.; CHEN, B.-Y.; LEE, W.-J.; CHIEN, L.-J.; CHANG, J.-S. High yield bio-butanol production by solvent-producing bacterial microflora. **Bioresource Technology**, Taiwan, 2 Janeiro 2012. 58–64.

CHENG, J.; SU, H. Hydrogen production by mixed bacteria through dark and photo fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 1 Outubro 2011. 450-457.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, Reatores anaeróbios**. 2. ed. [S.l.]: UFMG, 2007.



CLARK, I. C.; ZHANG, R. H.; UPADHYAYA, S. K. The effect of low pressure and mixing on biological hydrogen production via anaerobic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 4 Maio 2012. 11504-11513.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, Washington: Association, American Public Health, 2005.

COLIN, X.; FARINET, J.-L.; ROJAS, O.; ALAZARD, D. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, Fayetteville, v. 98, p. 1602–1607, 2007.

COLLET, C.; ADLER, N.; SCHWITZGUÉBEL, J; PÉRINGER, P. Hydrogen production by *Clostridium thermolacticum* during continuous fermentation of lactose. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 5 Fevereiro, 2004.

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

DAS, D.; VIZIROGLU, T. N. Advances in biological hydrogen production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 11 Setembro 2008. p. 6046–6057.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, FRED. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, Minnesota, v. 28, p. 350-356, Mar 1956.

EROGLU, E; EROGLU, I; GÜNDÜZ, U; TÜRKER, L; MERAL, Y. Biological hydrogen production from olive mill wastewater wity two stages processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, p. 1527-1535, Agosto 2006.

FANGKUM, A.; REUNGSANG, A. Biohydrogen production from mixed xylose/arabinose at thermophilic temperature by anaerobic mixed cultures in elephant dung. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 36, p. 13928-13938, Abr 2011.

FAO. Food and Agricultures Organization of the United Nations, 2009. Disponivel em: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>>. Acesso em: 29 Julho 2011.

FERRAZ JÚNIOR, A. D. **Digestão anaeróbia de vinhaça de cana de açúcar em reator acidogenico de leito fixo seguido de reator metanogênico de manta de lodo**. CURSO

DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 136. 2013. Tese (doutorado)

GADHAMSHETTY, V.; JOHNSON, D. C.; NIRMALAKHANDAN, N.; SMITH, G. B.; DENG, S. Feasibility of biohydrogen production at low temperatures in unbuffered reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 34, p. 1233-1243, Dec 2009.

GINKELS, V. W.; SUNG, W.; LAY, J. J. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration. **Environmental Science and Technology**, Iowa, p. 4719-4725, 2001.

GOMES, P. **Curso de estatística experimental**. 14. ed. Piracicaba: Nobel, 2000.

GUO, X. M.; TRABLY, E.; LATRILLE, E.; CARRÈRE, H.; STEYER, J. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 35, p. 10660-10673, Abr 2010.

GUO, X. M.; TRABLY, E.; LATRILLE, E.; CARRERE, H.; STEYER, J. Predictive and explicative models of fermentative hydrogen production from solid organic waste: Role of butyrate and lactate pathways. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 19 Agosto 2013. p. 1-10.

HALLENBECK, P. C.; GHOSH, D. Advances in fermentative biohydrogen production: the way forward? **Trends in Biotechnology**, Cambridge, v. 5, n. 27, p. 287-297, 2009.

HOUGHTON, T.; CRUDEN, A. Exploring future hydrogen development and the impact of policy: A novel investment-led approach. **Energy Policy**, Knoxville, n. 39, p. 1318–1329, Jan., 2011.

HWANG, M. H.; JANG, N. J.; HYUN, S. H.; KIM, I. S. Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH. **Journal of Biotechnology**, Bielefeld, n. 111, p. 297–309, Abr 2004.

IBGE. Indicadores IBGE: Estatística da produção agrícola. **Instituto Brasileiro de Estatística e Geografia**, 2014. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/imprensa/ppts/00000013314006112013403006271184.pdf>>. Acesso em: 18 Abr 2014.

JIAN, H L; TAY, J H; LIU, Y; TAY, S T L. Ca<sup>2+</sup> augmentation for enhancement of aerobically grown microbial granules in sludge blanket reactors. **Biotechnology Letters**, Singapore, p. 95-99, Jan., 2003.

JONES, D. T.; WESTHUIZEN, V.; LONG, S.; ALLCOCK, E. R.; REID, S. J.; WOODS, D. R. Solvent Production and Morphological Changes in *Clostridium acetobutylicum*. **Applied and environmental microbiology**, Washington, 30 JUNHO 1982. p. 1434-1439.

KAPADAN, I.; KARGI, F. Bio-hydrogen production from waste materials. **Enzyme and Microbial Technology**, Atlanta, v. 38, p. 569-528, 2006.

KARADAG, D.; PUHAKKA, J. A. Direction of glucose fermentation towards hydrogen or ethanol production through on-line pH control. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 35, p. 10245 -10251, Ago 2010.

KIM, D.; KIM, S.; JUNG, K.; KIM, M.; SHIN, H.. Effect of initial pH independent of operational pH on hydrogen fermentation of food waste. **Bioresource Technology**, Daejeon, v. 102, p. 8646–8652, Mar., 2011.

KIM, D.; KIM, S.; KIM, K.; SHIN, H. Experience of a pilot-scale hydrogen-producing anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) treating food waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 4 Janeiro 2010. 1590-1594.

KRUSKAL, J. B. Nonmetric multidimensional scaling: A numerical method. **Psichometrika**, v. 2, 1964, p. 115-129.

KUCZMAN, O. et al. Produção específica de biogás a partir de manipueira em reator de fase única. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, jan-fev., 2011. p. 142-149.

KUNZLER, K. R.; DAMASCENO GOMES, S.; PIANA, P. A.; TORRES, D. G. B.; VILAS BOAS, M. A.; TAVARES, M. H. F. Anaerobic reactors with biofilter and different diameter-length ratios in cassava starch industry wastewater treatment. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, Jul-ago 2013. p. 612-624.

KVESITADZE, G.; SADUNISHVILI, T.; DUDAURI, T.; ZAKARIASHNILI, N.; PARTSKHALADZE, G.; UGREKHELIDZE, V.; TSIKLARI, G.; METREVELI, B; JABOVA, M. Two-stage anaerobic process for bio-hydrogen and bio-methane combined. **Energy**, Aalborg, 2012. 94e102.

LEAÑO, E. P.; BABEL, S. Effects of pretreatment methods on cassava wastewater for biohydrogen production optimization. **Renewable Energy**, Brighton, v. 39, 2012, p. 339-346.

LEE, D.-H.; LEE, D.-J.; CHIU, L.-H. Biohydrogen development in United States and in China: an input-output model study. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, p. 1-7, 2011.

LEE, D.-Y. et al. Continuous H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production from high-solid food waste in the two-stage thermophilic fermentation process with the recirculation of digester sludge. **Bioresource Technology**, Trivandrum, 1 Maio 2010. S42–S47.

LEE, Y. J. L.; MIYAHARA, T.; NOIKE, T. Effect of pH on microbial hydrogen fermentation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, London, v. 77, 2002, p. 694-698.

LEE, Y.; CHUNG, J. Bioproduction of hydrogen from food waste by pilot-scale combined hydrogen/methane fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 35, 2010, p. 11746-11755.

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

LEMUS, R. G.; DUART, J. M. M. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 35, Mar 2010, p. 3929–3936.

LEONEL, M. Uso dos subprodutos da industrialização da mandioca na alimentação animal. In: CEREDA, M. P. **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v. 4, 2001. p. 229-239.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Edgar Blücher LTDA, 2000.

LI, J; LI, B; ZHU, G; REN, N; BOL, H J. Hydrogen production from diluted molasses by anaerobic hydrogen production bacteria in a anaerobic baffled reactor (ABR). **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 32, p. 3274-3283, 2007.

LI, P.; ZHU, M. A consolidated bio-processing of ethanol from cassava pulp accompanied by hydrogen production. **Bioresource Technology**, Trivandrum, 10 Setembro 2011. p. 10471 - 10479.

LI, W.-W.; YU, H.-Q. From wastewater to bioenergy and biochemicals via two-stage bioconversion processes: A future paradigm. **Biotechnology Advances**, Hefei, v. 29, Ago 2011, p. 972–982.

LIMA, D. M. F.; MOREIRA, W. K. ZAIAT, M. Comparison of the use of sucrose and glucose as a substrate for hydrogen production in an upflow anaerobic fixed-bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 11 Outubro 2013. p. 15074 -15083.

LIMA, D. M. F.; ZAIAT, M. The influence of the degree of back-mixing on hydrogen production in an anaerobic fixed-bed reactor. **International Journal of Hydrogen Hydrogen**, Miami, 9 Abril 2012. p. 9630 - 9635.

LIMA, U. DE A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial - Processos Fermentativos e Enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blucher, v. 3, 2001.

LIN, CHIU YUE; CHANG, CHAO CHI; HUNG, CHUN HSIUNG. Fermentative hydrogen production from starch using natural mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Hydrogen**, Miami, 14 Abril 2008. p. 2445 - 2453.

LJUNGGREN, M.; ZACCHI, G. Techno-economic analysis of a two-step biological process producing hydrogen and methane. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 101, Jun 2010, p. 7780–7788.

LUTKE-EVERSLOH, T.; BAHL, H. Metabolic engineering of *Clostridium acetobutylicum*: recent advances to improve butanol production. **Current Opinion in Biotechnology**, Amsterdam, 4 março 2011. p. 634–647.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; DULLAP, P. V.; CLARK, D. P. **Microbiologia de Brock**. 12. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

MANO, N.; KUHN, A.  $\text{Ca}^{2+}$  enhanced electrocatalytic oxidation of NADH by immobilized nitro-fluorenones. **Electrochemistry Communications**, Talence, Ago 1999, p. 496-501.

MCCUNE, B.; GRACE, J. **Analysis of Ecological Communities**: MjM Software Design, 2002.

MELO, A S; HEPP, L U. Ferramentas para análise de dados de biomonitoramento. **Oecologia Brasiliensis**, Rio de Janeiro, p. 463-486, 2008.

NATHAO, C.; SIRISUKPOKA, U.; PISUTPAISAL, N. Production of hydrogen and methane by one and two stage fermentation of food waste. **International Journal of Hydrogen Hydrogen**, Miami, 7 junho 2013. p. 5764-15769.

NI, M.; LEUNG, D. Y.C.; LEUNG, M. K.H. An overview of hydrogen production from biomass. **Fuel Processing Technology**, St. George, v. 87, Nov 2006, p. 461 – 472.

O-THONG, S.; HNIMAN, A.; PRASERTSAN, P.; IMAI, T. Biohydrogen production from cassava starch processing wastewater by thermophilic mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 36, Jan 2011, p. 3409 -3416.

PEIXOTO, G. **Sistema fermentativo de duas fases para a produção de hidrogênio e metano a partir de esgoto sanitário combinado com águas residuárias industriais.** CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2011, p. 191. Dissertação (mestrado).

PENTEADO, E. D. **Influência da origem do pré-tratamento do inóculo na produção de hidrogênio a partir de águas residuárias em biorreatores anaeróbios.** CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 143. 2012. Dissertação (mestrado).

PENTEADO, E. D.; LAZARO, C. Z.; SAKAMOTO, I. K.; ZAIAT, M. Influence of seed sludge and pretreatment method on hydrogen production in packed-bed anaerobic reactors. **International Journal of Hydrogen Hydrogen**, Miami, 8 fevereiro 2013. p. 6137 - 6145.

PERNA, V.; CATELLÓ, E.; WENZEL, J.; ZAMPOL, C.; LIMA, D. M. FONTES; BORZACCONI, L.; VARESCHE, M.B.; ZAIAT, M.; ETCHEBEHERE, C. Hydrogen production in an upflow anaerobic packed bed reactor used to treat cheese whey. **International Journal of Hydrogen Hydrogen**, Miami, 21 Novembro 2013. p. 54 - 62.

PINTO, P. H; CABELLO, C. Tratamento de efluentes líquidos de fecularia em biodigestores anaeróbios de fluxo ascendente. **Revista raízes e amidos tropicais**, Botucatu, v. 3, 2007.

RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; SANTOS, V. D.; FREITAS, L. D. S.; SANTOS, R. G. V. D. M.; SOUZA, M. D. M. V. M.. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o brasil. **Química Nova**, São Paulo, maio 2011.

RAMOS, C.; BUITRÓN, G.; MORENO-ANDRADE, I.; CHAMY, R. Effect of the initial total solids concentration and initial pH on the bio-hydrogen production from cafeteria food waste. **International Journal of Hydrogen Hydrogen**, Miami, 15 Julho 2012. p. 3288 - 3295.

REDONDAS, V.; GÓMEZ, X.; GARCÍA, S.; PEVIDA, C.; RUBIERA, F.; MORÁN, A.; PIS, J. J. Hydrogen production from food wastes and gas post-treatment by CO<sub>2</sub> adsorption. **Waste Management**. Padova, v. 32, p. 60–66, 2012.

REIS, C. M.; SILVA, E. L. Effect of upflow velocity and hydraulic retention time in anaerobic fluidized-bed reactors. **Chemical Engineering Journal**, Eindhoven, v. 172, 2011, p. 28–36.

REN, N; LI, J; WANG, Y; LIU, S. Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 31, 2006, p. 2147-2157.

ROJAS, M. D. P. A. **Influência da relação C/N na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**. 67f. CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. Dissertação (mestrado).

SHEPARD, R. N. The analysis of proximities: multidimensional scaling with an unknown distances funcion. **Psychometrika**, v. 2, p. 125-140, 1962.

SINHA, P.; PANDEY, A. An evaluative report and challenges for fermentative biohydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 36, p. 7460-7478, 2011.

SREETHAWONG, T.; SUCHAWADEE, C.; PRAMOCH, R.; SUMAETH, C. Hydrogen production from cassava wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor: Effects of operational parameters, COD:N ratio, and organic acid composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 2010. p. 4092-4102.

STOJIC', D L; MARCETA, M P; SOVILJ, S P; MILJANIC', S S. Hydrogen generation for water electrolysis - possibilities of energy saving. **Journal of Power Sources**, v. 118, 2003 p. 315-319.

TAWFIK, A; SALEM, A; EL-QELISH, M.; FAHMI, A. A.; MOUSTAFA, M. E. Factors affecting hydrogen production from rice straw wastes in a mesophilic up-flow anaerobic staged reactor. **Renewable Energy**, Brighton, 2013. p. 402-407.

TAWFIK, A.; EL-QELISH, M. Continuous hydrogen production from co-digestion of municipal food waste and kitchen wastewater in mesophilic anaerobic baffled reactor. **Bioresource Technology**, Trivandrum, 20 fevereiro, 2012. p. 270-274.

THANWISE, P.; WIROJANAGUD, W.; REUNGSANG, A. Effect of hydraulic retention time on hydrogen production and chemical oxygen demand removal from tapioca wastewater using anaerobic mixed cultures in anaerobic baffled reactor (ABR). **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 16 Março 2012. p. 5503-1551.

TORRES, D. G. B. **Meios suporte no tratamento anaeróbio da manipueira**. CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2009, p. 54. Dissertação (mestrado).

VARDAR-SCHARA, G.; MAEDA, T.; WOOD, T. K. Metabolically engineered bacteria for producing hydrogen via fermentation. **Microbial Biotechnology**, Bedford, v. 1, 2008, p. 107-125.

WAN, A.; SUN, D.; CAO, G.; WANG, H.; REN, N.; WU, W.; LOGAN, B. E. Integrated hydrogen production process from cellulose by combining dark fermentation, microbial fuel cells, and a microbial electrolysis cell. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 102, 2011, p. 4137–4143,.

WANG, C.-H.; LU, W.-B.; CHANG, J.-S. Feasibility study on fermentative conversion of raw and hydrolyzed starch to hydrogen using anaerobic mixed microflora. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 29 Junho 2007. p. 3849 – 3859.

WANG, J.; WAN, W. Effect of temperature on fermentative hydrogen production by mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 14 Setembro 2008. p. 5392–5397.

WANG, W.; XIE, L.; LUO, G.; ZHOU, Q. Enhanced fermentative hydrogen production from cassava stillage by co-digestion: The effects of different co-substrates. **International Journal of Hydrogen Energy**. Miami, 24 Abril 2013. p. 6980-6988.

WON, S. G.; LAU, A. K. Effects of key operational parameters on biohydrogen production via anaerobic fermentation in a sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 102, p. 6876–6883, Mar 2011.

WU, S.-Y.; CHU, C.-Y.; SHEN, Y.-C. Effect of calcium ions on biohydrogen production performance in a fluidized bed bioreactor with activated carbon-immobilized cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, 31 Maio 2012. p. 15496-1550.

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**, Miami, 6 Maio 2010. p. 6592-6599.

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**, Miami, v. 35, Mai. 2010, p. 6592-6599.

XIAO, B.; HAN, Y.; LIU, J. Evaluation of bio-hydrogen production from glucose and protein at neutral initial pH. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 35, p. 6152-6160, Abr., 2010.

YANG, H.; SHAO, P.; LU, T.; SHEN, J.; WANG, D.; XU, Z.; YUAN, X. Continuous biohydrogen production from citric acid wastewater via facultative anaerobic bacteria. **International Journal of Hydrogen Energy**, Miami, v. 31, 2006, p. 1306 – 1313.



YU, H. Q.; TAY, J. H.; MERBERT, H. P. The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up. **Water Resource**, New York, 2000, p. 1052-1060.

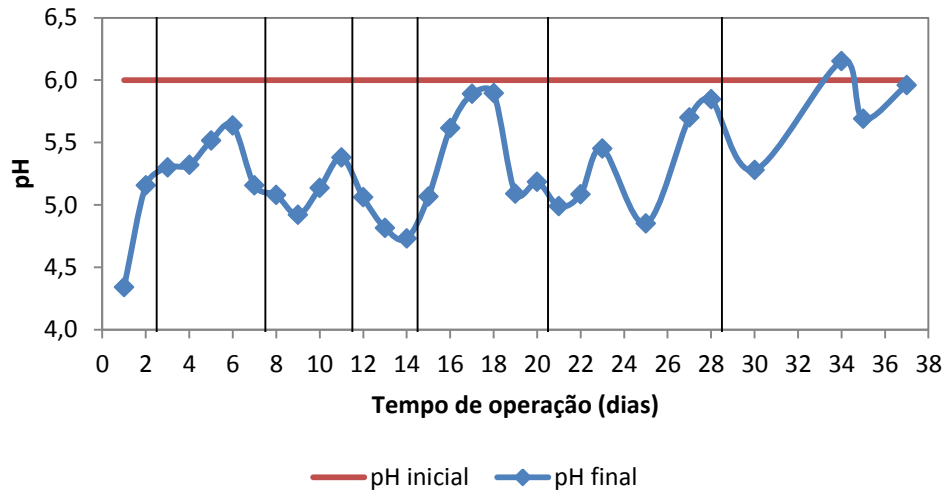
ZAHEDI, S.; SALES, D.; ROMERO, L. I.; SOLERA, R. Hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste in anaerobic thermophilic acidogenesis: Influence of organic loading rate and microbial content of the solid waste. **Bioresource Technology**, Trivandrum, 2013. p. 85-91.

ZHENG, X.; YU, H. Inhibitory effects of butyrate on biological hydrogen production with mixed anaerobic cultures. **Journal of Environmental Management**, Berkeley, 2005. p. 65-70.

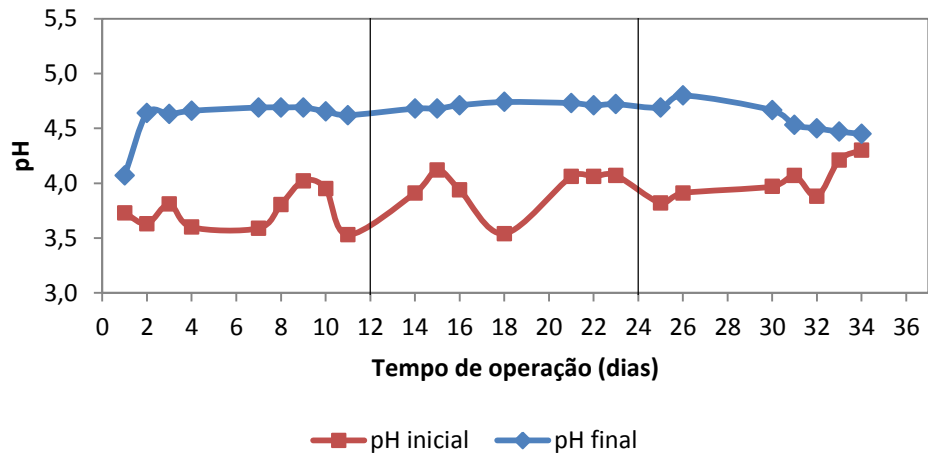
ZHU, H.; PARKER, W.; CONIDI, D.; BASNAR, R.; SETO, P. Eliminating methanogenic activity in hydrogen reactor to improve biogas production in a two-stage anaerobic digestion process co-digesting municipal food waste and sewage sludge. **Bioresource Technonogy**, Trivandrum, 2011.

**ANEXOS**

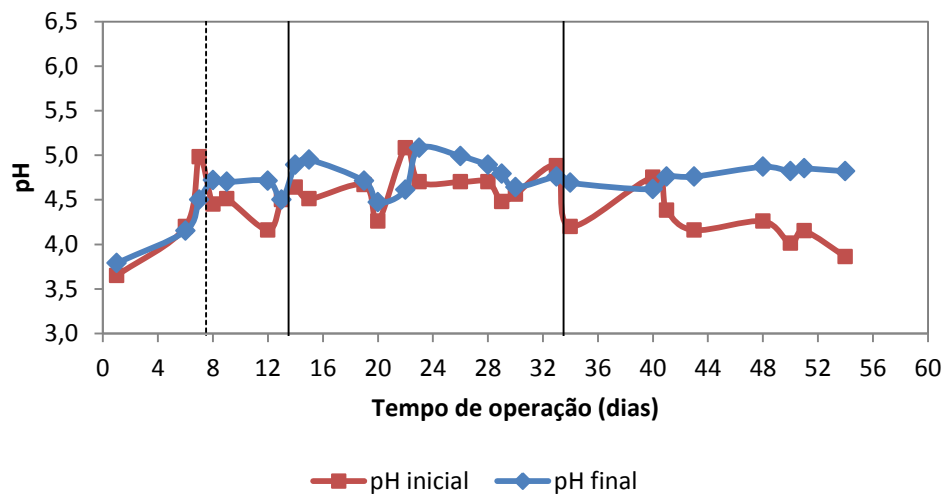
**ANEXO A – MONITORAMENTO DO pH**



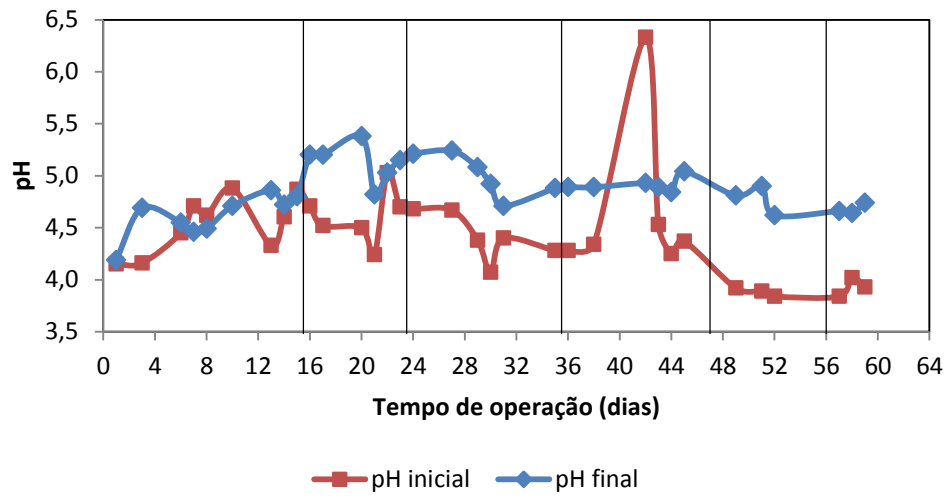
**Figura 1 -** Monitoramento do pH realizado no reator R1.



**Figura 2 -** Monitoramento do pH realizado no reator R2.



**Figura 3 -** Monitoramento do pH realizado no reator R3.



**Figura 4 -** Monitoramento do pH realizado no reator R4.