

MARIA LUIZA VERONEZE

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE ÁGUA
RESIDUÁRIA DE CERVEJARIA

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
MARÇO 2019

MARIA LUIZA VERONEZE

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE ÁGUA
RESIDUÁRIA DE CERVEJARIA

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação de Engenharia em Energia na Agricultura, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
MARÇO 2019

MARIA LUIZA VERONEZE

Avaliação da produção de biogás a partir de água residuária de cervejaria

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, linha de pesquisa Biocombustíveis, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Helton José Alves

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Cleber Antonio Lindino

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Fábio Rogério Rosado

Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina (UFPR)

Cascavel, 18 de março de 2019

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ARC	Água Residuária de Cervejaria
ART	Açúcares Redutores Totais
Bio-H ₂	Biohidrogênio
CG	Cromatografia Gasosa
CH ₄	Metano
COV	Carga Orgânica Volumétrica
CO ₂	Dióxido de Carbono
C/N	Carbono/Nitrogênio
CO	Monóxido de Carbono
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DNS	Determinação de Açúcares Redutores
H ₂	Hidrogênio (gás)
pH	Potencial Hidrogeniônico
RALF	Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
UASB	Reator Anaeróbio De Fluxo Ascendente

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção nacional de cerveja em milhões de hectolitros por ano.....	4
Figura 2: Matérias-primas para produção de cerveja.....	7
Figura 3: Etapas da produção da cerveja.....	9
Figura 4: Diagrama esquemático do processo de digestão anaeróbica.....	15
Figura 5: Esquema representativo do reator anaeróbio.....	27
Figura 6: Frasco schott de vidro utilizado nos ensaios.....	31
Figura 7: Valores de pH para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 4 dias de avaliação para os tratamentos 1 e 2.....	34
Figura 8: Valores de pH para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação para os tratamentos 3 e 4.....	35
Figura 9: Valores de pH para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação para os tratamentos 5 e 6.....	37
Figura 10: Valores de pH para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação para os tratamentos 7 e 8.....	38
Figura 11: Composição de biogás obtido no tratamento 1 e 2.....	40
Figura 12: Composição de biogás obtido no tratamento 3 e 4.....	41
Figura 13: Composição de biogás obtido no tratamento 5 e 6.....	43
Figura 14: Composição de biogás obtido no tratamento 7 e 8.....	44
Figura 15: Valores da DQO para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 4 dias de avaliação nos tratamentos 1 e 2.....	45
Figura 16: Valores da DQO para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos do avaliação nos tratamentos 3 e 4.....	46
Figura 17: Valores da DQO para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação nos tratamentos 5 e 6.....	48
Figura 18: Valores da DQO para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação nos tratamentos 7 e 8.....	49
Figura 19: Volume acumulado e volume diário de biogás durante os 4 dias de avaliação nos tratamentos 1 e 2.....	51
Figura 20: Volume acumulado e volume diário de biogás durante os 7 ciclos de avaliação nos tratamentos 3 e 4.....	52
Figura 21: Volume acumulado e volume diário de biogás durante os 7 ciclos de avaliação nos tratamentos 5 e 6.....	53
Figura 22: Volume acumulado e volume diário de biogás durante os 7 ciclos de avaliação nos tratamentos 7 e 8.....	54
Figura 23: Valores do DNS para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 4 dias de avaliação nos tratamentos 1 e 2.....	56
Figura 24: Valores de DNS para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação nos tratamentos 3 e 4.....	57
Figura 25: Valores de DNS para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação nos tratamentos 5 e 6.....	58
Figura 26: Valores de DNS para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação nos tratamentos 7 e 8.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porcentagens médias dos teores de metano (CH ₄), dióxido de carbono (CO ₂), hidrogênio (H ₂), nitrogênio (N ₂) e outros, encontradas no biogás obtido de processo de biodigestão anaeróbia.....	20
Tabela 2: Esquema representativo dos tratamentos.....	28
Tabela 3: Teores de sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV) dos inóculos.....	29
Tabela 4: Propriedades físico-químicas da água residuária de cervejaria.....	33
Tabela 5: Síntese dos resultados obtidos durante o experimento.....	62

.

RESUMO

A busca por combustíveis alternativos para substituir a demanda atual de combustíveis fósseis, bem como a mitigação dos impactos ambientais, cresce mundialmente, abrindo uma nova perspectiva no campo da pesquisa. A composição dos efluentes gerados na produção de cerveja favorece a aplicação de processos fermentativos para o seu tratamento, com a vantagem da possível geração de compostos energéticos (H_2 e CH_4) por meio da digestão anaeróbia, um processo biológico natural que promove um consórcio de diferentes tipos de microrganismos, sem a presença de oxigênio, estimulando a conversão de compostos orgânicos complexos em compostos mais simples. O principal objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência na remoção de matéria orgânica por meio da indicação da quantidade de oxigênio e açúcares redutores totais, e a produção de biogás em reatores anaeróbios tratando a água residuária de indústria cervejeira antes e pós reator acidogênico. Os tratamentos foram conduzidos em frascos Schott adaptados para retirada do gás e substrato e foram inseridos em uma incubadora sob uma temperatura de $37^\circ C$. Foram realizados oito tratamentos, 2 destes foram realizados em bateladas e 6 em ciclos com tempo retenção hidráulica diferentes (6, 12, 24 e 48h). Sendo que, as melhores produções de metano e hidrogênio, e a remoção da concentração de açúcares redutores totais, foram para os tratamentos em batelada. A remoção dos açúcares redutores totais, se deu igualmente para tratamento 1 e 2, e para seus reatores tendo uma eficiência de remoção de 99%. A melhor condição operacional para remoção da demanda química de oxigênio se deu para tratamento 4, em ambos reatores, onde a água residuária utilizada é a pós-reator de H_2 . Podendo ser afirmado que o processo combinado de produção de H_2 e CH_4 permite uma maior redução da matéria orgânica de alguns resíduos quando comparado aos processos individuais. A melhor condição operacional dentre as avaliadas para produção volumétrica se deu ao reator A5 (TRH=24h, 15% inóculo, sem tamponamento) pH efluente 6,01, e pH afluente 3,05 com carga orgânica aplicada de 6168 mg L^{-1} DQO e $18,58 \text{ g L}^{-1}$ ART, atingindo $8,7 \text{ L d}^{-1}$ de biogás, sendo justificado pela alta concentração de açúcar. A melhor condição operacional para produção de metano se deu para tratamento 2 (reator B2) atingindo $1,41 \text{ L CH}_4/\text{d}$, e a melhor condição operacional para produção de hidrogênio se deu para tratamento 1 (reator B1) atingindo $2,13 \text{ L H}_2/\text{d}$. Estes resultados indicam uma produção promissora de biogás a partir de água residuária de cervejaria contribuindo para o potencial de uso desta água residuária.

PALAVRAS-CHAVE: Digestão anaeróbia em duas fases, hidrogênio, metano, cervejaria.

ABSTRACT

The search for alternatives to substitute the demand over fossil fuel nowadays, also for the environmental impact mitigation, are on a worldwide raising, giving a new perspective over the researching field. The composition of the effluents used on a beer production supports the application of fermentative processes on its treatment, making possible the generation of energy compounds (H_2 e CH_4) through anaerobic digestion, a natural biological process that improves the agglomeration of different kinds of microorganisms, without oxygen, stimulating complex organic compounds' conversion into simpler compounds. This research's main goal was to evaluate the efficiency of organic matter removal over indicating the oxygen amount and the biogas production in anaerobic reactors, treating the wastewater of a brewery before and after the acidogenic reactor. The Treatments were made on adapted Schott flasks, for gas and substrate removal, and these flasks were put on shaker in a 37 Celsius degrees temperature. 2 of the 8 Treatments were made on batch process and, the other 6, in different HRTs (6, 12, 24, and 48 hours). The better results in methane and hydrogen production, as in the whole sugar reducer concentration removal, were on the batch process treatments. The whole sugar reducer remotion was the same for both treatments, 1 and 2, and its reactors, getting to 99% of remotion efficiency. Treatment 4 had the best operational condition for the chemical oxygen demand remotion in both reactors, where the post H_2 reactor wastewater was used. Which means that the mixed process of H_2 and CH_4 production allows a higher chemical oxygen demand reduction of some leavings, when compared to an individual process. For the volumetric evaluation, the best operational condition was in A5 reactor (TRH= 24h, 15% inoculum, no buffer) effluent pH 6,01, and affluent pH 3,05, in a 6168 $mg\ L^{-1}$ COD and 18,58 $g\ L^{-1}$ TRS, organic load applied, leading to 8,7 $L\ d^{-1}$ biogas amount, because of sugar high concentration. The best operational condition for methane production was in treatment 2 (B2 reactor), getting 1,41 CH_4/d , while the best operational condition for hydrogen production was in treatment 1 (B1 reactor), getting 2,13 $L\ H_2/d$. As observed in the achieved results, there is a promising biogas production over breweries wastewater, as over its potential usage.

KEY-WORD: Anaerobic digestion in two phases, hydrogen, methane, brewerie.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS.....	3
	2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
	2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
	3.1 INDÚSTRIA CERVEJEIRA.....	4
	3.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE CERVEJA.....	6
	3.2.1 Água.....	6
	3.2.2 Malte de Cevada.....	6
	3.2.3 Lúpulo.....	7
	3.3 ETAPAS DA PRODUÇÃO DE CERVEJA.....	8
	3.4 RESÍDUOS GERADOS PELO PROCESSO PRODUTIVO DA CERVEJA.....	9
	3.5 DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	10
	3.5.1 Hidrólise.....	11
	3.5.2 Acidogênese.....	11
	3.5.3 Acetogênese.....	12
	3.5.4 Metanogênese.....	13
	3.6 FATORES QUE INFLUENCIAM NA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	15
	3.6.1 Temperatura.....	16
	3.6.2 pH.....	16
	3.6.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	17
	3.6.4 Agitação.....	17
	3.6.5 Substrato.....	17
	3.6.6 Tempo de Retenção Hidráulica.....	18
	3.7 ROTAS METABÓLICAS NO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	18
	3.8 COMBUSTÍVEL GASOSO – BIOGÁS.....	19
	3.9 PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO E METANO EM UM SISTEMA FERMENTATIVO DE DUAS FASES	21
	3.10 PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO EM REATORES ANAERÓBIOS	22
	3.11 PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE METANO EM REATORES ANAERÓBIOS.....	24
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	26
	4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS.....	27
	4.2 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS	27
	4.3 INÓCULO	29

4.4	ÁGUA RESIDUÁRIA AGROINDUSTRIAL PROVENIENTE DO PROCESSAMENTO DE CERVEJA	30
4.5	CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO LÍQUIDA E GASOSA	30
4.6	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	31
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE CERVEJARIA.....	33
5.2	PH DO EFLUENTE E AFLUENTE	34
5.3	COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS.....	39
5.4	CONCENTRAÇÕES DE DQO	45
5.5	PRODUÇÃO DE BIOGÁS	50
5.6	CONCENTRAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES TOTAIS (ART)	55
5.7	MELHORES CONDIÇÕES OPERACIONAIS	61
6	CONCLUSÕES	64
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 INTRODUÇÃO

A indústria cervejeira constitui um segmento econômico importante em vários países. No mercado de cerveja, o Brasil produz cerca de 13 milhões de litros/ano (EMBRAPA, 2014). No quesito volume só perde para China com 48,9 bilhões de litros produzidos e Estados Unidos com 22,5 bilhões de litros produzidos (SINDICERV, 2017).

No processo produtivo da cerveja é gerada grande quantidade de resíduos e efluentes. O grande volume de efluente e a elevada carga orgânica faz com que este seguimento seja considerado pelos órgãos ambientais como sendo de alto potencial poluidor, este setor tenha de investir cada vez mais no sistema de tratamento de seus efluentes (ARANTES, 2018).

A divisão da geração de efluentes em cada etapa do processo varia intensamente em volume e características. Por exemplo, a lavagem de garrafas gera grandes volumes de efluente, mas com reduzida carga orgânica. No entanto, a fermentação e filtragem geram apenas 3% do volume de efluentes, mas são responsáveis por 97% da carga orgânica total (GUERREIRO, 2006).

Atualmente, em sua maioria, as indústrias produtoras de cerveja possuem um sistema de tratamento composto apenas por processos físicos e biológicos. Convencionalmente, o tratamento preliminar é realizado por grade, peneira e decantador, já o tratamento biológico é realizado por lodo ativado ou processos fermentativos (REINOLD, 1997).

A composição dos efluentes gerados na produção de cerveja favorece a aplicação de processos fermentativos para o seu tratamento, uma vez que sua matéria orgânica se encontra em alta quantidade e, com isso, a vantagem da possível geração de compostos energéticos, de um gás que é composto principalmente por metano (CH_4), Hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2) denominado biogás (IPCC, 2006; CHERNICHARO e STUETZ, 2008).

Vários autores relataram que o efluente de cervejaria apresenta grandes flutuações em parâmetros físico-químicos, principalmente na carga orgânica, sólidos suspensos e pH, tornando-se indispensável o seu tratamento para a devida disposição final (CRONIN & LO, 1998; ALCARADO – LASSMAN et al., 2008; ARANTES, 2017).

Este processo fermentativo, também conhecido como digestão anaeróbia, no qual, a matéria orgânica é degradada na ausência de oxigênio, é uma alternativa adequada e muito eficiente (SZARBLEWSKI et al., 2012).

São escassos os relatos na literatura pertinente sobre a utilização do efluente de cervejaria como única fonte de carbono para produção contínua de hidrogênio e metano por longo período de tempo. Assim justifica-se a necessidade de estudos relacionados ao bioprocessamento desta água residuária.

O processo de produção de biogás para água residuária de cervejaria é bem caracterizado. Estudos que buscam a influência de variáveis específicas têm sido conduzidos como os efeitos de particularidades do inóculo e da presença de sanitizantes. Uma vez que cada tipo de inóculo e de reator tem uma condição favorável de produção distinta, estudos específicos são necessários para cada sistema a fim de determinar as condições ótimas de produção do biogás (ARANTES, 2018).

Se a concentração de matéria orgânica nos efluentes da água residuária em estudo, e sua conseqüente remoção, pelo tratamento anaeróbico for relativamente alta, pode-se obter uma quantidade suficiente de biogás para ser utilizado na própria indústria. Diante deste contexto, o presente estudo propôs introduzir aspectos da avaliação do potencial energético em termos da produção de biogás de reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de águas residuárias de cervejarias.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a produção de biogás e a redução da matéria orgânica do efluente de cervejaria antes e após reator acidogênico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a melhor porcentagem de inóculo do ponto de vista produção de biogás e de adequação do efluente para descarte ou reuso.
- Verificar a influência do tempo de retenção hidráulica na produção de biogás.
- Avaliar a eficiência da remoção da carga de matéria orgânica.
- Determinar a produção volumétrica do biogás e sua composição química.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIA CERVEJEIRA

No Brasil, cerveja é definida e regulamentada pela lei federal nº 8.918/94 e pelo Decreto 2.314/97 (BRASIL, 1997), e pode ser entendida como a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto cervejeiro, oriundo este do malte de cevada e água potável, por ação da levedura, com adição de lúpulo.

Ao se tratar da produção de cerveja, existem definições quanto ao porte das cervejarias: O cervejeiro caseiro (20 a 50 L), a nanocervejaria (200 a 6.000 L), a cervejaria de pequeno porte (6.000 a 20.000 L), a cervejaria de médio porte (20.000 a 50.000 L) e a cervejaria de grande porte (> 50.000 L). Outra modalidade que também existe no Brasil é a Brewpub que se trata de uma pequena cervejaria que vende pelo menos 25% de sua produção no próprio estabelecimento, seja este um restaurante ou bar.

A cerveja é a quinta bebida mais consumida do mundo, atrás apenas de chá, refrigerante, leite e café e, por isto, é considerada um segmento importante da economia (FILLAUDEAU et al., 2006).

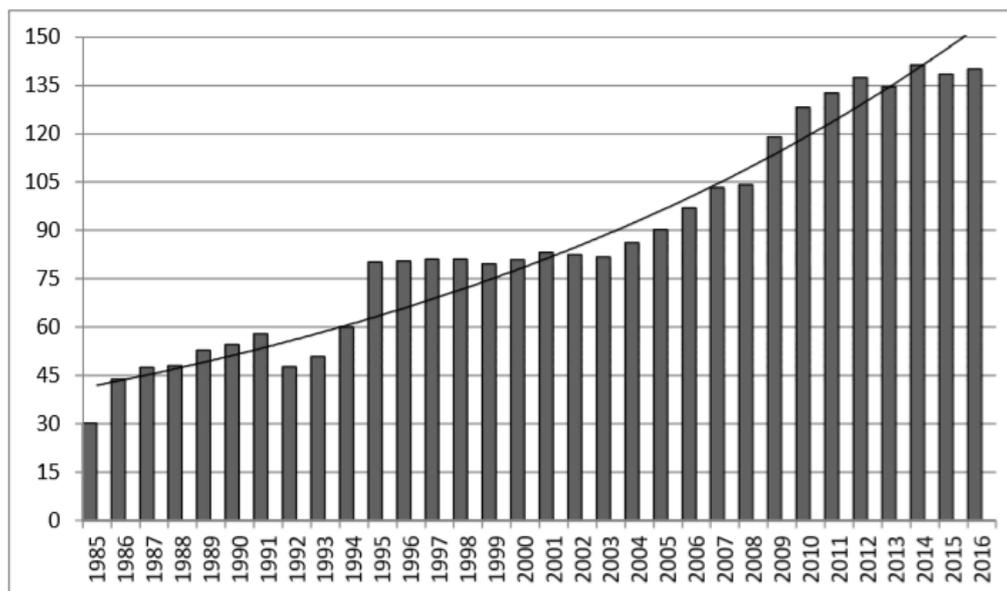
A indústria da cerveja é um dos maiores setores da economia nacional, possuindo um grande efeito multiplicador na economia, sendo responsável por uma imensa cadeia de produção, que se inicia nas atividades relacionadas à agricultura e a importação de seus insumos necessários, até a outra ponta do processo, que leva a cerveja aos seus consumidores numa grande rede de distribuição final que envolve a operação de uma das maiores frotas de veículos do Brasil, disponibilizando o produto a mais de 1,2 milhão de pontos de venda em todo o território nacional, o que torna a cerveja acessível para 99% dos lares brasileiros, segundo a Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (DELIBERALLI, 2015).

De acordo com o mesmo, o setor cervejeiro responde por expressivos 2% do PIB do país, emprega 2,7 milhões de pessoas ao longo de sua cadeia de produção (entre empregos diretos, indiretos e induzidos), paga 15 bilhões de reais em salários diretos e recolhe cerca de 21 bilhões de reais em tributos.

A produção de cerveja no Brasil apresenta uma tendência crescente nos últimos 30 anos, como mostra o gráfico da figura 1 e, recentemente, alcançou o patamar de 140 milhões de hectolitros (mi hL) colocando o Brasil em terceiro lugar

no ranking mundial atrás apenas da líder China (460 mi hL) e dos EUA (221 mi hL) e a frente da Alemanha (95 mi hL) e da Rússia (78 mi hL) (BARTH-HASS, 2016; CERVBASIL, 2016). O Brasil ainda encontra uma distância expressiva entre o potencial produtivo/consumidor de cervejas industriais e artesanais (SEBRAE, 2014).

Figura 1: Produção nacional de cerveja em milhões de hectolitros por ano.



Fonte: MARCUSSO, 2015; CERVBASIL, 2016.

Atualmente estão registradas 610 cervejarias no Brasil. Somente em 2017 foram concedidos 91 novos registros de estabelecimentos produtores de cerveja. O número de estabelecimentos registrados apresenta crescimento notável na última década, crescendo numa razão de seis vezes, desde 2007 (MAPA, 2017).

Estas cervejarias encontram-se localizadas majoritariamente nas regiões Sul e Sudeste do país, que somam 83% de todos os estabelecimentos. Importante notar que os estados da região Sul ultrapassaram recentemente os da região Sudeste no total de cervejarias, sendo a região com mais cervejarias no país (MAPA, 2017).

A produção de cerveja gera diferentes resíduos ao longo da produção contendo sólidos, açúcares e leveduras, entre outros componentes. Resíduos são produzidos durante outras operações, como filtração, descargas de equipamentos, lavagem de contêineres e limpeza de tanques, cubas, tubulações e pisos (ARANTES et al., 2017).

Atualmente, a indústria cervejeira utiliza em média 4,5 litros de água para cada litro de bebida produzida. A meta é que todo o setor reduza ainda mais o consumo e atinja a marca de 3,61 litros de água a cada litro de cerveja produzido nos próximos anos, patamar que já é realidade em algumas fábricas (CERVBRASIL, 2016).

Considerando o aumento de interesse pela geração de bioenergia, a digestão anaeróbia utilizando água residuária de cervejaria se torna uma alternativa atrativa, uma vez que se têm uma grande quantidade de matéria orgânica presente nas leveduras residuais (NEIRA e JEISON, 2010).

3.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE CERVEJA

A cerveja é produzida a partir de água, malte e lúpulo, segundo a lei antiga de pureza Reinheitsgebot, publicada no ano de 1516, na Alemanha (PEDROSO, 2012).

3.2.1 Água

As características físicas e químicas da água são de fundamental importância para a obtenção de uma cerveja de boa qualidade, sendo assim, a água se torna a matéria-prima mais importante na fabricação da cerveja (MADRID et al., 1996).

A instalação de uma cervejaria é determinada em grandes fatores pela água, um local onde a mesma necessita de muitas correções na qualidade que acarretará resultar em um aumento no custo do produto final. Por isto, é necessário que a fábrica esteja instalada próxima a uma fonte abundante de água de boa qualidade (VENTURINI FILHO, 2000).

Atualmente, a indústria cervejeira utiliza em média 4,5 litros de água para cada litro de bebida produzida (CERVBRASIL, 2016).

3.2.2 Malte de Cevada

A cevada é o principal cereal maltado utilizado para fabricação de cerveja. O termo malte é usado para cereais que passaram pela malteação que consiste, basicamente, em deixar os grãos com uma grande quantidade de enzimas para reduzir o amido presente em açúcares fermentáveis (PASSARELLI, 2008).

A maioria das gramíneas utilizadas para produção da cerveja possuem uma casca cimentada ao grão, como uma agente filtrante que contribui para o aroma, cor e sabor do mosto, além de proteger o grão de impactos mecânicos durante o processo de maltagem. Dentre as espécies cultivadas têm-se as chamadas "cevadas cervejeiras", que são as mais utilizadas para a obtenção do malte utilizado na fabricação de cervejas (EHRHARDT; SASSEN; 1995).

3.2.3 Lúpulo

Do lúpulo (*Humulus lupulus*) provêm óleos essenciais, substâncias minerais, polifenóis e resinas amargas, que conferem à bebida o amargor, sabor característico e propriedades antimicrobianas (VARNAM e SUTHERLAND, 1997; VENTURINI FILHO, 2005).

O lúpulo não altera o teor alcoólico nem o corpo da cerveja. São necessários apenas de 40 a 300 gramas de lúpulo para produzir 100 litros do produto final (MORADO, 2009).

O lúpulo, na verdade, é muito mais que um ingrediente a mais para equilibrar os aromas e sabores. Devido a seus princípios ativos e por suas características antibióticas (sendo um bactericida), o lúpulo favorece a atividade da fermentação, inibindo outros processos indesejáveis, além de ser antisséptico e conservante natural, prolongando a vida útil da cerveja (PALMER, 2016).

Figura 2: Matérias-primas para produção de cerveja.



Fonte: Os autores, 2019.

3.3 ETAPAS DA PRODUÇÃO DE CERVEJA

O processo de fabricação da cerveja contém poucas etapas, porém com elevado detalhamento dentre elas, o que caracteriza sua complexidade quanto à gama de produtos. A brassagem da cerveja se inicia com a moagem do malte e posterior adição à água de cozimento. Essa mistura, o mosto, é deixada em repouso para maturação (MORADO, 2009).

Segundo Narziß (2009), nesta etapa não ocorrem somente processos mecânicos, como também bioquímicos a fim de obter composição com maior qualidade e rendimento. Assim, quanto mais fino o malte é moído, a solução alcança mais rapidamente uma composição mais abundante de açúcares de menor massa molecular por meio de reações químicas e enzimáticas.

Ao finalizar a conversão de amido em açúcares fermentescíveis, o mosto é filtrado com o objetivo principal de separar os componentes solúveis e insolúveis do mosto o mais rápido possível (HUGHES, 2014).

O mosto filtrado é então transferido para um tanque de cozimento, onde passará por uma fervura de uma a duas horas, dependendo do estilo de cerveja desejado. Neste cozimento adiciona-se lúpulo independente de sua forma com o intuito de desenvolver compostos de amargor e aroma no produto final (NARZIß e BECK, 2009).

O processo de fermentação é o mais delicado de toda a produção, tratando de microrganismos vivos, sensíveis à contaminação, qualquer tipo de interferência pode alterar o aroma e sabor desejado na bebida (MORADO, 2011).

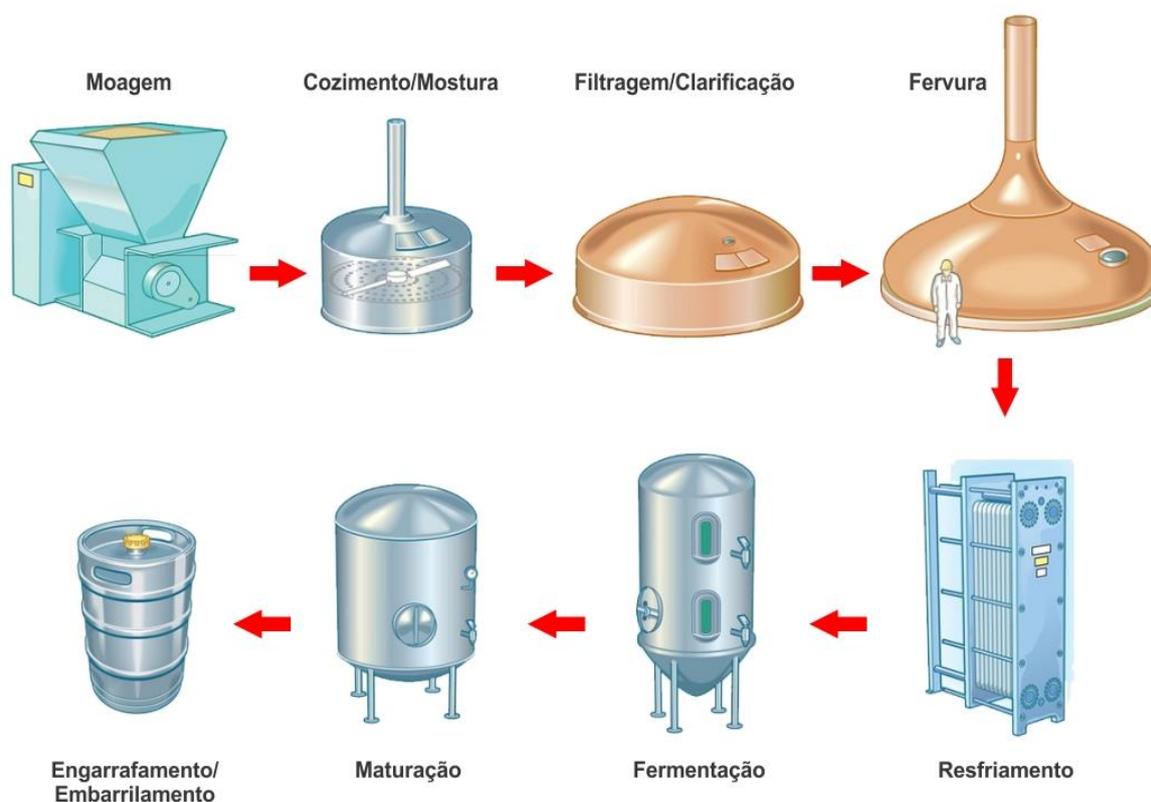
Embora seja simples realizar a inoculação de leveduras no mosto, ela deve seguir certos passos, com o intuito de reduzir a mortalidade das células de levedura e promover uma fermentação mais eficiente. Usualmente, a inoculação é realizada com 5 a 20 milhões de células de levedura por mL de mosto, número que aumenta devido à reprodução. Contudo, momentos antes da adição de leveduras ao mosto, deve-se realizar a aeração do mesmo a um nível apropriado, pois ao se reproduzir, as leveduras utilizam a via metabólica aeróbica (EATON, 2006).

O objetivo desta etapa é a conversão dos açúcares presentes no mosto em etanol e dióxido de carbono. Na maturação, as substâncias químicas se estabilizam

e se associam, o resultado é uma acentuação de sabor e aroma da cerveja (MORADO, 2011).

Ao mesmo tempo, enquanto o oxigênio é consumido, tornando o meio anaeróbico, as leveduras transportam açúcar para o interior de suas células a fim de formar piruvato, o qual é metabolizado em etanol e CO_2 , sendo então excretados para ambiente externo. O fim da fermentação, portanto, é caracterizado geralmente pelo consumo de todo o açúcar fermentescível e o começo da floculação das leveduras, o que pode ocorrer também por meio do resfriamento (EATON, 2006).

Figura 3: Etapas da produção da cerveja.



Fonte: ALMEIDA; SILVA, 2005.

3.4 RESÍDUOS GERADOS PELO PROCESSO PRODUTIVO DA CERVEJA

Subprodutos são gerados ao longo do processo cervejeiro, apesar dos avanços tecnológicos proporcionarem a indústria cervejeira grande economia pela menor geração certos resíduos, dificilmente têm redução de quantidade, como o bagaço de malte e a levedura residual cervejeira. Dependendo a fase em que o

resíduo é retirado, pode-se acarretar maiores quantidades de efluentes, principalmente pelo elevado teor de umidade que os compõe, entre 80 e 90%, promovendo grande arraste de mosto e perda de extrato, bem como de cerveja. Estes resíduos são responsáveis pela perda de aproximadamente 20 de cada 100 L da água cervejeira (PRIEST; STEWART, 2006).

Os resíduos sólidos gerados são: grãos usados constituídos de restos de casca e polpa dos grãos, misturados, em suspensão ou dissolvidos no mosto. Estes são gerados principalmente nas etapas de filtração, envase e tratamento de água e efluentes líquidos (SANTOS, 2005).

Cerca de 85% do total de resíduos obtidos da indústria cervejeira corresponde ao bagaço de malte (DRAGONE & ROBERTO, 2010). Sendo gerado entre 15 a 20 kg a cada 100 litros de cerveja produzida (XIROS & CHRISTAKOPOULOS, 2012). Somente no Brasil, corresponde a uma produção anual de 2,6 milhões de toneladas de bagaço de malte, o qual é constituído principalmente de celulose (16 - 21%), hemicelulose (15 - 29%), lignina (19 - 28%) e proteínas (24 - 39%). Emprega-se esse material basicamente como ração animal (SANTOS, 2014).

A água residuária geralmente possui alta concentração de matéria orgânica e alto teor de sólidos em suspensão, tornando-se indispensável o tratamento desta para a devida disposição final. Para cada 1 litro de cerveja produzida, consome-se entre 4 e 10 litros de água, gerando-se de 3 a 6 litros de efluente, os quais apresentam características bastante específicas (CETESB, 2005).

As águas residuárias de cervejaria são atrativas por várias razões, entre elas, são geradas em grandes quantidades e têm potencial de produção de H_2 , contém uma alta carga orgânica e requer um tratamento antes da descarga em corpos de água, e sua composição inclui os açúcares remanescentes do processo de fermentação que fornecem um substrato fermentável para atividade microbiana (ARANTES et al., 2018).

3.5 DIGESTÃO ANAERÓBIA

Digestão anaeróbia é um processo biológico natural que promove um consórcio de diferentes tipos de microrganismos, sem a presença de oxigênio,

estimulando a conversão de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em compostos mais simples, como ácidos orgânicos voláteis, álcoois, H_2 , CO_2 e CH_4 (CAMPOS, 1999).

O processo de degradação anaeróbio é complexo e depende do substrato utilizado, dada as diversas cinéticas de formação e consumo de intermediários de reação que pode ser dividido em quatro fases de oxidação intimamente ligadas entre si, chamadas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

3.5.1 Hidrólise

Durante a hidrólise, o material orgânico particulado é convertido em compostos dissolvidos menores. O processo requer a atividade de enzimas que são secretadas por bactérias fermentativas e que promovem a degradação de proteínas a aminoácidos, de carboidratos a açúcares solúveis e de lipídios a ácidos graxos de cadeia longa e glicerina (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

A hidrólise de hidratos de carbono ocorre dentro de algumas horas, a hidrólise de proteínas e de lipídios demora alguns dias, já lignocelulose e lignina são degradados lentamente e de forma incompleta. Os microrganismos anaeróbios facultativos consomem o oxigênio dissolvido deixando o meio apropriado para os microrganismos obrigatoriamente anaeróbios (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

A velocidade de conversão do material orgânico complexo em biogás é limitada pela velocidade da hidrólise (SPEECE, 1983; SOTO et al., 1993; VAVILIN et al., 1996; MATA-ALVAREZ et al., 2000).

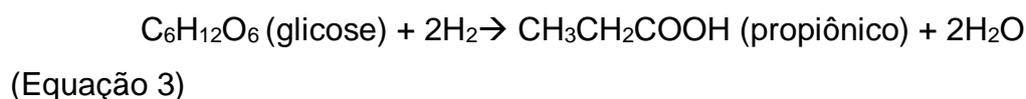
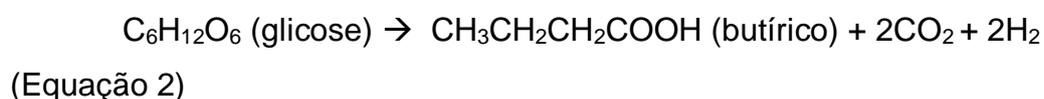
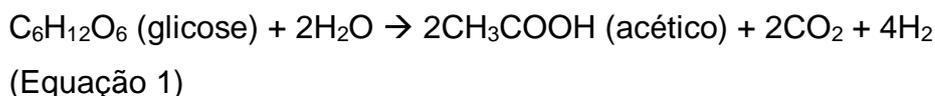
3.5.2 Acidogênese

Os microrganismos acidogênicos fazem a fermentação de açúcares, aminoácidos e ácidos graxos resultantes da hidrólise da matéria orgânica complexa produzindo ácidos orgânicos como: acético, propiônico e butírico, além de álcoois, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Em geral, a população fermentativa é estritamente anaeróbia e representa cerca de 90% da população bacteriana total dos digestores. Todavia, algumas espécies são facultativas e podem metabolizar o material orgânico por via oxidativa,

sendo importante para o processo uma vez que o oxidante presente de forma eventual poderia se tornar uma substância tóxica para as arqueasmetanogênicas se não fosse removido pelas acidogênicas facultativas (HAANDEL; LETTINGA, 1994).

A hidrólise do material orgânico, como glicose, realizada pelas bactérias acidogênicas, de mais rápido crescimento, geram os ácidos acético, butírico e propiônico, de acordo com as reações representadas nas Equações 1, 2 e 3. (LAMAISON, 2009).



Segundo Vazoller (1999), as espécies microbianas envolvidas na hidrólise e acidificação de um determinado tipo de efluente são: *Clostrídios*, *Acetivibriocellulolyticus*, *Bacteroidessuccinogenes*, *Butyrivibriofibrisolvens*, *Eubacteriumcellulosolvens*, *Bacillus spp.*, *Selenomonas spp.*, *Megasphaera spp.*, *Lachmospiramultiparus*, *Peptococcusanerobicus*, *Bifidobacterium sp.*, *Staphylococcus spp.*

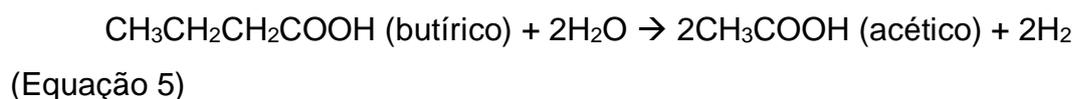
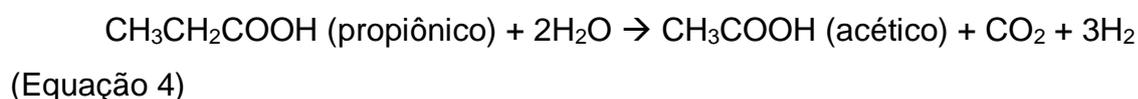
3.5.3 Acetogênese

Nesta etapa, as reações são complexas, as bactérias são responsáveis por oxidar os produtos da fase anterior produzindo substratos para a fase metanogênica, porém a produção e consumo de produtos intermediários são rápidos e devem estar em equilíbrio com a fase metanogênica (CHERNICHARO, 1997).

A função dos microrganismos nessa fase é degradar os ácidos graxos e álcoois dando origem ao acetato, H₂ e CO₂. Dois grupos distintos de

bactéroacetogênicas podem ser distinguidos, baseados no seu metabolismo. O primeiro grupo é de bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio obrigatórias, que produzem ácido acético, CO₂ e H₂ a partir de uma variedade de substratos, dentre eles: ácidos graxos intermediários (propionato e butirato), álcoois ou outros ácidos orgânicos maiores (ABREU, 2007).

De todos os produtos formados na etapa acidogênica somente o acetato, o CO₂ e o hidrogênio podem ser assimilados pelas bactérias metanogênicas. Os ácidos butíricos e propiônicos produzidos da etapa de acidogênese são convertidos em ácido acético, por meio das bactérias acetogênicas, de acordo com as Equações 4 e 5 (LAMAISON, 2009).



Quando a pressão parcial de hidrogênio é baixa, a formação de H₂, CO₂ e acetato são predominantemente dadas por bactérias acetogênicas, entretanto, quando a pressão de hidrogênio é alta, predomina a formação de ácidos butíricos, propiônicos, valerico e etanol (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Um terceiro grupo pode se desenvolver, conhecido como as bactérias responsáveis pela homoacetogênese, que há redução de dióxido de carbono para ácido acético pelo hidrogênio. Considerando o estado de oxidação do material orgânico a ser digerido, a formação de ácido acético pode ser acompanhada pela geração de CO₂ ou H₂, sendo que o CO₂ é um produto da própria metanogênese (FORESTI, 1999).

Entretanto, por razões termodinâmicas, essa via metabólica é pouco provável de acontecer, pois as espécies homoacetogênicas são superadas pelas metanogênicas utilizadoras de hidrogênio (ZINDER, 1992).

3.5.4 Metanogênese

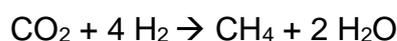
Esta fase é considerada a mais crítica, visto que esses microrganismos são mais sensíveis às condições do meio e de crescimento lento, deste modo, as condições de bom funcionamento do processo favorecem especialmente as bactérias metanogênicas (CASSINI et al., 2003).

Esse grupo de microrganismos é responsável pela fase final do processo de degradação anaeróbia, transformando os compostos como ácido acético, hidrogênio/dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas, e monóxido de carbono em metano e dióxido de carbono. Em função da afinidade por substratos e a magnitude de produção de metano as bactérias metanogênicas são divididas em dois grupos: um que forma metano a partir de ácido acético ou metanol, e o segundo que produz metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono (CHERNICHARO, 1997).

O primeiro grupo (Equação 6) é composto por bactérias acetoclásticas, as quais são responsáveis por 70% do metano formado, e também contribuem no controle do pH, pois ao removerem o ácido acético produzem CO₂ que se dissolve o meio formando uma solução tampão de bicarbonatos, e o segundo grupo (Equação 7) formado por bactérias hidrogenotróficas as quais são responsáveis por 30% do metano formado (GERALDI, 2003).



(Equação 6)

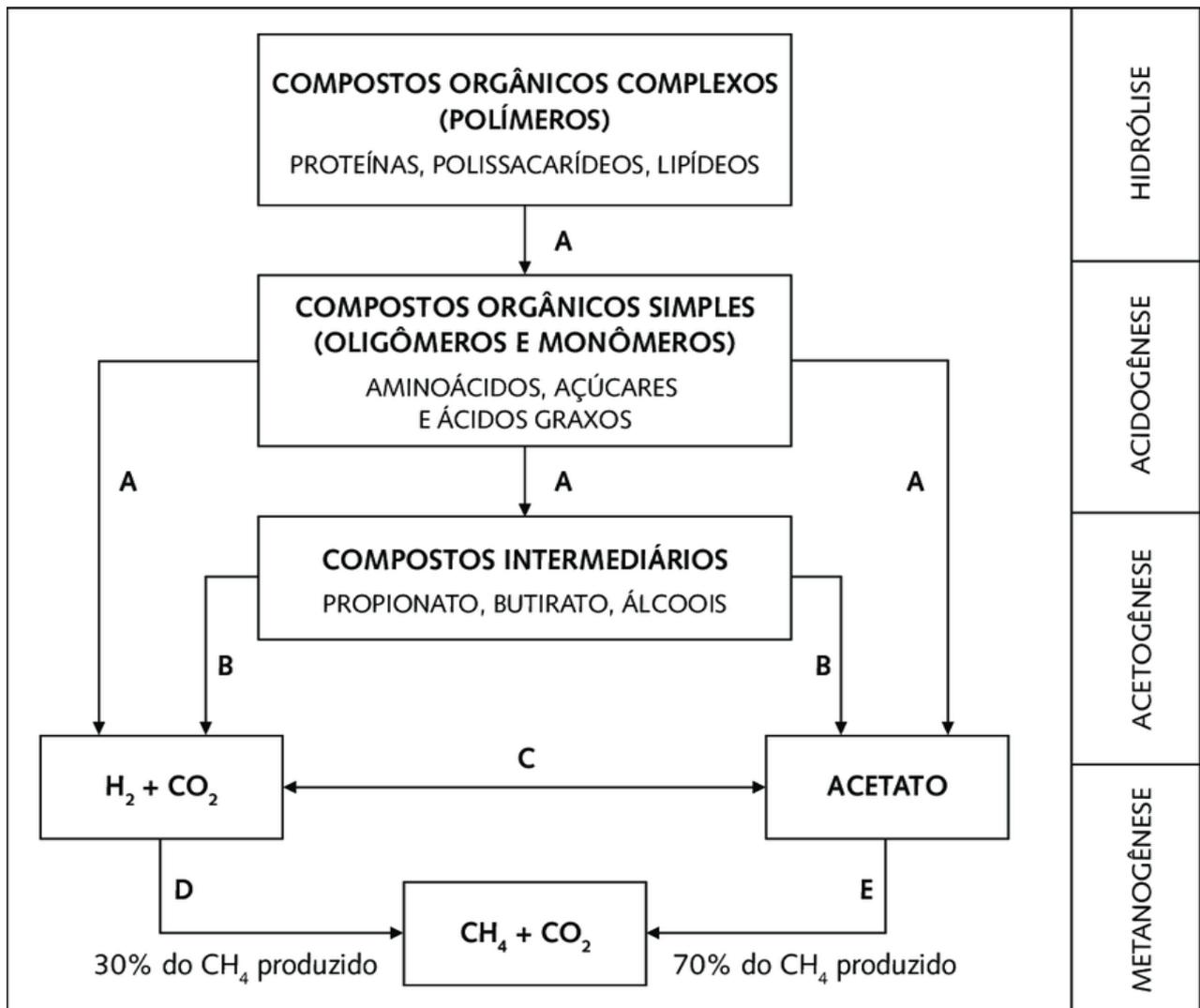


(Equação 7)

As metanogênicashidrogenotróficas são responsáveis por consumir também o H₂, reduzindo o CO₂ e formando assim o metano. Já as metanogênicas acetoclásticas são responsáveis por converter acetato em metano e CO₂.Bácteriashomoacetogênicas consomem o H₂ e na presença de CO₂ produzem acetato (SA et al., 2014).

Na figura 4 é apresentada uma representação esquemática sugerida por diversos autores citados por MORAES et al. (2015).

Figura 4: Diagrama esquemático do processo de digestão anaeróbica.



Fonte: MORAES et al., 2015.

Legenda: A - bactérias hidrolíticas e fermentativas; B - bactérias acetogênicas; C - Bactérias Homoacetogênicas; D - Arqueias Metanogênicas Hidrogenotróficas; E - Arqueias Metanogênicas Acetoclásticas.

3.6 FATORES QUE INFLUENCIAM NA DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbica da matéria orgânica é um processo complexo que envolve uma série de etapas de degradação. Os microrganismos que participam do processo são específicos para cada etapa e, portanto, possuem diferentes requisitos e condições ambientais para seu desenvolvimento, tais como: temperatura, pH, DQO, agitação, substrato e Tempo de Retenção Hidráulica (KHALID et al., 2011).

3.6.1 Temperatura

A temperatura é um fator determinante para o desenvolvimento de microrganismos da biomassa, a melhor faixa de temperatura é aquela que possibilita um rápido crescimento de microrganismos durante o menor período de tempo, cada grupo de bactérias cresce em determinadas faixas de temperatura, sendo classificadas em: psicrófilas, mesofílicas e termófilas (PEREIRA; CAMPOS; MOTERANI, 2009).

Organismos psicrófilos apresentam ótimo desenvolvimento em temperaturas inferiores a 20°C, organismos mesófilos crescem em faixa de temperatura entre 20 a 45°C e, os organismos termófilos desenvolvem-se em temperaturas entre 45 a 70°C (MADIGAN et al., 2010).

Dois níveis de temperatura são considerados ótimos para a digestão anaeróbia e produção de metano, uma faixa mesófila (30 a 35°C) e outra termófila (50 a 55°C), porém a mais utilizada é a mesófila. Embora seja desejado temperaturas elevadas é mais importante a manutenção de uma temperatura constante dentro do reator, pois o processo anaeróbio é muito sensível a mudanças bruscas de temperatura podendo comprometer o processo (CHERNICHARO, 1997).

3.6.2 pH

A acidez ou alcalinidade do meio é indicada por meio do pH, a alcalinidade indica a quantidade de carbono presente na solução, conforme as bactérias produzem ácidos, diminuindo o pH, o carbonato reage com os ácidos, controlando a acidez do meio (ANDREOLI; FERREIRA; CHERNICHARO, 2003).

O pH depende do tipo dos microrganismos envolvidos no processo de digestão e do tipo do substrato, entretanto, o pH no processo de digestão anaeróbia deve estar situado na faixa de 6,3 a 7,8, faixa na qual observa-se a maior eficiência da fase metanogênica (PAES, 2003), pois é preferencialmente em ambiente neutro que as bactérias metanogênicas desenvolvem-se (CASTILHOS JR. et al., 2003), podendo ocorrer sua inibição fora desse intervalo (ANGELIDAKI e WENDY, 2004).

3.6.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é um parâmetro importante a ser monitorado durante a digestão anaeróbia, pois indica a estabilização da matéria orgânica. Conhecendo-se os valores de DQO iniciais do resíduo adicionado no biodigestor e a concentração de DQO após tratamento, é possível conhecer a eficiência de remoção da matéria orgânica, quanto maior sua eficiência de remoção, maior será a degradação do resíduo (SGORLON et al., 2011).

3.6.4 Agitação

A agitação promove a mistura do líquido e da biomassa dentro do reator, aumentando a velocidade de degradação da matéria orgânica, a forma e a intensidade da agitação são importantes principalmente durante a etapa de reação, podendo ser realizada de diferentes formas entre essas: reciclo do gás produzido, recirculação da fase líquida e agitação mecânica (CUBAS, 2004).

3.6.5 Substrato

A digestão anaeróbia é fortemente afetada pelo tipo, disponibilidade e complexidade do substrato. Diferentes tipos de substrato orgânicos suportam e se adequam a distintos grupos de microrganismos, sendo necessário proceder com sua caracterização para saber os teores de carboidratos, proteínas, lipídios e fibras, antes da partida do experimento (LESTEUR et al., 2010).

Para que o biodigestor funcione corretamente e apresente características propícias para o desenvolvimento dos microrganismos, a presença no substrato de alguns nutrientes como nitrogênio, fósforo, carbono e enxofre, além dos micronutrientes, é de extrema importância.

Existem também alguns elementos que até determinada concentração funcionam como estimulantes, mas em concentrações elevadas podem tornar-se inibitórios ou mesmo tóxicos, fato que reforça a importância em se trabalhar com substratos equilibrados em relação aos nutrientes (LUCAS JÚNIOR, 1987).

A biodegradabilidade do substrato orgânico está relacionada com sua composição, tornando-se essencial descobrir exatamente quais as características

da matéria orgânica a ser digerida, a fim de tornar o processo de digestão anaeróbia mais previsível e eficiente em resultados. Além disso, o substrato também deve ser caracterizado pela quantidade de metano que pode ser produzida potencialmente em condições anaeróbias (DONG et al., 2009).

3.6.6 Tempo de Retenção Hidráulica

O TRH indica o tempo em que a fração líquida dos resíduos permanece no reator em contato com a biomassa (METCALF e EDDY, 2014). O fator mais importante no dimensionamento do digestor anaeróbio é o tempo que as bactérias necessitam para se reproduzir e metabolizar os sólidos voláteis.

Segundo Miron et al., (2000), resíduos contendo compostos simples como o açúcar (facilmente degradável) requerem baixos TRH, enquanto que resíduos complexos como os compostos orgânicos clorados, são lentamente degradáveis e precisam de mais tempo para seu metabolismo.

3.7 ROTAS METABÓLICAS NO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

Após a hidrólise, material orgânico particulado é convertido em compostos dissolvidos menores, as bactérias atuam na fermentação dos produtos obtidos, havendo a formação de compostos orgânicos de moléculas menores, como o ácido fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico, láctico, etanol, amônia e gás carbônico e hidrogênio (VITORATTO, et al., 2009; SOLERA; ROMERO; SALES, 2002).

Em seguida, os microrganismos envolvidos na acidogênese são responsáveis por metabolizar os produtos solubilizados na hidrólise, formando dióxido de carbono, hidrogênio, ácido propiônico, ácido butírico, ácido acético, ácido láctico, ácido valérico e ácido sulfúrico (SACHS; MEYER; RYS, 2003)

A produção fermentativa do hidrogênio ocorre concomitantemente com a produção de ácidos orgânicos como butírico, propiônico e acético. Diversos ácidos são produzidos juntamente com o gás hidrogênio, mas a produção de ácido acético e butírico é o caminho favorável, pois na produção de ácido propiônico ocorre o consumo de hidrogênio (AMORIM, 2009; LEITE et al., 2008).

Na fase acetogênica, a produção de acetato e hidrogênio por meio do metabolismo das substâncias produzidas pelas bactérias hidrolíticas fermentativas. Alguns produtos da fase anterior como o etanol, propionato, butirato em baixa pressão do gás hidrogênio, são oxidados a acetato, havendo a formação de dióxido de carbono e hidrogênio, os produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são apropriados para as arqueas metanogênicas (METCALF e EDY, 2003).

As diferenças fisiológicas entre as bactérias acidogênicas e as metanogênicas representam a base fundamental para o desenvolvimento de estratégias para o acúmulo de hidrogênio e ácidos orgânicos (SHIDA, 2008).

Por fim, os microrganismos metanogênicos (procariotas estritamente anaeróbios) convertem o acetato e o hidrogênio produzidos nas etapas anteriores em metano e dióxido de carbono (CHERNICHARO, 2007; (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

Nesse processo, os microrganismos metanogênicos desenvolvem funções de grande importância, convertendo o carbono orgânico dissolvido em metano (gás insolúvel) e promovendo a manutenção da pressão parcial de hidrogênio, para que as bactérias fermentativas e formadoras de ácido possam vir a consumi-lo e produzir mais produtos solúveis oxidados, que serão substrato das metanogênicas, mantendo assim o equilíbrio da reação de fermentação (CHERNICHARO, 2007).

3.8 COMBUSTÍVEL GASOSO – BIOGÁS

O biogás é um gás inflamável produzido pela degradação da matéria orgânica fermentada dentro de determinados limites de temperatura, teor de umidade e acidez, em um ambiente impermeável ao ar e realizado por microrganismos (GENOVESE et al., 2006).

O poder calorífico inferior (PCI) é utilizado para determinar o potencial teórico de energia contido em alguma fonte de combustível. O metano, principal componente do biogás, possui uma composição média de 50% a 65% de CH_4 , e de 25% a 45% de dióxido de carbono (CO_2), e seu poder calorífico é cerca de 5500 Kcalm^{-3} , quando a proporção em metano é aproximadamente de 60% (IANNICELLI, 2008).

De acordo com Nogueira (1992), La Farge (1995) e CETESB (2012), o Biogás é composto por gás metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2),

hidrogênio (H₂) e traços de outros gases (Tabela 1).

Tabela 1: Porcentagens médias dos teores de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂) e outros, encontradas no biogás obtido de processo de biodigestão anaeróbia.

Gás (%)	Nogueira (1992)	La Farge (1995)	CETESB (2012)
CH ₄	55 – 75	50 – 80	50 – 70
CO ₂	25 – 45	20 - 40	25 – 50
H ₂	0 – 3	1 - 3	0 – 1
N ₂	0 – 2	0.5 -3	0 -7
Outros	0 – 1	1 - 5	0 – 3

Fonte: Nogueira (1992), La Farge (1995) e CETESB (2012).

Na produção do biogás podem ser utilizados os mais diversos materiais orgânicos como resíduos da agricultura e agroindústria, podas, capins, folhas, etc. O biogás é obtido a partir do processo de degradação da matéria orgânica, o qual possibilita a produção de energia térmica e elétrica além de proporcionar novas aplicações aos resíduos das atividades agropecuárias, industriais e esgotos sanitários (ANDREOLI; FERREIRA; CHERNICHARO, 2003).

Hoje, existem duas situações possíveis para o aproveitamento do Biogás: queima direta (aquecedores, esquentadores, fogões, caldeiras) e a conversão de biogás em eletricidade, permitindo a produção de energia elétrica e térmica. Assim, os sistemas que produzem o biogás podem tornar a exploração pecuária auto-suficientes em termos energéticos, contribuindo para a resolução de problemas de poluição de efluentes. Tais efluentes são geralmente tratados em processos de lagunagem, sendo depois utilizados em rega de terrenos agrícolas ou lançados em linhas de água (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

A combinação de vários tipos de resíduos pode influenciar na produtividade do Biogás, e essa combinação é tema de muitos testes de co-digestão com dois ou mais substratos, na tentativa de equilibrar a relação carbono/nitrogênio da matéria prima (ZHANG et al., 2016).

O biogás gerado pela indústria cervejeira possui uma concentração de metano de 60% e apresenta um valor mais conservador de poder calorífico, o qual é inferior, na ordem de 20MJ/Nm³ (ETHERRIFGE, 2003).

O uso do biogás traz inúmeras vantagens, principalmente, no que se trata dos benefícios socioambientais, uma vez que a sua utilização evita o lançamento de metano na atmosfera, e, por ser um gás de origem renovável pode trazer retorno

financeiro com a sua utilização e aproveitamento (FARIA, 2012).

3.9 PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO E METANO EM UM SISTEMA FERMENTATIVO DE DUAS FASES

A digestão anaeróbia pode ocorrer em estágio único, no qual na mesma unidade ocorrem a digestão, adensamento e a formação de sobrenadante, ou em múltiplos estágios, o qual geralmente é realizado em duas unidades, um digestor primário e um digestor secundário (JORDÃO e PESSOA, 2011).

Os sistemas de digestão anaeróbia de duas fases são mais estáveis em comparação com sistemas de fase única, pois sistemas fermentativos de duas fases permitem a seleção de diferentes microrganismos em cada reator (PEIXOTO, 2012).

A digestão em dois estágios consiste na fase hidrolítica-acidogênica seguida pela fase metanogênica (ARIUNBAATAR, et al., 2014). No primeiro estágio são otimizadas as etapas de hidrólise, acidogênese e acetogênese, no qual a manutenção do pH entre os valores 5,5 e 6,5 é o principal controle operacional da etapa de fermentação (ou acidificação) (LIU e WHITMAN, 2008).

Para que ocorra a produção de hidrogênio por meio de processos fermentativos é importante inibir ou bloquear a atuação das bactérias metanogênicas, uma vez que elas consomem o hidrogênio para produzir metano. Esse bloqueio pode ser realizado mediante o controle da temperatura, pH ou até mesmo utilização de aditivos (WANG e ZHAO, 2009).

Entre os fatores que influenciam a digestão anaeróbia o controle do pH e do TRH permitem a otimização dos microrganismos em reatores separados. As bactérias acidogênicas/acetogênicas crescem em pH baixo (4 e 6) e TRH curto (1 hora a 2 dias), enquanto as bactérias metanogênicas tem crescimento mais lento e necessita de um TRH maior e exigindo pH mais neutro (COONEY et al., 2007).

No segundo estágio, visa-se favorecer a etapa da metanogênese (em que se deseja a manutenção do pH entre 6,8 e 7,4). Nesse estágio, a conversão da matéria orgânica em metano é potencializada, dado que os substratos gerados no primeiro estágio (geralmente na forma de acetato, hidrogênio e dióxido de carbono) estão prontamente disponíveis para assimilação das arqueias metanogênicas (MATA-ALVAREZ; MACÉ; LLABRÉS, 2000).

O processo sequencial de dois estágios tem ganhado espaço na pesquisa, pois se dá uma alternativa para melhorar a viabilidade econômica do tratamento de resíduos. Este processo permite uma maior obtenção de energia quando comparado ao processo em único estágio (FERREIRA, 2015).

O processo combinado de produção de H_2 e CH_4 permite uma maior redução da DQO de alguns resíduos quando comparado aos processos individuais. PEIXOTO et al., (2012), observaram uma remoção de DQO de aproximadamente 74% para o vinhoto em um processo combinado e 43 e 51% para os processos individuais de produção de H_2 e CH_4 , respectivamente. Resultados similares, de maior eficiência de remoção de DQO no processo combinado, foram também obtidos para outros resíduos, tais como glicerina, esgoto sanitário e águas residuárias de processamento de arroz.

3.10 PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO EM REATORES ANAERÓBIOS

O H_2 é um combustível limpo, que gera, na sua combustão, água como único produto e apresenta-se 2,75 vezes mais energético do que hidrocarbonetos (CHEN et al., 2001). O H_2 pode ser produzido por meio de eletrólise, reforma e a produção biológica, sendo este o processo mais atrativo devido aos baixos impactos ambientais e possibilidade de utilização de resíduos orgânicos como substrato para a produção de H_2 (BIANCHI et al., 2010).

Dentre os métodos disponíveis para obtenção do H_2 , a produção biológica contribui apenas com 1% do total de hidrogênio produzido. Espera-se que isto mude com o desenvolvimento de novas técnicas e processos (SÀ et al., 2013).

Reatores em batelada têm sido utilizados com sucesso para produção de hidrogênio. Porém, sua aplicação tem sido restrita à avaliação do processo em nível laboratorial. Como determinação da concentração de agente tamponante efeito inibitório, potencial de produção de hidrogênio a partir de diferentes águas residuárias sintéticas e reais (FERNANDES, 2008).

Os trabalhos encontrados em literatura, de modo geral, fazem uso de diferentes águas residuárias, nas quais a fonte de matéria orgânica carbonácea consta de sacarose, amido de trigo, fração orgânica de resíduos sólidos, efluente de reatores biológicos, óleos vegetais e resíduos da produção de biodiesel. O objetivo comum de tais estudos consta da avaliação da produtividade de hidrogênio e da

estabilidade operacional e, além disso, investigam a melhoria da composição das águas residuárias em termos do equilíbrio de nutrientes no intuito de possibilitar acréscimo de produtividade de hidrogênio e, assim, otimizar a aplicação desses diversos efluentes (LIN e LAY, 2005; ARGUN et al., 2008).

Os principais fatores que influenciam na eficiência de produção de hidrogênio são: temperatura, pH, forma de inoculação, microrganismos, rotas metabólicas, reatores entre outros (FERNANDES, 2008).

Dentre os processos de produção de hidrogênio, a produção biológica a partir de biomassa via processo fermentativo anaeróbico se apresenta como uma opção bastante promissora, uma vez que existe a possibilidade de utilização de vários materiais residuais como substrato. Entretanto, o potencial poluidor destes resíduos não é completamente reduzido durante o processo de produção de H₂, a maior parte da fração orgânica permanece solúvel ao final do processo. Deste modo, uma etapa subsequente à produção de H₂ se torna necessária para diminuição do teor de matéria orgânica e posterior descarte dentro dos padrões da legislação ambiental (ARANTES et al., 2017).

Os carboidratos são os substratos preferidos para a produção de hidrogênio por fermentação. A glicose (C₆H₁₂O₆), obtida de polissacarídeos como amido e celulose, rende 4 mols de gás hidrogênio por mol, quando o ácido acético (CH₃COOH) é o subproduto da fermentação, Equação 8.



(Equação 8)

Metade deste rendimento por mol de glicose é obtida quando o ácido butírico (CH₃CH₂CH₂COOH) é o subproduto formado, Equação 9.



(Equação 9)

A produção biológica de H₂ durante o tratamento de água residuária de cervejaria é altamente atraente a partir das perspectivas de valor agregado, capacidade de energia e as possíveis aplicações do produto. No entanto, esse processo é ineficiente na remoção de DQO o que dificulta sua aplicação no tratamento de efluentes para atender às metas ambientais (ARANTES et al., 2017).

3.11 PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE METANO EM REATORES ANAERÓBIOS

A formação de metano ocorre quando a matéria orgânica biodegradável se decompõe na atmosfera úmida, em condições anaeróbicas, com a presença de um grupo de bactérias metanogênicas ativas. A matéria orgânica que pode ser utilizada no processo de fermentação é chamada substrato (DEUBLEIN e STEINHAUSE, 2008).

Para o processo metanogênico ocorrer, os microrganismos acetoclásticos e hidrogenotróficos desempenham a conversão do ácido acético em dióxido de carbono e metano e pela redução do dióxido de carbono com o hidrogênio para formar metano (MADIGAN et al., 2010).

Se comparado com o resto de microrganismos, as arqueias metanogênicas possuem grande sensibilidade a condições ambientais e de operação, tais como pH, Tempo de Retenção Hidráulica (TRH), tipo de substrato, carga orgânica entre outros (HAMILTON et al., 2010). Assim a variação de algum desses parâmetros, como a operação do sistema com baixo pH (5,5) ou TRH (2 e 12 h) pode inibir o desenvolvimento desses microrganismos.

Em termos da relação energia produzida/energia consumida a digestão anaeróbia é o método mais eficiente para produção de bioenergia a partir de biomassa, superando os processos termoquímicos (ZHENG et al., 2014).

3.12 COMPARAÇÕES COM A LITERATURA

Os trabalhos encontrados na literatura, de modo geral, fazem uso de diferentes águas residuárias, nas quais a fonte de matéria orgânica carbonácea consta de sacarose, amido de trigo, fração orgânica de resíduos sólidos, efluentes de reatores biológicos, óleos vegetais e resíduos da produção de biodiesel.

O objetivo comum de tais estudos consta da avaliação da produtividade de biogás e da estabilidade operacional e, além disso, investigam a melhoria da composição das águas residuárias em termos do equilíbrio de nutrientes no intuito de possibilitar acréscimo de produtividade de hidrogênio e metano, e assim, otimizar a aplicação desses diversos efluentes (LIN E LAY, 2005; ARGUN et al., 2008).

Cooney et al., (2007), operaram dois reatores anaeróbios de mistura integrados, para obtenção de hidrogênio e metano a partir de glicose. O reator metanogênico, operado com tempo de retenção hidráulica de 0,33 dia, mantido a 35°C e pH 7,0, apresentou rendimento de 0,06 mmol CH₄mmol⁻¹ glicose, vazão de produção de 867,47 mLh⁻¹ e fração de hidrogênio no biogás de 23,1% de CH₄no biogás.

No trabalho de Ueno et al., (2007), o substrato utilizado na alimentação do sistema foi resíduo sólido orgânico composto de restos de alimentos, com DQO dissolvida de aproximadamente 57500 mgL⁻¹. Os reatores ficaram submetidos a uma temperatura de aproximadamente a 55°C. Nestas condições obteve-se como melhores resultados, em termos de produto por volume de água residuária, 5,4 m³ d⁻¹ de hidrogênio operado com TRH de 1,2 dia e 6,1 m³ d⁻¹ de metano com TRH de 6,8 dias.

Kothari et al., (2016), realizaram um estudo sequencial de produção de hidrogênio e metano, com redução de poluentes da indústria de laticínios de águas residuárias, pode meio de uma estirpe bacteriana de *Enterobacteraerogens* e bactérias metanogênicas de esterco de bovinos. Ao testarem diferentes concentrações de efluente (25, 50, 75 e 100%), o melhor comportamento se deu na concentração de 75% alcançando rendimento e produção volumétrica de hidrogênio de 105 mL H₂/g DQO e 0,562 L H₂/L, respectivamente, e para metano 190 mL CH₄/g DQO e 0,59 L CH₄/L, respectivamente.

Faria (2014), avaliou o desempenho de um reator UASB na faixa de temperatura mesofílica utilizando o melaço de cana-de-açúcar diluído como substrato para produção de metano. O reator UASB foi operado no TRH de 24 h com COV médias de até 25 g DQO L⁻¹ e foram observadas produção volumétrica e produção específica de metano de até 0,97 N L CH₄/L e de 0,194 L CH₄/g DQO removida.

Amorim et al., (2009), investigaram a argila expandida como suporte para a produção de hidrogênio e metano, em reatores anaeróbios de duas fases. A produção máxima de hidrogênio no RALF foi de 2,04 Lh⁻¹. Utilizando conchas de sururu para a produção de metano no reator de leito fixo, chegaram a uma produção máxima de 42,46 L h⁻¹ concluindo que a concha de sururu atuou como eficiente neutralizador de pH.

ALCARADO-LASSMAN et al., (2007), desenvolveram dois reatores anaeróbios de leito fluidizado para tratar efluente de indústria cervejeira, contendo material suporte em 25% do volume líquido de cada reator. Os materiais utilizados foram polietileno triturado de baixa densidade e Extendsphere (partículas pequenas de sílica composta por uma bolha de ar em seu interior). Em ambos reatores se obteve eficiências maiores que 90% na remoção de DQO, operando-os com carga orgânica volumétrica de 10 kg DQO/m³ d⁻¹ e 70 kg DQO/m³ d⁻¹, respectivamente.

CRONIN & LO (1998), avaliaram a eficiência de remoção de matéria orgânica e produção de gás metano em reatores UASB alimentado com efluente de indústria cervejeira. Para um TRH de 12h, obtiveram-se remoções máximas de DQO de 91%. Para esse mesmo TRH, atingiu-se uma produção máxima de 0,95 L CH₄/dia em temperaturas de 19°C a 23°C.

Nos resultados apresentados por GOLUB e colaboradores (2014) que testaram o uso de lodo granulado de reator metanogênico, inativado termicamente, para a produção de H₂ utilizando como substrato ARC os resultados apresentados tratam de apenas 7 horas de avaliação, período para o qual foi observada a composição de biogás com 55-65% de H₂ remoção de DQO de 40%. Este trabalho mostrou a potencialidade de produção de H₂ a partir deste substrato e deste tipo de inóculo.

Neste contexto, verifica-se que a digestão anaeróbia com separação de fases promove aumento dos rendimentos energéticos e na redução da carga orgânica dos resíduos, se comparada com um sistema de fase única. Cabe salientar que a utilização de diferentes substratos na digestão anaeróbia com separação de fases é indispensável na busca por vantagens econômicas e ambientais desses processos, justificando a realização de trabalhos com reatores contínuos e separação de fases na utilização de resíduos agroindustriais ricos em carboidratos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis – LabCatProBio UFPR, Setor Palotina/PR.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS

A figura 5 demonstra o esquema do sistema utilizado para produção de biogás e remoção da matéria orgânica a partir do tratamento anaeróbico da água residuária de cervejaria (ARC).

Os tratamentos foram conduzidos em frascos Schott de vidro transparente em borossilicato (Duran®) com tampa rosqueável contendo septo de silicone. Estes septos são adaptados para retirada do gás e substrato, o frasco Schott apresenta uma capacidade total de 500 mL e foram inseridos em uma incubadora sob uma temperatura de 37°C.

Para todos os ensaios avaliou-se o volume de biogás produzido por deslocamento de água devido a pressão. As mangueiras foram desacopladas dos reatores apenas para reabastecer as garrafas PET.

Figura 5: Esquema representativo do reator anaeróbico.



Fonte: Os autores, 2019.

4.2 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS

Foram realizados, 8 tratamentos em reator para favorecer a produção de biogás e remoção da matéria orgânica.

Tabela 2: Esquema representativo dos tratamentos.

Etapas	Análises	Inóculo (%)	Substrato	TRH	Processo	pH	Agitação
1	A1	10	Água Residuária	4 dias	Batelada	Sem tamponamento	Sem agitação
	B1	15					
2	A2	10	Água Residuária	4 dias	Batelada	Com tamponamento	Sem agitação
	B2	15					
3	A3	15	Água Residuária	7 Ciclos	24 (h)	Sem tamponamento	Sem agitação
	B3					Com tamponamento	
4	A4	15	Pós reator de H ₂	7 Ciclos	24 (h)	Sem tamponamento	Sem agitação
	B4				48 (h)		
5	A5	15	Água Residuária	7 Ciclos	24 (h)	Sem tamponamento	Sem agitação
	B5				48 (h)		
6	A6	15	Água Residuária	7 Ciclos	6 (h)	Sem tamponamento	Sem agitação
	B6				12 (h)		
7	A7	15	Água Residuária	7 Ciclos	24 (h)	Sem tamponamento	Sem agitação
	B7	20					
8	A8	15	Água Residuária	7 Ciclos	24 (h)	Sem tamponamento	Com Agitação
	B8						

Fonte: Os autores, 2019.

Dois tratamentos foram conduzidos em processo batelada por quadro dias. Este processo não admite entrada de substrato ou produtos durante o processamento da reação. Seis tratamentos foram conduzidos em um processo denominado ciclo, onde receberam a alimentação da ARC de acordo com o tempo

de retenção hidráulica (6,12,24 e 48h). Para o processo em ciclos era realizado o descarte da ARC, sobrenadante, com o auxílio de seringas.

O volume de água residuária abastecido em cada ciclo foi de 300 mL e o inóculo, não removido na descarga do reator, de 10, 15 e 20% (p/v). A agitação do tratamento 8 foi realizada com 150 rpm para reator A8 e 80 rpm para B8.

4.3 INÓCULO

Para os tratamentos foram utilizados dois inóculos, para os tratamentos 1 a 6 o inóculo utilizado nos experimentos foi proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves (Dacar Industrial S.A.) sediada em Guarulhos, SP.

O inóculo foi alimentado com meio sintético de 15 em 15 dias com 1L de sacarose (5 g L^{-1}), ureia ($0,12 \text{ g L}^{-1}$) e extrato de levedura (5 g L^{-1}) constituindo 25% do total (v/v), para que os microrganismos se manterem ativos.

Para os tratamentos 7 e 8 o inóculo utilizado foi proveniente de reator anaeróbio de fluxo contínuo tratando água residuária de abatedouro de aves em uma propriedade sediada em Dois Vizinhos, PR.

A caracterização dos inóculos quanto ao teor de sólidos totais, totais fixos e totais voláteis (ST, STF e STV) por método gravimétrico se deu conforme a Tabela 3. Sendo inóculo A proveniente da Dacar Industrial S.A. e inóculo B de Dois Vizinhos, PR.

Tabela 3: Teores de sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV) dos inóculos.

Inóculo	Parâmetros	Concentração (mg L^{-1})
A	Sólidos Totais	8,72
	Sólidos Fixos	52,05
	Sólidos Voláteis	43,33
B	Sólidos Totais	10,25
	Sólidos Fixos	69,28
	Sólidos Voláteis	59,03

Fonte: Os autores, 2019.

4.4 ÁGUA RESIDUÁRIA AGROINDUSTRIAL PROVENIENTE DO PROCESSAMENTO DE CERVEJA

O efluente de cerveja foi coletado em uma cervejaria artesanal no município de Marechal Cândido Rondon –PR, o ponto de coleta da água residuária foi a saída do tanque de filtração, após a etapa de filtração do mosto. Cada lote foi homogeneizado, fracionado e armazenado a -20°C no mesmo dia da coleta até o momento da utilização. Antes do reator ser alimentado coletava-se uma amostra e armazenava-a para ser submetida às análises de caracterizações físico-químicas.

O efluente foi caracterizado, pH por método potenciométrico e DQO, todos de acordo com Standard Methods of Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012). A análise do teor de açúcares redutores totais foi realizada por método espectrofotométrico (DNS, baseado em MILLER, 1959).

A utilização do efluente pós-reator de H_2 se deu em um reator acidogênico AnSBBR inoculado com cultura pura de *Klebsiella pneumoniae* e operado em bateladas sequenciais para a produção de Bio- H_2 a partir de água residuária de cervejaria. Este reator foi empregado em outro trabalho do grupo de pesquisa. O efluente foi armazenado a -5°C até o momento da utilização no presente trabalho.

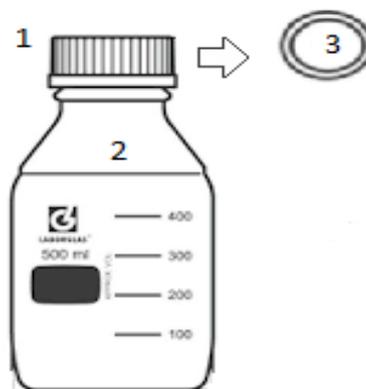
4.5 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO LÍQUIDA E GASOSA

O monitoramento do reator foi efetuado medindo-se a demanda química de oxigênio (DQO), açúcares redutores totais (ART), além da medida do pH, de acordo com o tempo de retenção hidráulica. Tais análises foram realizadas de acordo com o Standard Methods of Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012).

A composição do Biogás formado pelo metabolismo anaeróbio (hidrogênio, metano e dióxido de carbono) foi analisada por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um cromatógrafo modelo Micro GC modelo C2V-200, ThermoScientific, com um nano detector TCD e colunas do tipo Plot - MS5A (Molecular Sieve 5A) e do tipo Bond -U (divinylbenzene type U), com Argônio como gás de arraste.

Para tanto, o biogás produzido foi coletado com o auxílio de uma seringa de vidro e transferido para ampolas gasométricas de 35 mL com o auxílio de um kit de transferência, no que permaneceu armazenado até o momento da análise por cromatografia gasosa.

Figura 6. Frasco schottde vidro utilizado nos ensaios.



Fonte: Os autores, 2019.

Legenda: (1) Tampa rosqueável; (2) Frasco “reator”; (3) septo de silicone.

4.6 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A eficiência em termos de remoção (%) dos constituintes do substrato foi determinada a partir do cálculo da razão entre a diferença das concentrações (afluente e efluente) e a concentração de efluente de cada parâmetro, como descrito na equação 10.

$$E = \frac{x_{Afluente} - x_{Efluente}}{x_{Afluente}} * 100$$

(Equação 10)

Em que:

E (%) = Eficiência de remoção da matéria orgânica;

X Afluente = Concentração da matéria orgânica no afluente do reator (mgL⁻¹);

X Efluente = Concentração da matéria orgânica no efluente do reator (mgL⁻¹);

A DQO diz respeito á quantidade de oxigênio consumido por materiais e por substâncias orgânicas e minerais, que oxidam sob condição definidas. Um parâmetro importante a ser monitorado durante a digestão anaeróbia, pois indica a

estabilização da matéria orgânica. Conhecendo-se os valores de DQO iniciais do resíduo e a concentração de DQO após tratamento, é possível calcular a eficiência de remoção de DQO, e, quanto maior a eficiência, mais biodegradado e bioestabilizado encontra-se o resíduo final (SGORLON et al., 2011).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE CERVEJARIA

Foram realizadas análises físico-químicas dos efluentes utilizados nos ensaios de digestão anaeróbia, cujos resultados estão dispostos na Tabela 6. Cada tratamento recebeu um lote de substrato, sendo que, os tratamentos 4 e 5 portaram substratos diferentes para cada reator. Ao analisar os resultados das propriedades físico-químicas da água residuária de cervejaria (ARC), nota-se que estas apresentam oscilação em determinados lotes.

O tratamento 5 recebeu a maior carga orgânica de açúcares redutores totais e obteve a maior produção volumétrica de todo experimento, no reator A5, ao qual é um dos objetivos do trabalho. O tratamento 4 recebeu água residuária pós-reator de H₂, justificando o pH inicial ácido. E o tratamento 6 obteve as menores remoções de DQO, justificado pelo TRH curto de cada ciclo (6 e 12h), e pela alta concentração na água residuária.

Tabela 4: Propriedades físico-químicas da água residuária de cervejaria.

Tratamento	pH	DQO (mg L ⁻¹)	ART (g L ⁻¹)
T1	7,57	7190	4,01
T2	7,07	6800	4,55
T3	7,02	8156	2,22
T4.a	5,04	9006	1,70
T4.b	4,62	7500	2,02
T5.a	6,01	6168	18,58
T5.b	6,08	6940	35,63
T6	6,05	11590	1,96
T7	7,02	8156	4,22
T8	8,58	7840	2,46

Fonte: Os autores, 2019.

Trabalhos anteriores mostraram que a água residuária de cervejaria pode ser tratada de maneira eficiente pelos reatores anaeróbicos para remoção da matéria orgânica pela quantidade de oxigênio e a açúcar redutores totais apresentando

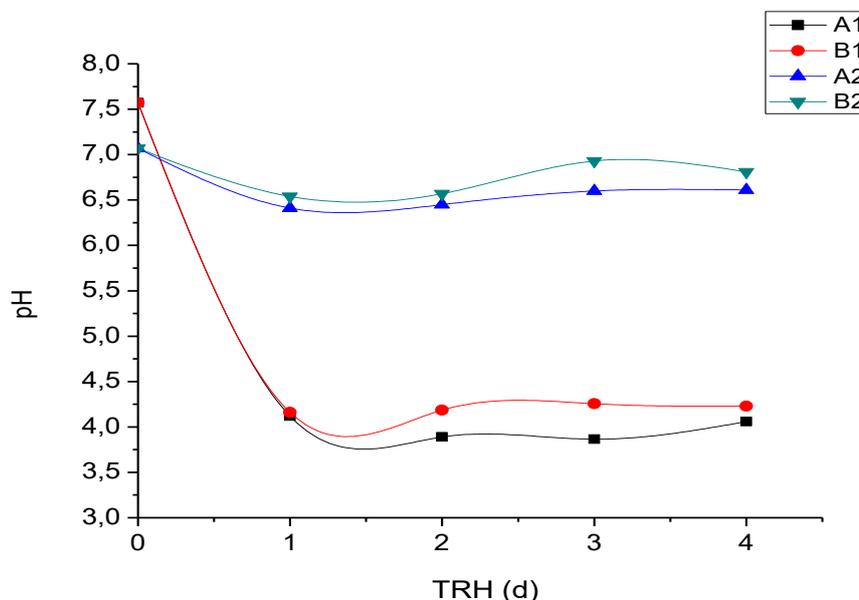
potencialidade para geração de H_2 e CH_4 (CRONIN & LO, 1998; ALCARADO-LASSMAN et al., 2008; SIMATE et al., 2011; ARANTES, 2018).

5.2 pHDO EFLUENTE E AFLUENTE

As figuras 7 e 8 apresentam a variação do pH relativo a cada tratamento. Os dados indicam que ocorreu acidificação do meio líquido o que justifica a posterior experiência com a adição de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), entretanto, poderemos observar no deslinde do experimento que o tamponamento não agrega positivamente na produção volumétrica.

O valor de pH do substrato pode influenciar no desempenho dos tratamentos quando encontra-se alcalino ou ácido em demasia, pois, apesar de os microrganismos atuarem em diferentes faixas de pH, dependendo da fase de biodigestão, as populações de microrganismos metanogênicos, responsáveis pela produção de biogás, são bastante sensíveis a grandes variações de pH o que inviabiliza, pelo baixíssimo volume, da produção de metano.

Figura 7. Valores de pH para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 4 dias de avaliação para os Tratamentos 1 e 2.



Fonte: Os autores, 2019.

De acordo com a figura 7, verifica-se que houve oscilação no pH inicial do tratamento 1, indicando que poderia estar ocorrendo geração de ácidos orgânicos, e

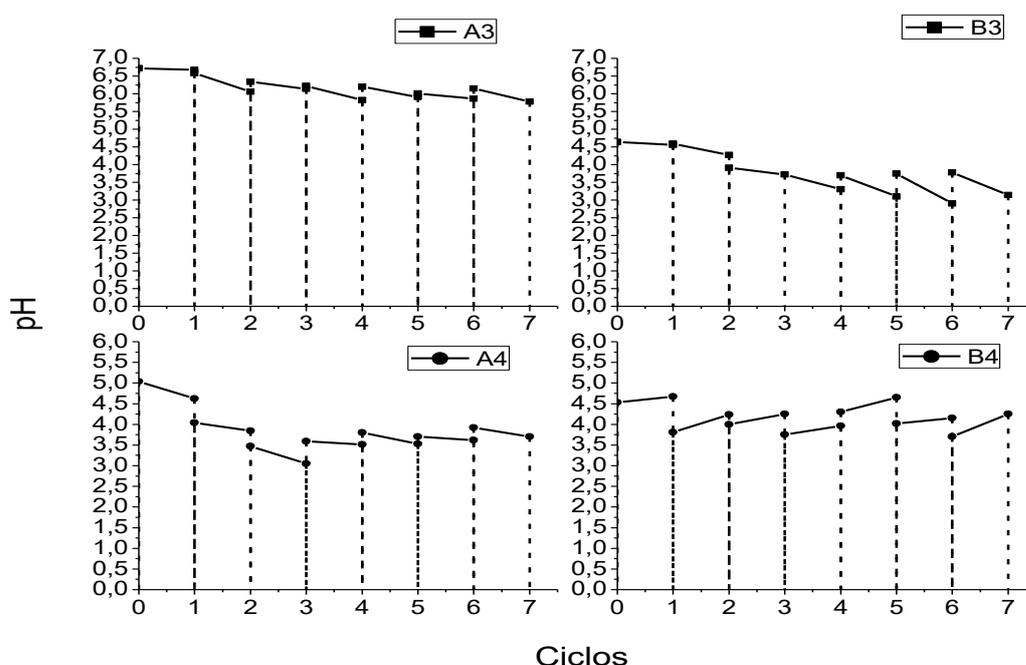
por esse motivo, a produção de hidrogênio. Esta oscilação pode ser justificada pela ação de hidrólise de ART, abundante na água residuária de cervejaria. Vale salientar que o reator B1 apresentou a melhor produção diária de H_2 de todo experimento.

Quando ocorre o acúmulo de uma grande quantidade de ácidos orgânicos uma opção para manter o pH próximo à neutralidade e preservar a biomassa é adicionar substâncias alcalinizantes, como o bicarbonato de sódio, visto que o bicarbonato já é um produto final da metanogênese (SPEECE, 1983; TORRES LOZADA, 2005).

O tamponamento com bicarbonato de sódio no tratamento 2 foi imprescindível para notar uma pequena variação ao longo do TRH, mantendo seu pH neutro (>7). Os resultados obtidos no tratamento 2 demonstram que os ácidos graxos voláteis estavam em sua grande maioria de forma ionizada, não tóxicos para bactérias metanogênicas, observaremos que apesar da maior produção diária de metano, no que tange a volume de produção, o tamponamento foi ineficiente.

Esses valores de pH atendem as necessidades dos microrganismos que necessitam de pH ácido para a produção de H_2 e básico quando o objetivo é a produção de CH_4 .

Figura 8. Valores de pH para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 Ciclos de avaliação para o tratamento 3 e 4.



Fonte: Os autores, 2019.

Na figura 8, observa-se que o reator A3 teve seu pH tamponado (valor médio de 6,02), ao passo que o reator B3 foi operado sem tamponamento (valor médio de 4,50). Este tratamento é composto por um TRH de 24h. O ciclo de 7 dias foi a metodologia adotada seguindo Rojas (2010).

O reator que recebeu a adição de bicarbonato de sódio atendeu as necessidades dos microrganismos metanogênicos, gerando em sua composição de biogás a produção de CH_4 . E o reator que não recebeu o tamponamento produziu H_2 , como será descrito.

Devido a reações de hidrólise dos carboidratos e atividade anaeróbia envolvendo degradação de carboidratos, um período de 7 a 16 horas é suficiente para que o efluente de cervejaria abaixe bruscamente seu pH (CRONIN e LO, 1998).

As arqueas metanogênicas crescem mais lentamente que as arqueas hidrolíticas e fermentativas, e um processo anaeróbico de efluentes com alta carga orgânica gera maiores quantidades de ácidos voláteis, o que pode provocar um desbalanceamento entre a produção e consumo de ácidos (AHRING, 1994; VAN LIER, 1995).

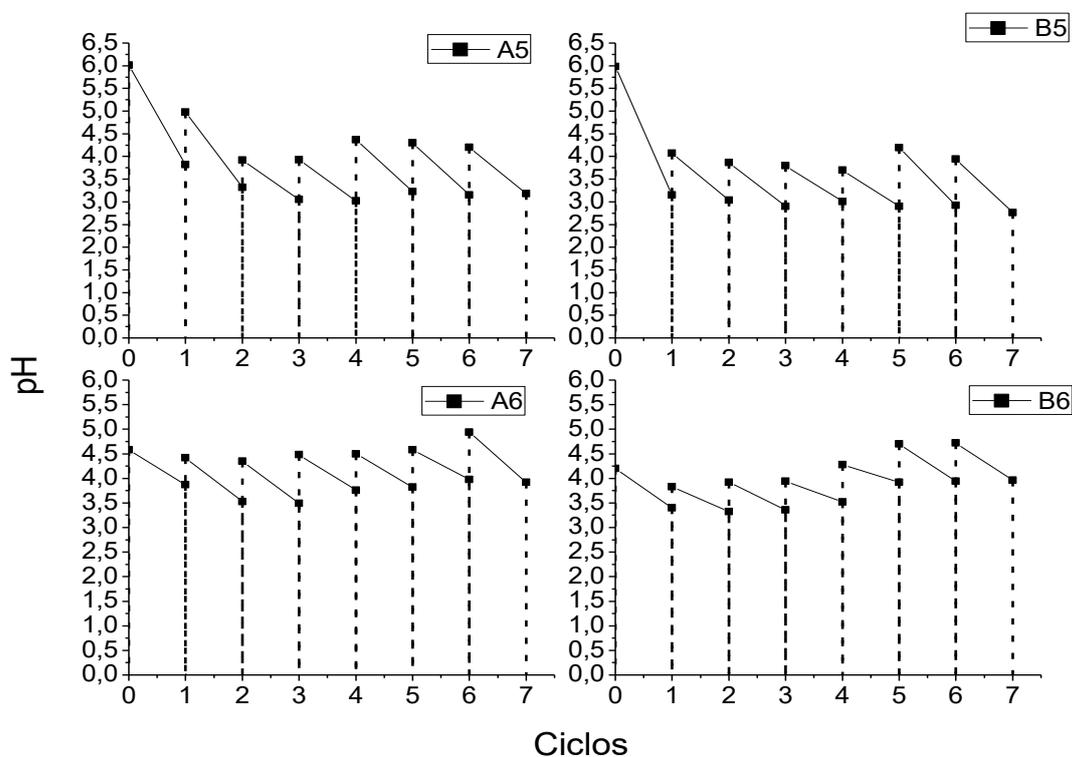
O tratamento 4 dispôs da água residuária pós-reator de H_2 , e teve seus ciclos em 24 e 48h. Para o reator A4 todas as concentrações de pH foram inferiores que as iniciais ao final do TRH de 24h e para o reator B4 todas as concentrações de pH foram superiores que as iniciais, ao final do TRH de 48h.

Sob a influência de um TRH mais alto os microrganismos metanogênicos seriam capazes de manter uma população mais estável gerando diminuição da produção de ácidos e assim, aumentando o valor do pH.

Ribas & Foresti (2010), avaliaram a influência do bicarbonato de sódio no desempenho do reator anaeróbico em batelada sequencial com biomassa imobilizada, tratando a vinhaça e demonstraram que a remoção de DQO se comportou de maneira crescente e a suplementação de alcalinidade se mostrou essencial para estabilidade do processo.

Neste experimento as remoções de DQO foram efetivas para todos os tratamentos que tiveram seu TRH ≥ 24 h, com ou sem tamponamento, como poderá ser observado. A não utilização do bicarbonato de sódio para os próximos tratamentos se deu em virtude de a sua produção volumétrica ocorrer em maiores proporções para os tratamentos sem tamponamento.

Figura 9. Valores de pH para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 Ciclos de avaliação para tratamento 5 e 6.



Fonte: Os autores, 2019.

O tratamento 5 foi operado em 24 e 48h, entretanto, o pH se comportou de maneira semelhante para ambos reatores. É importante observar que o pH do efluente no segundo ciclo sofre uma oscilação, tornando-se ácido, dentre as possíveis hipóteses temos que os microrganismos presentes no inóculo já se adaptaram a ARC.

Os intervalos de pH encontrados para efluente do reator foram pH neutro (≥ 7) para ambos os reatores. E para o afluente as menores concentrações expressaram valores de 3,05 para A5 e 3,01 para B5, isso demonstra que os ácidos graxos voláteis não estavam, na sua grande maioria, de forma ionizada e tóxicos para às bactérias metanogênicas, porém, apesar da toxicidade, no que tange a volume de produção, o reator A5 expressou a maior produção.

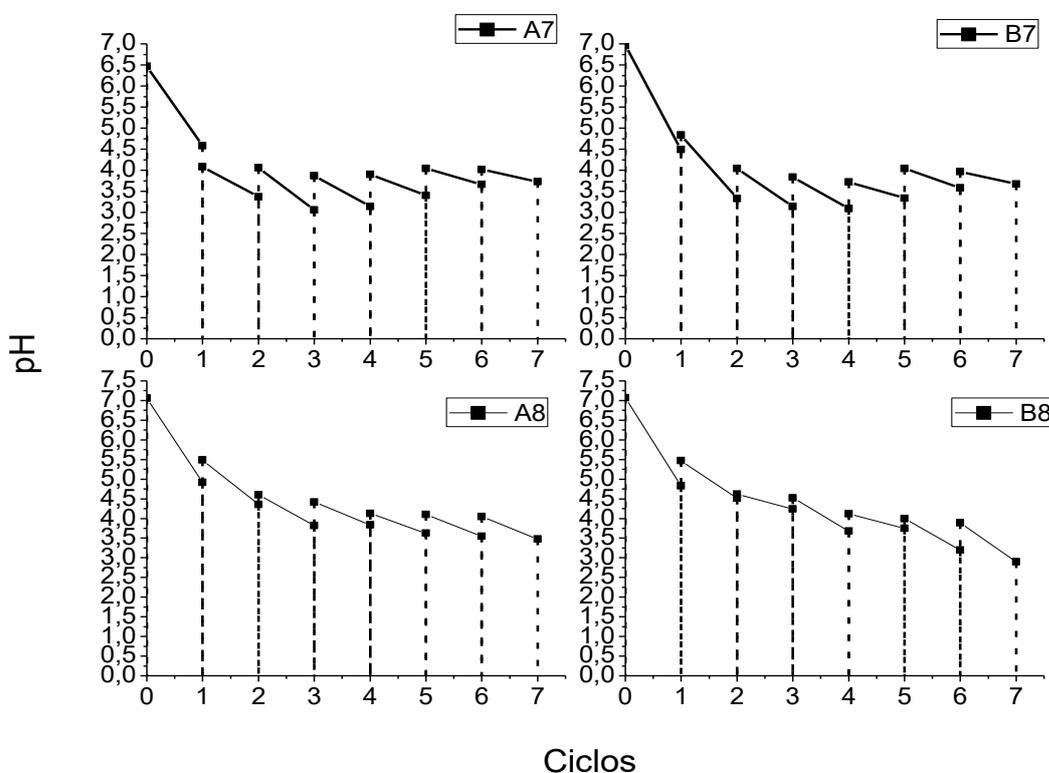
A presença de ácidos graxos voláteis em sua forma não-ionizada em um pH inferior a 6 pode causar uma severa inibição das bactérias metanogênicas. Por outro lado, as bactérias fermentativas são mais ativas a um pH em torno de 4,5, como poderá ser observado no tratamento 5.

Uma pequena oscilação é notada no pH do tratamento 6, dentre as considerações acredita-se que o TRH não foi suficiente para que os microrganismos passassem pela *fase lag*, ou seja, o tempo necessário para que o organismo se aclimate ao seu novo ambiente e comece a se dividir.

As maiores e menores concentrações de pH expressaram valores ácidos. Todas as concentrações de pH foram inferiores que o pH inicial em cada ciclo, para ambos tratamentos.

Conforme Fang (2010), a velocidade de produção de hidrogênio e a ação dos microrganismos hidrogenotróficos são diretamente afetadas pelo pH. No trabalho desenvolvido pelo autor supracitado, que consistiu na operação de um reator em batelada degradando anaerobiamente, não houve a detecção de metano em pH inferior a 5,5. Como também será observado neste experimento, com a exceção do tratamento 4 no qual a água residuária é pós-reator de H₂.

Figura 10. Valores de pH para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 Ciclos de avaliação para tratamento 7 e 8.



Fonte: Os autores, 2019.

É importante salientar que os últimos dois tratamentos empregaram o novo inóculo, para tanto, o tratamento 7 foi operado com diferentes porcentagens, todavia, seu pH procedeu de maneira semelhante aos demais tratamentos, destaca-se que o tratamento 7 apresentou a melhor produção diária de H_2 , se tratando do processo em ciclos.

A maior concentração de pH se deu no TRH inicial sendo um pH neutro (≥ 7) para ambos reatores. E as menores concentrações expressaram valores de 3,06 para A7 e 3,09 para B7.

Para o tratamento 8 foi adotado o sistema de agitação mecânica, com agitação de 150 rpm para reator A8 e 80 rpm para reator B8. É importante ressaltar que o pH inicial deste tratamento se encontrava alcalino, expressando 8,58.

A aplicação de agitação no sistema de tratamento de resíduos garante melhor contato entre a biomassa e o inóculo, bem como a dispersão rápida dos produtos metabólicos da digestão e de qualquer substância tóxica que entre no sistema, minimizando assim os efeitos inibidores da atividade microbiana (MONNET, 2003; VITORATTO, 2004). Porém, a aplicação de agitação não se fez em maiores quantidades para produção volumétrica e nem para remoção de matéria orgânica.

O tratamento 8 apresentou o pH os valores de concentrações mais perto do neutro de todo o experimento, isso pode ser justificado pela concentração do pH da ARC, uma vez que, se encontrava em 8,58. Entretanto, ao longo dos ciclos, a concentração de pH segue os mesmos parâmetros dos demais tratamentos, tendo seus menores valores em 3,48 para A8 e 2,90 para B8.

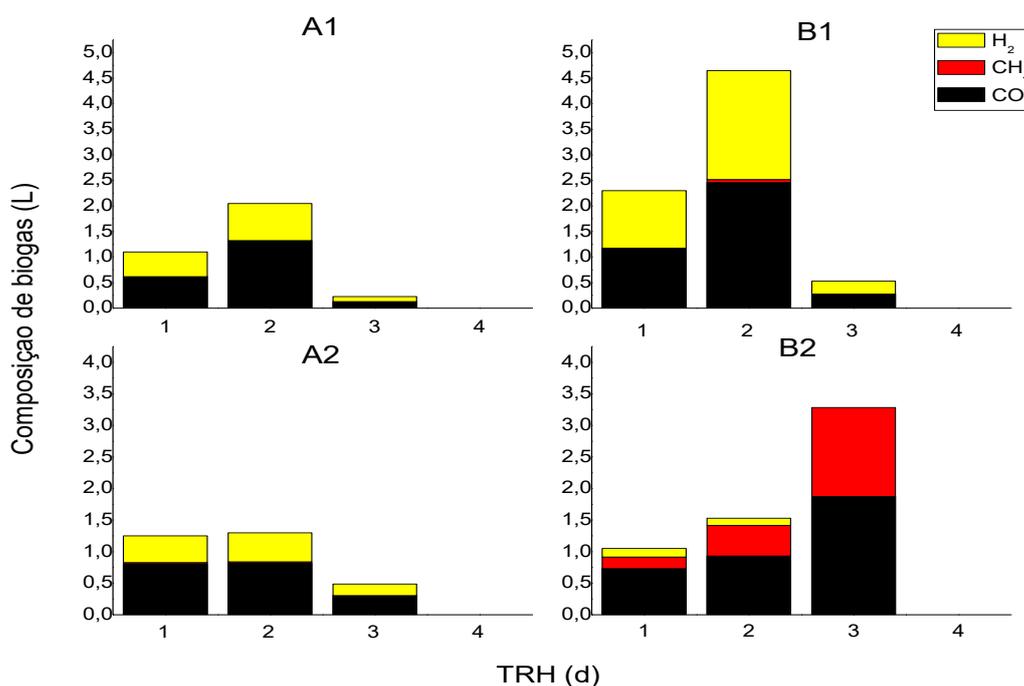
5.3 COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

A composição do biogás pode ser dividida em: H_2 , CH_4 e CO_2 . Analisando a produção evidencia-se que o H_2 e CO_2 se faz mais presente que o metano. Possivelmente, o pH interferiu na quantidade de ácidos voláteis, o que pode provocar um desbalanceamento entre a produção e consumo de ácidos, seguido por distúrbios da população metanogênica.

Para que a metanogênese ocorra na velocidade máxima, todas as fases da digestão anaeróbia devem ser mantidas em equilíbrio. A manutenção deste equilíbrio é influenciada pela natureza do efluente e pela intensidade e

disponibilidade de H_2 , pois a não remoção deste pode causar diminuição drástica ou interrupção da produção de ácido acético. Portanto, a remoção contínua de H_2 do meio é uma condição essencial para que a fermentação metanogênica prevaleça, sendo o H_2 e ácido acético os responsáveis por cerca de 70% do gás metano gerado em reatores anaeróbios (CASSINI, 2003).

Figura 11: Composição de biogás obtido no tratamento 1 e 2.



Fonte: Os autores, 2019.

Com base na observação da figura 11, não foi detectado metano no reator A1, fato que ocorreu ligeiramente no reator B1. Para reator A1 observa-se o volume máximo de composição de 0,73 L H_2 /dia e 1,13 L CO_2 /dia. O reator B1 apresenta melhores composições de biogás, temos 2,13 L H_2 /dia, 0,01 L CH_4 /dia e 2,46 L CO_2 /dia. Vale enfatizar que o reator B1 obteve a maior composição diária de hidrogênio.

A condicionante tamponamento foi aplicada ao tratamento 2 no qual é possível observar a produção de CH_4 quando o inóculo se encontra em 15%, já que o inóculo possui características que em maiores quantidades facilitaríamos a produção do metano. Este comportamento é característico da presença de dois tipos de

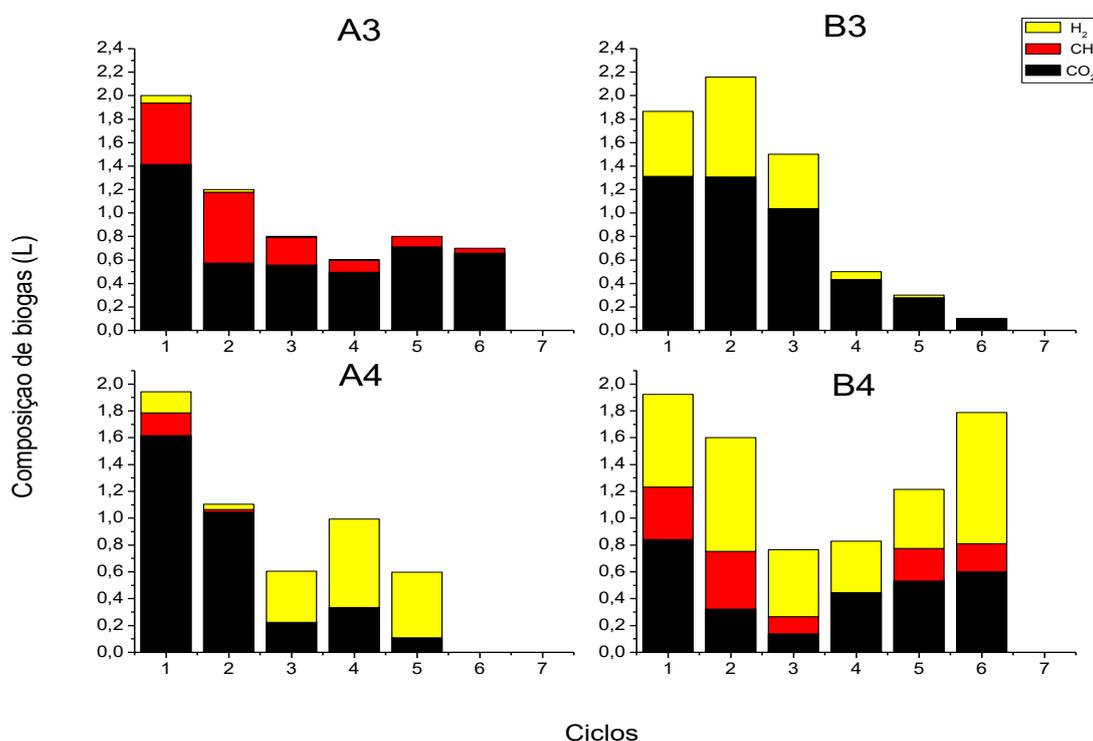
substratos distintos, um facilmente biodegradável e outro dificilmente biodegradável, impossibilitando a percepção da produção de CH_4 nos outros tratamentos.

Para o reator A2 observa-se o volume máximo de composição de 0,46 L H_2 /dia, 0,02 L CH_4 /dia e 0,82 L CO_2 /dia. Para o reator B2 temos 0,14 L H_2 /dia, 1,41 L CH_4 /dia, e 1,87 L CO_2 /dia, este reator apresentou as maiores composições diárias de metano.

Ao final dos Tratamentos todos os reatores apresentam concentrações de H_2 similares com exceção ao reator (B2) que obteve sua concentração em CH_4 . Assim, conclui-se que o tamponamento com 15% de inóculo auxilia na produção de metano provavelmente por efeitos inibitórios, diminuindo os microrganismos acetogênicos, passando, possivelmente, pela fase de crescimento logarítmica, que durante este período, as células dividem-se à taxa determinada por seu tempo de geração e sua habilidade ao processo de alimentação.

CRONIN & LO (1998) avaliaram a eficiência de remoção de matéria orgânica e produção de gás metano alimentado com efluente de indústria cervejeira. Para um TRH de 12h obtiveram uma produção máxima de 0,95 L CH_4 /dia.

Figura 12: Composição de biogás obtidos no tratamento 3 e 4.



Fonte: Os autores, 2019.

Para o reator A3 observa-se 0,06 L H₂/dia, 0,52 L CH₄/dia e 1,41 L CO₂/dia, e apresentou a melhor produção diária de metano, se tratando do processo em ciclos, para o reator o B3 o volume máximo de composição de 0,85 L H₂/dia e 1,85 L CO₂/dia.

A condicionante tamponamento foi aplicada ao reator A3 sendo possível visualizar a produção de CH₄, como explicado, a condicionante pH se manifesta sobre duas vertentes: afetando a atividade microbiana e a toxicidade de vários compostos. As arqueas metanogênicas atuam na faixa ótima de 6,6 a 7,4, as acidogênicas na faixa de 5 a 6 (LETTINGA et al., 1996).

As diferenças na degradação da matéria orgânica ocorreram provavelmente devido a diferentes rotas metabólicas assumidas na conversão dos substratos em CO₂, H₂, ácidos e solventes.

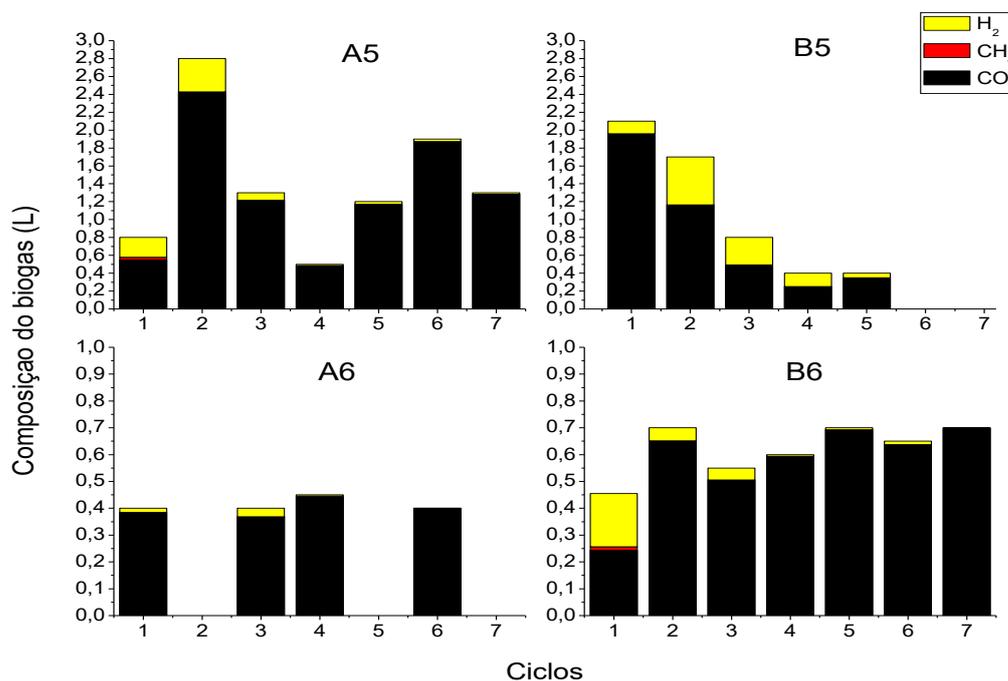
Ao analisar a produção volumétrica dos tratamentos já citados, nota-se que a sua produção se faz em maiores quantidades para um TRH de 48h, por este fato, os próximos dois tratamentos portaram um TRH de 24 e 48h.

O tratamento 4 apresenta uma composição de biogás mais dissimada de maneira igualitária. Sua composição em volume máximo se deu para reator A4 de 0,66 L H₂/dia 0,17 de L CH₄/dia e 1,57 de L CO₂/dia. Para reator B4 temos 0,10 L H₂/dia, 0,40 de L CH₄/dia e 0,84 L CO₂/dia.

A fermentação para produção de hidrogênio, provavelmente não ficou definida devido à baixa concentração de compostos que pudessem gerar H₂. Por outro lado, a ocorrência de baixa concentração de metano no biogás mostra que, de alguma forma, microrganismos metanogênicos estariam se desenvolvendo no reator.

No reator A4 o pH efluente manteve-se abaixo do pH afluente indicando que poderia estar ocorrendo geração de ácidos orgânicos e, conseqüentemente, hidrogênio mesmo que em pequena concentração. Porém, para o outro reator o pH efluente se elevou e convergiu para valores ácidos de pH afluente, que poderia ser o indicativo de atividade metanogênica, como pode ser verificado.

Figura 13: Composição de biogás obtidos no tratamento 5 e 6.



Fonte: Os autores, 2019.

Ao observar o tratamento 5, a composição do biogás se deu quase exclusivamente a CO₂. Sua composição em volume máximo se deu para reator A5 de 0,37L H₂/dia, 0,03 L CH₄/dia e 2,43 L CO₂/dia. Para reator B5 0,53 L H₂/dia e 1,96 L CO₂/dia.

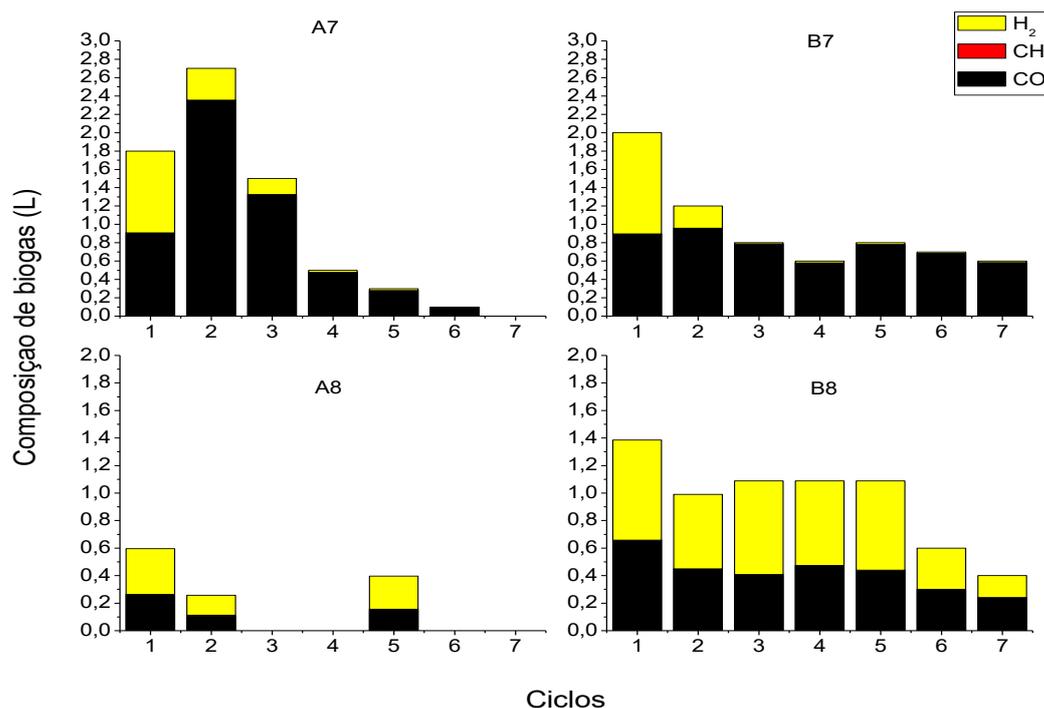
Para cargas orgânicas maiores, verificou-se um aumento de CO₂ na composição do biogás, o que demonstra que a atividade metanogênica foi afetada pela alta carga orgânica aplicada, possivelmente, devido à excessiva produção de ácidos orgânicos e acidificação do efluente.

Quando as culturas são alimentadas com altas concentrações de açúcar, altas concentrações de ácidos são produzidas e isso pode inibir a produção de hidrogênio (CHONG et al., 2009). Devido ao fato da composição se dar em maiores proporções para CO₂, a troca do inóculo foi realizada para os últimos tratamentos.

No tratamento 6, observa-se que a produção dos gases não foi expressiva para nenhum reator, uma vez que sua composição em volume máximo se deu em 0,20 L H₂/dia, e 0,70 L CO₂/dia para A6, e para reator B6 0,03 L H₂/dia, e 0,45 L CO₂/dia, representando a menor produção de hidrogênio.

Com o menor TRH, o crescimento dos microrganismos acompanhados da utilização de substrato e da formação de produtos não se faz possível, uma vez que o tempo requerido pelo organismo para se adaptar ao seu novo meio e iniciar o processo de divisão foi curto.

Figura 14: Composição de biogás obtido no tratamento 7 e 8.



Fonte: Os autores, 2019.

De acordo com a figura 14, o tratamento 7, apresenta em sua composição CO₂ e H₂. Sua composição em volume máximo se deu para reator A7 de 0,89 L H₂/dia, e 2,35 L CO₂/dia. E para reator B7 1,10 L H₂/dia, e 0,96 L CO₂/dia, vale salientar que Tratamento 7 apresentou a melhor produção diária de H₂, se tratando do processo em ciclos, para ambos os reatores.

Para o tratamento 8 temos a seguinte composição máxima A8 de 0,33 L H₂/dia, 0,01 L CH₄/dia e 0,26 L CO₂/dia e reator B8 0,73 L H₂/dia, e 0,66 L CO₂/dia. O efeito negativo da agitação pode ter sido devido ao excesso na rotação, o que exige mais estudo para a definição da velocidade adequada (rotações por minuto) aplicada ao substrato. Todavia, se observa uma boa produção diária de hidrogênio no reator B8, dentre as hipóteses a utilização do novo inóculo contribui para melhores composições.

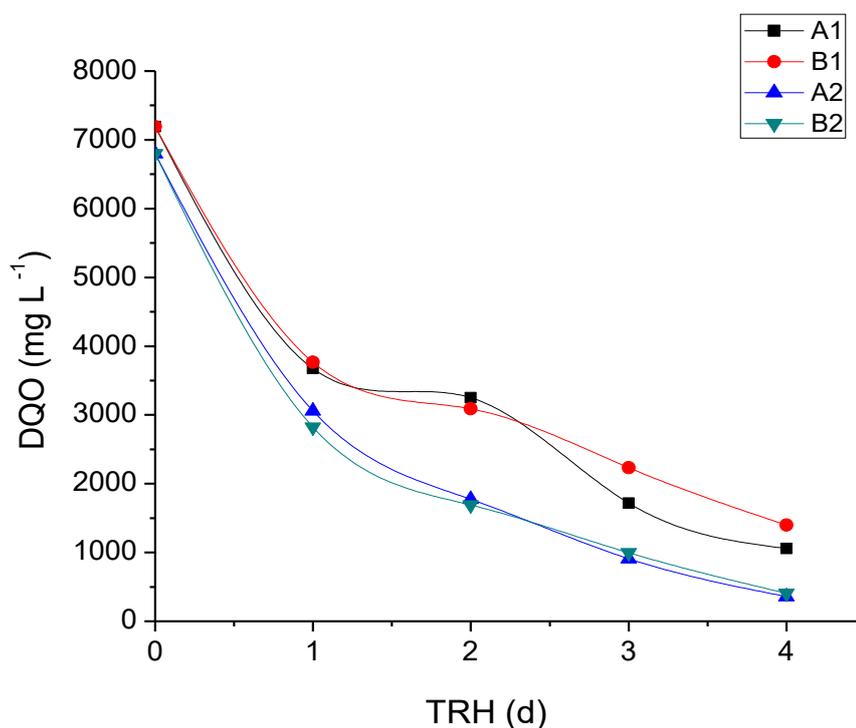
5.4 CONCENTRAÇÕES DE DQO

Nas figuras abaixo são apresentados os resultados referentes às determinações da DQO do efluente e afluente durante o TRH nos tratamentos.

Os dados indicam que ocorreu eficiente remoção de DQO para os tratamentos tendo um percentual, em média, de 86%, com exceção do tratamento 6 onde sua maior eficiência se deu em 56% para reator A6 e 63% para B6, justificado pelo TRH curto de cada ciclo (6 e 12h), não sendo suficiente para que os organismo se aclimate ao seu novo ambiente e comece a se dividir.

O tratamento que obteve maiores remoções de DQO se deu no tratamento 4, onde a água residuária utilizada foi a pós-reator de H₂, tendo uma remoção de 99%, evidenciando que o processo combinado permite uma maior redução da DQO de alguns resíduos quando comparado aos processos individuais.

Figura 15. Valores da DQO para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 4 dias de avaliação no tratamento 1 e 2.



Fonte: Os autores, 2019.

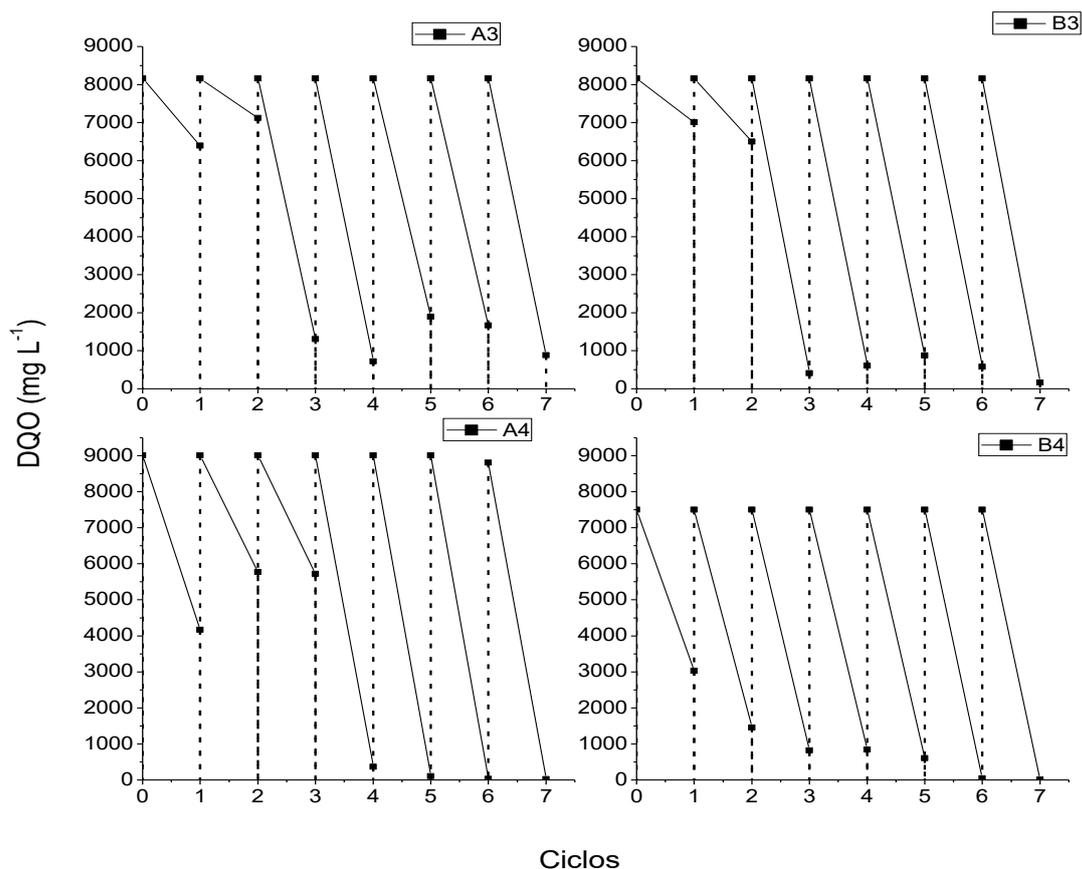
Visualiza-se na figura 15 o decaimento da DQO logo ao primeiro dia do TRH para ambos tratamentos e reatores. O valor da DQO inicial no substrato utilizado para o tratamento 1, para ambos reatores, foi de 7190 mg L⁻¹, tendo eficiência de

remoção de 85% para A1 e 80% para B1. Para o tratamento 2 a DQO inicial se deu em 6800 mg L⁻¹ tendo eficiência de remoção de 95% para A2 e 94% para B2.

Notou-se que quando a velocidade do consumo de substrato foi reduzida, ocorreu um incremento no volume de biogás produzido. Esta resposta pode estar relacionada com a maior quantidade de substâncias oxidadas.

Após o consumo da maior parte do substrato (matéria orgânica presente no dejetos suíno e ARC), os microrganismos começam a utilizar suas reservas celulares (fase de declínio/morte celular, sendo que a população de microrganismos tende a se reduzir. É na fase endógena (morte celular) que ocorre a formação de flocos biológicos, com posterior decantação (JERÔNIMO et al., 2012).

Figura 16. Valores da DQO para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos da avaliação no tratamento 3 e 4.



Fonte: Os autores, 2019.

Na figura 16, para tratamento 3, observa-se que a remoção de DQO ocorre apenas ao final do terceiro ciclo para ambos reatores operados com TRH de 24h.

O valor da DQO inicial no substrato utilizado para o tratamento 3, para ambos reatores, foi de 8156 mg L⁻¹, tendo eficiência de remoção de 91% para A3 (pH tamponado) e 98% para B3 (pH não tamponado), representando a segunda melhor composição de metano e produção volumétrica.

A DQO indica de forma indireta a quantidade de matéria orgânica presente na amostra, por meio da indicação da quantidade de oxigênio que seria consumido por reações químicas de oxidação dos compostos orgânicos, sua remoção é essencial, quanto maior a eficiência de remoção mais biodegradado e bioestabilizado encontra-se o resíduo final.

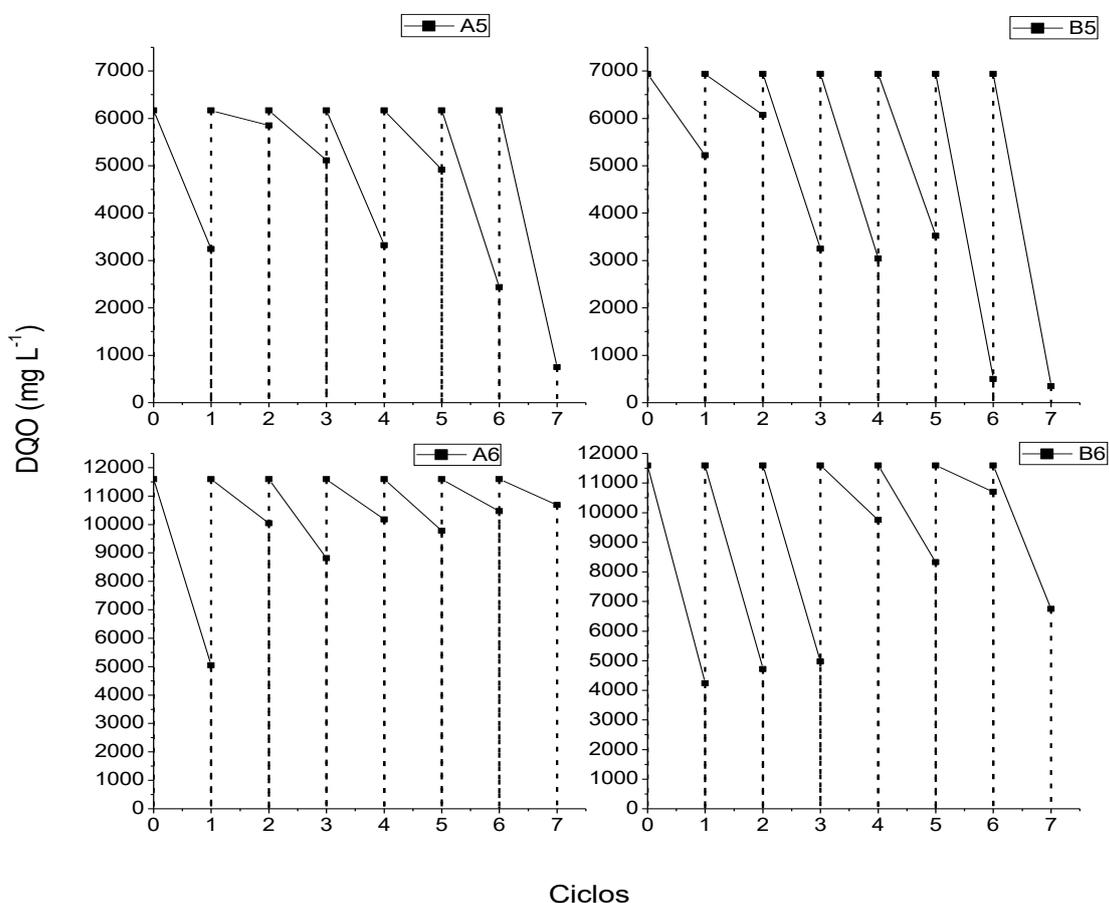
O tratamento 4 recebeu TRH de 24 e 48h, para o reator A4, a remoção da DQO se torna expressiva apenas no quarto ciclo. O valor da DQO inicial no substrato utilizado para o tratamento 4, para o reator A4 foi de 9006 mg L⁻¹, e para reator B4 foi de 7500 mg L⁻¹, ambos reatores obtiveram eficiência de remoção de 99%. Para este tratamento, a água residuária utilizada é a do pós-reator de H₂.

O processo combinado de produção de H₂ e CH₄ permite uma maior redução da DQO de alguns resíduos quando comparado aos processos individuais. Peixoto et al., (2012), observaram remoção de DQO de aproximadamente 74% para o vinhoto em um processo combinado e 43 e 51% para os processos individuais de produção de H₂ e CH₄, respectivamente.

Buitrón et al., (2014) estudaram a produção de hidrogênio e metano via digestão anaeróbia em dois estágios de vinhaça de tequila a 35°C e observaram que para uma concentração inicial de 1085 mg L⁻¹ a redução do conteúdo de DQO foi de 65%.

Resultados similares de maiores eficiências de remoção de DQO no processo combinado foram também obtidos para outros resíduos, tais como: glicerina, esgoto sanitário e águas residuárias de processamento de arroz. Neste estudo, conforme exemplificado, segue os mesmos parâmetros de remoção de matéria orgânica no sistema de dois estágios.

Figura 17. Valores da DQO para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação no tratamento 5 e 6.



Fonte: Os autores, 2019.

Para o tratamento 5 o valor da DQO inicial no substrato utilizado para o reator A5 foi de 6168 mg L⁻¹, tendo eficiência de remoção de 90% e para o reator B5 o valor da DQO inicial no substrato utilizado foi de 6940 mg L⁻¹, tendo eficiência de remoção de 95%.

Este tratamento recebeu TRH de 24 e 48h, e nota-se que o mesmo não segue mais os mesmos padrões dos outros tratamentos, tendo uma boa eficiência de remoção apenas no sexto ciclo. Destaca-se também que este tratamento obteve as maiores produções volumétricas de biogás, no reator A5, e as maiores concentrações de Açúcares Totais, podendo justificar a irregularidade perante os ciclos.

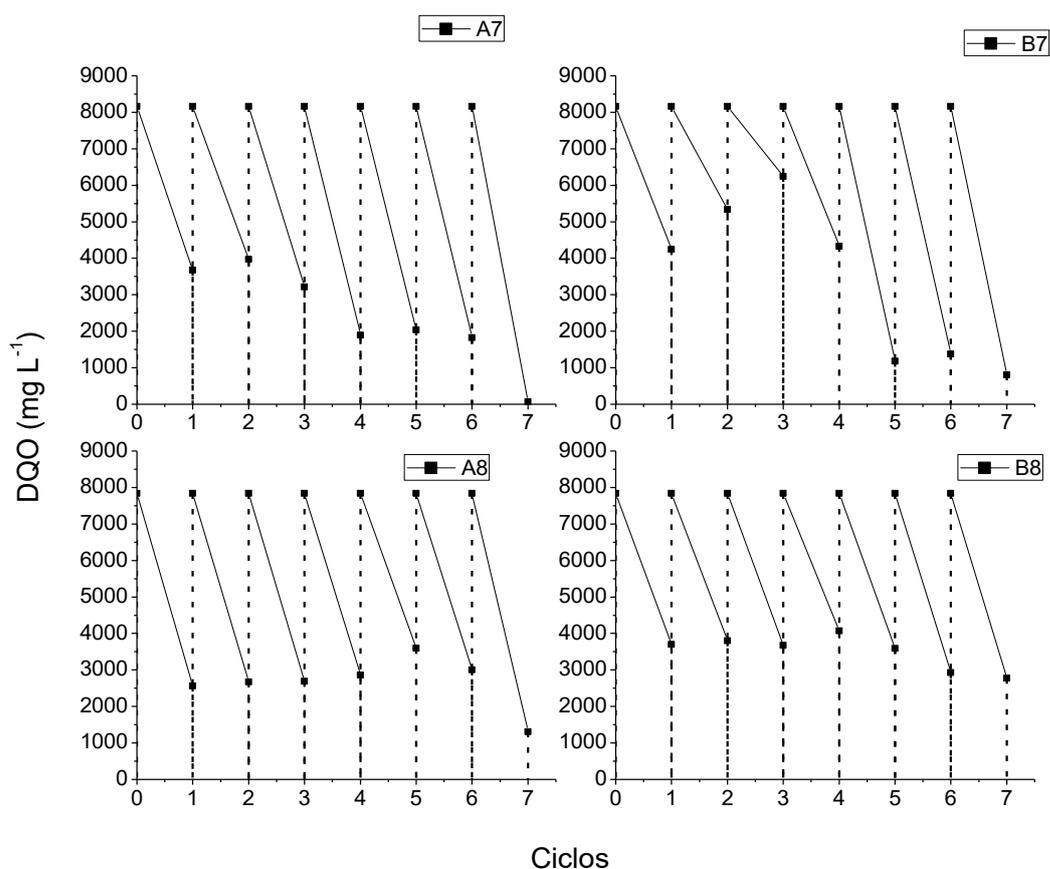
Para tratamento 6 observa-se que ocorreu pouca remoção de matéria orgânica por ciclo, sendo justificado pelo seu TRH, uma vez que, foram 6 e 12h. O valor da

DQO inicial no substrato utilizado, para ambos reatores, foi de 11590 mg L^{-1} , tendo eficiência de remoção de 56% para A6 e 63% para B6.

As baixas eficiências na remoção de DQO podem ter ocorrido em virtude do aumento de compostos de difícil degradação, ocasionado pela recirculação do efluente. Telles (2015), utilizando vinhaça como subproduto para produção de hidrogênio, alcançou eficiência de remoção da DQO entre 22 e 55%.

Sayed e Fergala (1995), utilizando reatores UASB em série, verificaram considerável aumento da eficiência de remoção de DQO com a diminuição do TRH, com eficiência de tratamento do sistema de 75% para TRH de 10h e 84% para TRH de 6h. Comparativamente aos resultados obtidos neste estudo, observa-se o contrário daqueles obtidos por Sayed e Fergala (1995), com a queda da eficiência de tratamento pelo sistema quando da diminuição do TRH.

Figura 18. Valores da DQO para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação no tratamento 7 e 8.



Fonte: Os autores, 2019.

Para tratamento 7 observa-se que para o reator A7 (15% inóculo) obteve-se uma remoção de matéria orgânica regular desde o primeiro ciclo e para o reator B7 (20% inóculo) se faz mais eficiente no quinto ciclo. O valor da DQO inicial no substrato utilizado para o tratamento 7, para ambos reatores, foi de 8156 mg L⁻¹, tendo eficiência de remoção de 99% para A7 e 90% para B7. Vale ressaltar que estes tratamentos foram realizados com o novo inóculo.

No tratamento 8, os reatores procederam com remoção de matéria orgânica regular ao longo do TRH. O valor da DQO inicial no substrato utilizado para ambos reatores, foi de 7840 mg L⁻¹, tendo eficiência de remoção de 83% para A8 e 64% para B8. Apesar da agitação mais acentuada para o reator A8, observa-se que a remoção de matéria orgânica se fez em maiores significâncias do que o reator B8.

No processo anaeróbio, valores superiores a 65% na remoção da matéria orgânica são considerados satisfatórios para o tratamento de águas residuárias (CHERNICHARO, 1997). Kalyuzhnyi et al., (1998) utilizaram reatores UASB no tratamento de resíduo de aves, com TCOV de 11 a 12 kg DQO total m⁻³ d⁻¹, TRH de 24 a 48h, e obtiveram eficiências de remoção de DQO total de 70 a 75%.

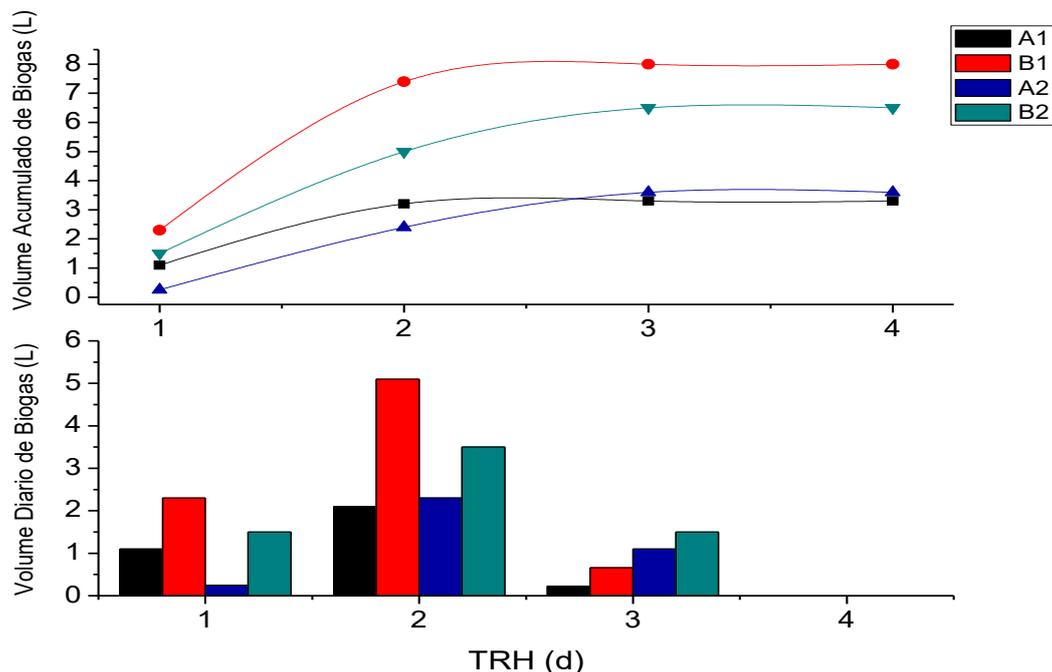
5.5 PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Em relação ao volume de biogás produzido, observa-se nas figuras 19 e 20 que o tamponamento do meio com adição de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 1:1 não fez com que o meio aumentasse a produção de biogás, que o TRH de 24h se faz mais eficiente em termos de produção e que a agitação, neste caso, não aumentou a produção de biogás.

No tratamento 6 obteve as menores produções de biogás sendo justificado pelo TRH de cada ciclo (6 e 12h), no qual A6 atingiu 1,7 L d⁻¹ de biogás e B6 4,4 L d⁻¹ de biogás totalizando 6,1 L d⁻¹, e o Tratamento 3 (24h, com e sem tamponamento) obteve maiores produções totais, gerando 14,0 L d⁻¹ de biogás.

O experimento obteve maiores produções no reator A5 (24h) atingindo 8,7 L d⁻¹ de biogás, sendo justificado pela alta carga orgânica dos ART, e as menores produções no reator A8 atingindo 1.3 L d⁻¹ de biogás.

Figura 19. Volume acumulado e volume diário para a produção de biogás durante os 4 dias de avaliação nos tratamentos 1 e 2.



Fonte: Os autores, 2019.

Na figura 19, visualiza-se que os reatores com 15% de inóculo (B1 e B2) apresentam maiores volumes acumulados. O reator B1 (sem tamponamento), apresentou o maior volume de produção de biogás, atingindo $8,0 \text{ L d}^{-1}$ de biogás aos 4 dias de TRH, e apresenta-se o mais irregular perante os outros reatores, seguida do reator B2, (com tamponamento), $7,5 \text{ L d}^{-1}$ de biogás.

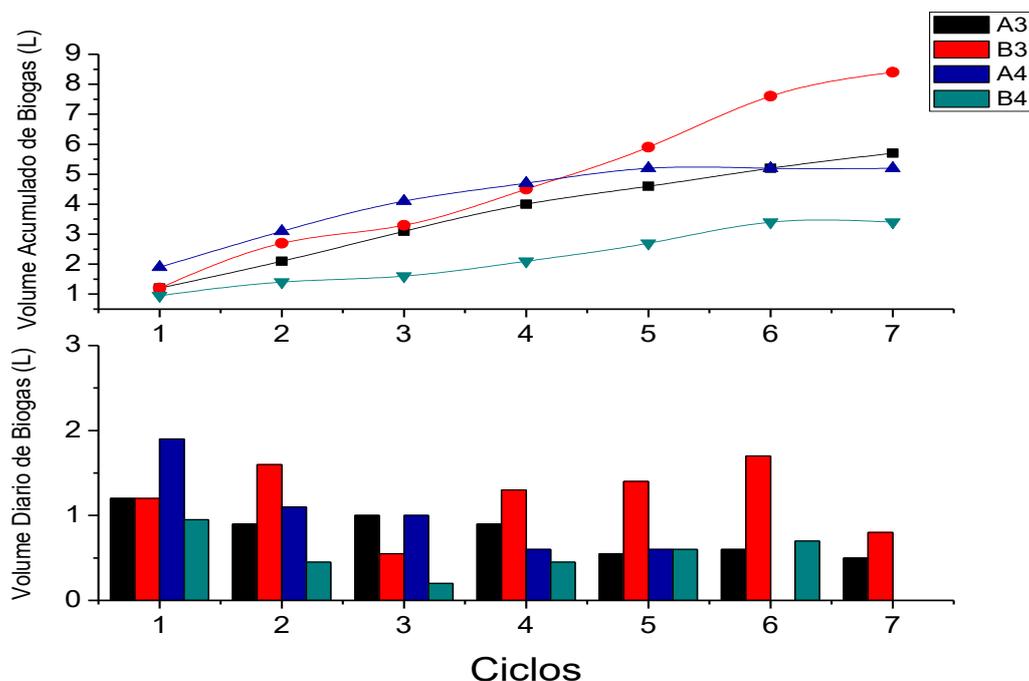
O reator A1 (10% - sem tamponamento) apresentou uma produção de $3,4 \text{ L d}^{-1}$ de biogás e o reator A2 (10% - com tamponamento) apresentou uma produção de $3,7 \text{ L d}^{-1}$ de biogás.

Na figura 19 a maior produção de biogás se dá às 48h para todos os reatores. Isto pode ser justificado pelas fases de crescimento microbiano onde os microrganismos necessitam de uma fase de adaptação para o consumo da matéria orgânica, como também foi evidenciado na figura 15, onde a DQO decai logo ao primeiro dia do TRH.

A elevação na etapa inicial observada pode estar ligada a multiplicação intensa de microrganismos e, após o consumo da maior parte do substrato (matéria orgânica presente no dejetos suíno e ARC), os microrganismos começam a catabolizar as reservas celulares (fase de declínio/morte celular, sendo que a

população de microrganismos tende a se reduzir. É na fase endógena (morte celular) que ocorre a formação de flocos biológicos, com posterior decantação (JERÔNIMO et al., 2012).

Figura 20: Volume acumulado e volume diário para a produção de biogás durante os 7 ciclos de avaliação no tratamento 3 e 4.



Fonte: Os autores, 2019.

De acordo com a figura 20, o reator B3 (24h e sem tamponamento), atingiu as maiores produções de biogás, $8,4 \text{ L d}^{-1}$ seguido do reator A3, (24h e com tamponamento) $5,7 \text{ L d}^{-1}$. Para o tratamento 4, o maior volume acumulado foi para o ciclo de 24h (A4) atingindo $5,2 \text{ L d}^{-1}$ de biogás ao final do TRH de 7 ciclos. O reator B4 apresentou produção de $3,4 \text{ L d}^{-1}$ de biogás.

Diante dos resultados do tratamento 3, os demais tratamentos a seguir não foram tamponados. Em valores de produção total de biogás por tratamento, o mesmo apresentou as maiores produções chegando a $14,0 \text{ L d}^{-1}$.

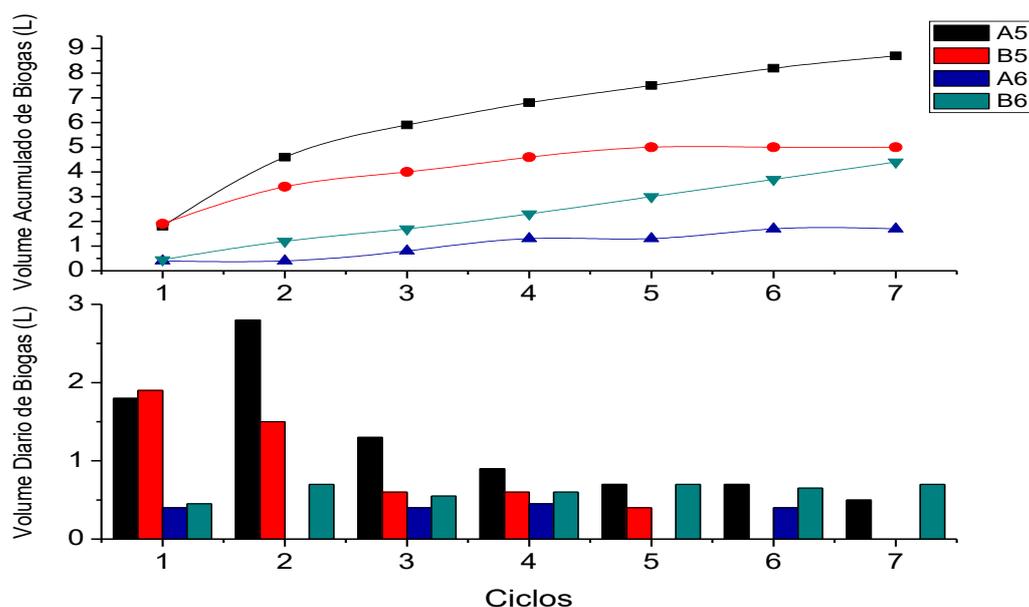
Ao comparar a produção volumétrica com a remoção da matéria orgânica, o reator B3 obteve sua maior produção de biogás ao sexto ciclo, dentro das hipóteses, se tem o consumo da concentração de açúcar (ART), uma vez que sua maior remoção se deu igualmente no sexto ciclo, fato que também será observado nos reatores A5, B5 e A6.

Para reator A4 suas maiores produções de biogás foram expressadas até o terceiro ciclo e suas remoções de DQO e açúcares, acentuadas após o mesmo. Este comportamento também pode ser observado no reator B4, nota-se que sua maior produção volumétrica se deu ao primeiro ciclo, e sua remoção ao segundo ciclo. A baixa produção deste tratamento pode ser justificada pela água residuária ser a pós-reator de H₂.

Vilela et al., (2017), utilizando uma digestão em dois estágios a partir de subproduto da indústria sucroalcooleira obtiveram produção de no máximo 11,46 L d⁻¹ e mínimo de 1,35 L d⁻¹ de biogás.

Observa-se que o TRH de 48h não aumentou a produtividade de biogás, todavia, como este tratamento foi operado com água residuária pós-reator de H₂, a aplicabilidade de mais um tratamento com TRH de 48h se fez necessário.

Figura 21. Volume acumulado e volume diário para a produção de biogás durante os 7 ciclos de avaliação no tratamento 5 e 6.



Fonte: Os autores, 2019.

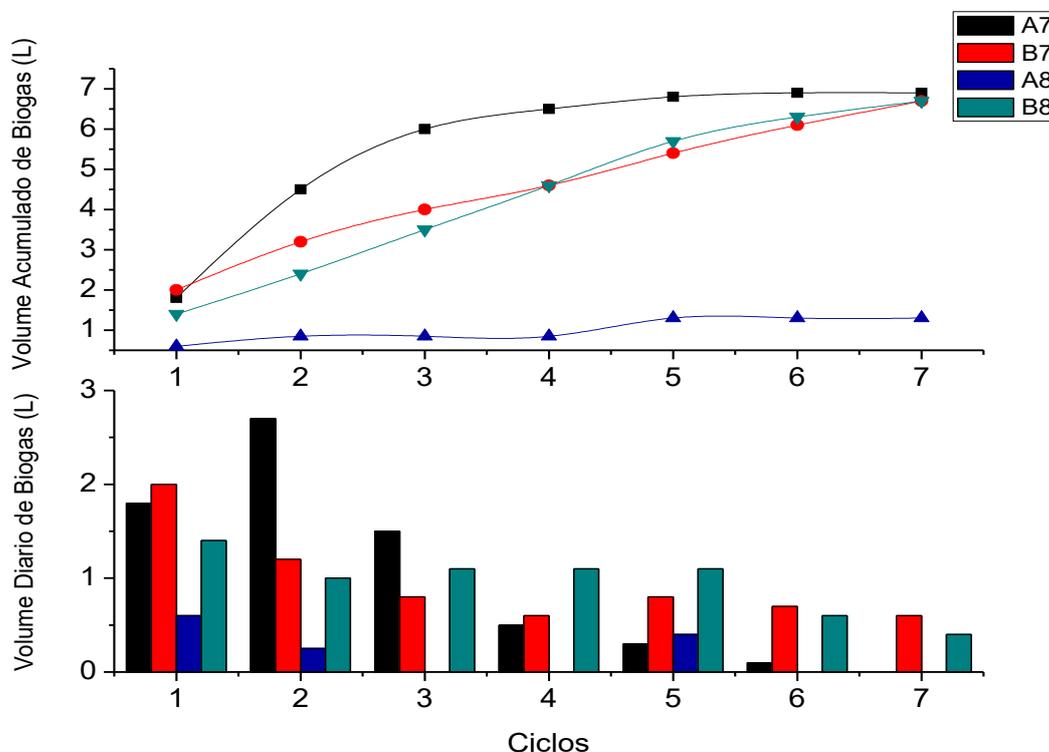
O tratamento 5 apresentou a maior produção do experimento no reator A5 (24h) atingindo uma produção de 8,7 L d⁻¹ de biogás. Para reator B5 (48h) sua produção de biogás foi de 5,0 L d⁻¹. A maior produção para este reator pode ser justificada pela alta carga orgânica de ART presente no substrato. Além do mais, o TRH de 48h não aumentou a produção de biogás.

As maiores produções volumétricas e remoções da concentração de açúcares para reator A5 se deram até o terceiro ciclo. Após este, sua produção não foi mais acentuada, demonstrando a relação direta dos açúcares com a produção. O reator B5 prosseguiu da mesma maneira, entretanto, suas produções e remoções foram acentuadas até segundo ciclo.

O tratamento 6 apresentou as menores produções volumétricas no experimento. O maior volume acumulado foi para o ciclo de 12h (B6) atingindo 4,4 L d⁻¹ de biogás ao final do TRH de 7 ciclos. O reator A6 apresentou produção de 1,7 L d⁻¹ de biogás. Sua produção volumétrica prosseguiu de maneira mais uniforme, entretanto, apresentou a menor produção volumétrica dentre os tratamentos, por isso o TRH de 24h voltou a ser aplicado.

Com a maior produção volumétrica de biogás, no 4 ciclo, ocorreram nas condições maiores remoções de Açúcares Totais para reator A6. O reator B6 obteve valores iguais de produção volumétrica máxima para 3 ciclos, sendo 2, 5 e 7, e a remoção não foi acentuada após os mesmos.

Figura 22. Volume acumulado e volume diário para a produção de biogás durante os 7 ciclos de avaliação no tratamento 7 e 8.



Fonte: Os autores, 2019.

O reator A7 obteve uma produção volumétrica de $6,9 \text{ L d}^{-1}$ de biogás (15%), e o reator B7 obteve $6,7 \text{ L d}^{-1}$ (20%). Este tratamento foi realizado com novo inóculo granulado, e sua produção não se fez em maiores quantidades. Entretanto, este tratamento apresentou a melhor produção diária de H_2 , se tratando do processo em ciclos, para ambos os reatores.

Em comparação as porcentagens de inóculo no tratamento 7, o reator A7 obteve maior produção volumétrica, sugerindo-se assim, a utilização de 15% de inóculo.

Este tratamento seguiu o mesmo comportamento do tratamento 4, no qual ocorre as maiores produções volumétricas e conseqüente as maiores remoções de ART, fato evidenciado no terceiro ciclo. O tratamento 8 destacou que uma agitação muito alta prejudica o reator em produção de biogás e remoção da matéria orgânica.

A maior produção do tratamento foi no reator B8 (80 rpm) atingindo produção de $6,7 \text{ L d}^{-1}$. Para reator A8 (150 rpm) sua produção foi de $1,3 \text{ L d}^{-1}$ sendo a menor produção de todos os tratamentos. Sua produção volumétrica e sua remoção de ART seguiram o mesmocomportamento do tratamento 7 e 4.

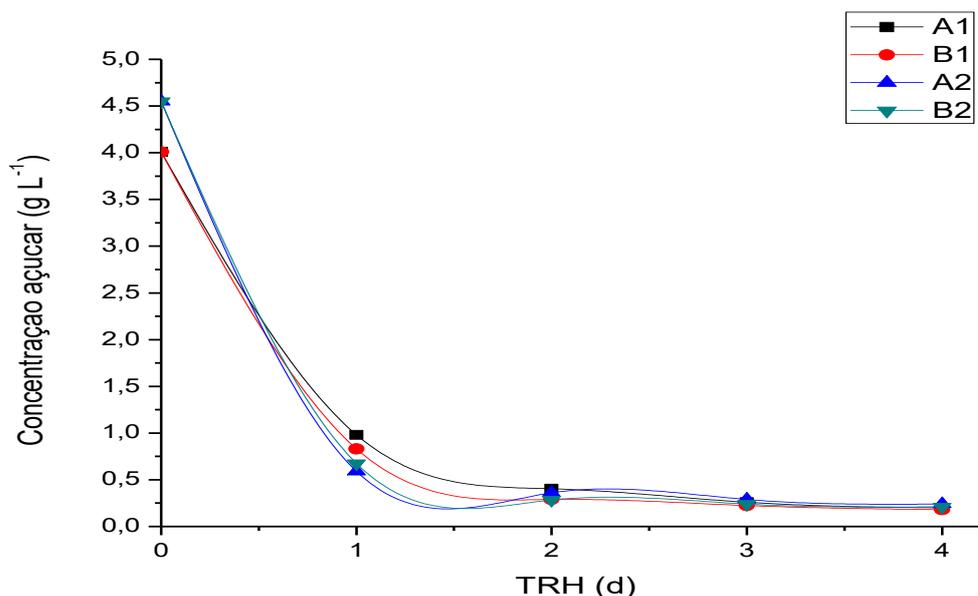
5.6 CONCENTRAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES TOTAIS (ART)

Nas figuras abaixo são apresentados os resultados referentes às determinações dos Açúcares Redutores Totais (ART) pelo método de DNS do efluente e afluente, durante o TRH nos Tratamentos. Como já discutido a ART foi o parâmetro que demonstrou maiores relações com o aumento da produção volumétrica.

Os dados indicam que ocorreu eficiente remoção de açúcares para os tratamentos tendo um percentual, em média, de 85%, com exceção do Tratamento 5, onde sua maior eficiência se deu em 70% para reator A5 e 64% para B5, sendo justificado pela alta carga orgânica presente no substrato.

Os tratamentos 1 e 2 obtiveram maiores remoções chegando a eficiência de 99% para ambos tratamentos e reatores. Este experimento foi realizado em batelada, o que melhora na degradabilidade do resíduo.

Figura 23. Valores do DNS para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 4 dias de avaliação nos tratamentos 1 e 2.



Fonte: Os autores, 2019.

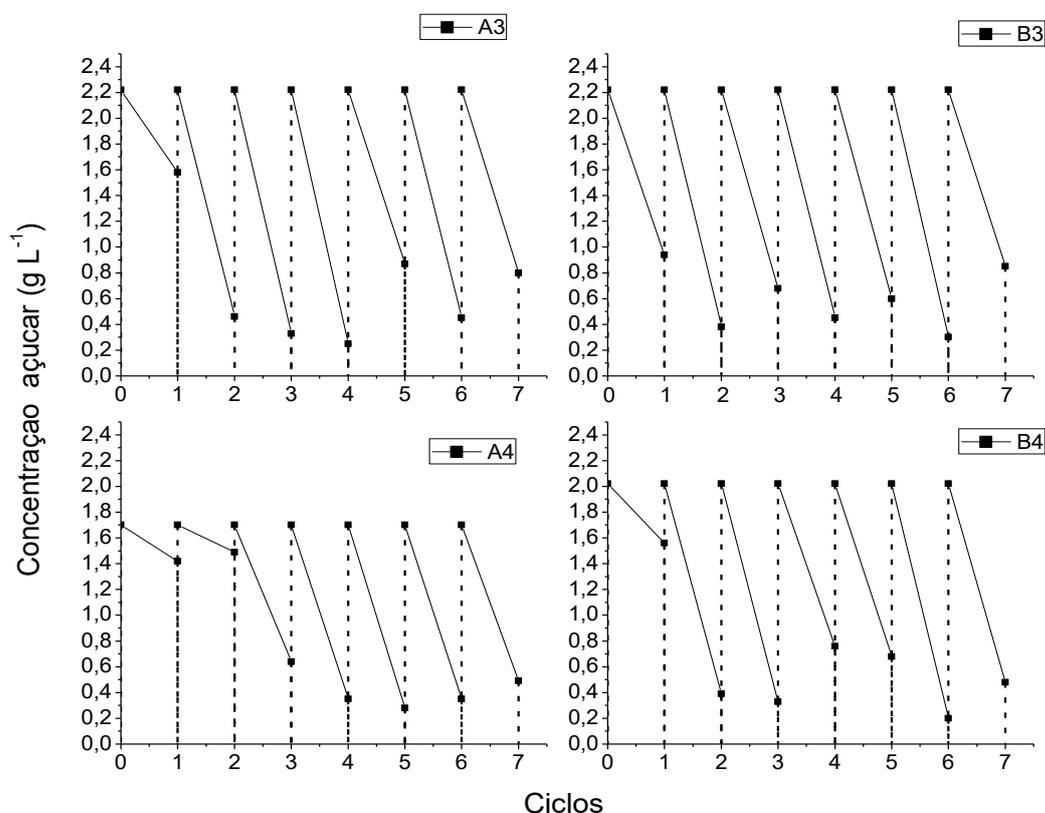
Na figura 23, observa-se que remoção do ART seguiu o mesmo comportamento da remoção de DQO, visto que, os dois parâmetros têm relação entre si quanto ao consumo do substrato pelos microrganismos.

Evidencia-se o decaimento da ART logo ao primeiro dia do TRH para ambos Tratamentos e reatores. O valor da ART inicial no substrato utilizado para o Tratamento 1 foi de 4,01 g L⁻¹ e para tratamento 2, a ART inicial se deu em 4,05 g L⁻¹ tendo eficiência de remoção de 99% para ambos tratamentos.

O efluente de cervejaria possui maltose e maltotriose além de outros açúcares que podem ser usados como aditivos na produção de cerveja (glicose, frutose, sacarose).

Os açúcares complexos são hidrolisados a carboidratos mais simples na fermentação para então serem metabolizados pelos microrganismos nas etapas subsequentes. Esse consumo pode ser relacionado à taxa de crescimento dos microrganismos presentes no meio, uma vez que o substrato é convertido em produto pela ação dos microrganismos.

Figura24. Valores de DNS para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação no tratamento 3 e 4.



Fonte: Os autores, 2019.

Na figura 24, para tratamento 3, observa-se que para ambos reatores, com ciclo de 24h, não há efetiva remoção de ART no primeiro ciclo, apenas no segundo. Pondera-se que a maior produção volumétrica do reator A3 se deu ao primeiro ciclo no qual pode-se constatar a presença de ART, e o reator B3 obteve sua maior produção volumétrica no sexto ciclo, ao qual, também é o ciclo de maior remoção de açúcares.

O valor da ART inicial no substrato utilizado para o tratamento3, para ambos os reatores, foi de 2.22 g L⁻¹, tendo eficiência máxima de remoção de 88% para A3 (pH tamponado) e 86% para B3 (pH não tamponado).

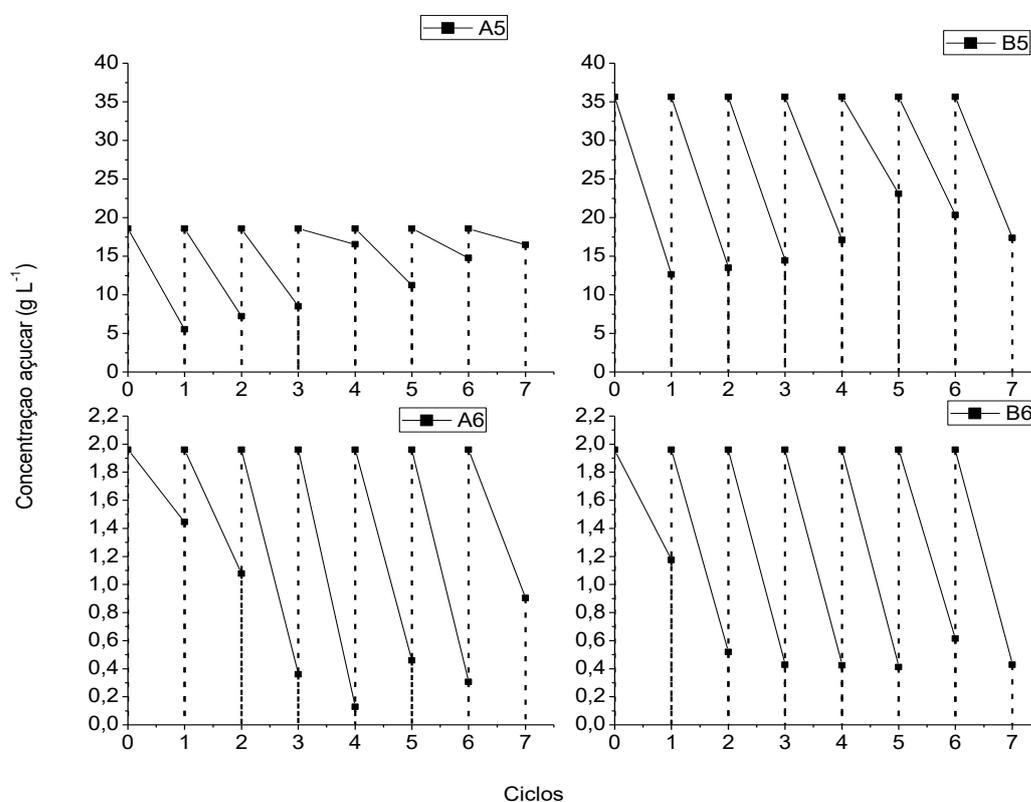
Na literatura, praticamente todos os trabalhos em que há a produção de hidrogênio, esta é realizada via fermentação de carboidratos, a ARC é rica em açúcares remanescentes do processo de fabricação, o que significa substrato fermentescível para a atividade microbiana.

Para reator B4, novamente a remoção da ART se torna expressiva apenas no segundo ciclo, e sua maior produção volumétrica no primeiro ciclo, o reator A4 segue os mesmos comportamentos, todavia, sua remoção ocorre apenas no quarto ciclo. O valor da ART inicial no substrato utilizado para o tratamento 4, para ambos reatores, foi de $2,02 \text{ g L}^{-1}$, e obtiveram eficiência de remoção de 83% para A4 e 90% para B4.

A queda na produção de biogás assemelha-se com o assumido pela diminuição da concentração de carboidratos afluentes aos sistemas. Esse fato indica que a concentração de matéria orgânica na forma de carboidratos mais simples mostrou-se essencial para a produção.

Sabendo-se que a principal matéria prima da indústria cervejeira é o malte, que fornece os açúcares para a fermentação deve-se examinar sua composição e processamento como forma de compreender a composição de açúcares na ARC (ARANTES, 2018).

Figura 25. Valores de DNS para a água residuária + inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação no tratamento 5 e 6.



Fonte: Os autores, 2019.

Para o tratamento 5 o valor da ART inicial no substrato utilizado para o reator A5 foi de 18,58 g L⁻¹, tendo eficiência de remoção de 70% e para o reator B5 o valor da ART inicial no substrato utilizado foi de 35,63 g L⁻¹, tendo eficiência de remoção de 64%.

Destaca-se a alta concentração de açúcares no tratamento 5. O reator A5, obteve as suas maiores produções volumétricas nos primeiros três ciclos, podendo observar na figura 25 que suas remoções de ART se comportam da mesma maneira, atribuindo ao fato da diminuição da concentração de carboidratos afluentes aos sistemas. O mesmo acontece para reator B5, entretanto, suas maiores produções e remoções ocorrem nos primeiros dois ciclos.

A avaliação do efeito da concentração de substrato sobre a produção demonstrou que o aumento da concentração de açúcares na ARC favoreceu a produção de biogás. Este Tratamento apresentou a maior produção do experimento no reator A5.

Gaudencio et al., (2013), observaram que com o aumento da carga orgânica da água residuária o desempenho dos reatores foi afetado e houve decréscimo na eficiência de remoção de matéria orgânica.

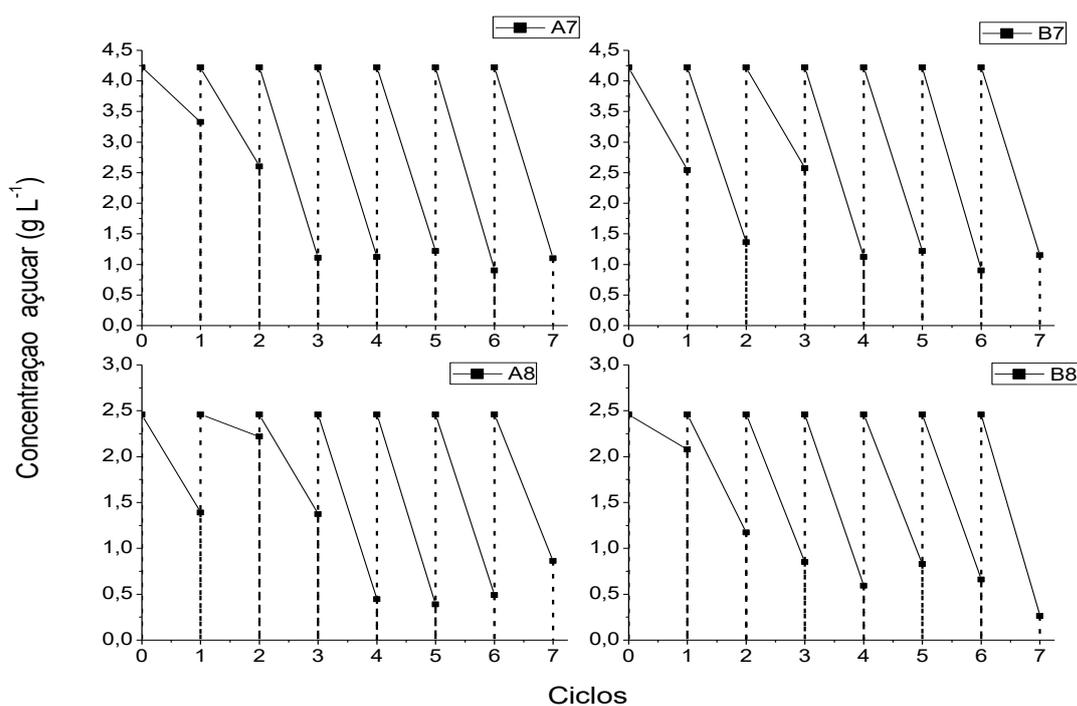
Tem sido demonstrado que o incremento da concentração do substrato poderia aumentar a capacidade de produção de bactérias produtoras de hidrogênio, porém as concentrações de substrato em níveis muito elevados poderiam reduzir ou limitar a sua produção (REN et al., 2006; ARGUN et al., 2008; JUNG et al., 2011). Quando as culturas são alimentadas com altas concentrações de açúcar, altas concentrações de ácidos são produzidas e isso pode inibir a produção de hidrogênio (CHONG et al., 2009).

O valor da ART inicial no substrato, para reator A6 foi de 18,58 g L⁻¹ e sua eficiência máxima de remoção 99%, e para B6, o valor da ART inicial no substrato foi de 35,63 g L⁻¹ e sua eficiência máxima de remoção 89%. Isto indica que embora os açúcares estivessem exauridos, outros fatores atuaram na limitação da produção de biogás, como o TRH. Diferente do parâmetro DQO, a remoção dos açúcares foi de extrema significância, sendo que este tratamento apresenta a segunda melhor remoção de ART, apesar do tempo de ciclo curto a água residuária de cervejaria contém açúcares prontamente disponíveis para consumo.

O reator B6 dispõe de uma remoção efetiva de ART no segundo ciclo, ao passo que reator A6 no terceiro ciclo. O reator B6 obteve valores iguais de produção volumétrica para 3 ciclos, sendo 2, 5 e 7, podendo-se observar que a remoção de ART desses ciclos se encontram em 70%, entretanto, sua maior remoção se dá no quarto ciclo, como também pode ser observado no reator A6, contudo, para este reator sua maior produção se deu igualmente no quarto ciclo.

Aroj et al., (2008) verificaram maior consumo de amido nos valores de TRH mais elevados em um reator de mistura completa sem utilização do suporte. Os autores constataram redução na eficiência de remoção de 96 para 68% quando o TRH diminuiu de 18 para 4h.

Figura 26. Valores de DNS para a água residuária+ inóculo (p/v), durante os 7 ciclos de avaliação no tratamento 7 e 8.



Fonte: Os autores, 2019.

Na figura 26, o reator A7 (15% inóculo) obteve remoção de ART a partir do terceiro ciclo e para o reator B7 (20% inóculo) a sua remoção ART se faz mais eficiente no quarto ciclo, como visto na remoção de DQO. O valor da ART inicial no substrato utilizado para o tratamento 7, para ambos reatores, foi de 4,22 g L⁻¹, tendo eficiência de remoção de 78% para ambos reatores.

A presença de açúcares neste resíduo propicia a atividade microbiana para produção de H_2 , o que foi notado nos ensaios. Inicialmente, as bactérias utilizaram o açúcar disponível para crescer e manter suas atividades celulares, como uma fase de adaptação ao ambiente, após essa adaptação a uma acentuação na produção de biogás, especificamente a produção de H_2 e CO_2 .

No tratamento 8 os reatores também procederam com remoção de ART acentuada ao final do terceiro ciclo para ambos reatores operados com agitações (rpm) diferentes. O valor da ART inicial no substrato utilizado para ambos reatores, foi de $2,46 \text{ g L}^{-1}$, tendo eficiência de remoção de 84% para A8 e 89% para B8.

A agitação é usada para promover a mistura do líquido e da biomassa dentro do reator, favorecendo um melhor contato, o que aumenta a velocidade de conversão a matéria orgânica, como observado neste tratamento, uma vez que, suas remoções foram expressivas.

O fato de a água residuária de cervejaria conter desde açúcares prontamente disponíveis, como a glicose, até os açúcares complexos como maltotriose pode propiciar a atividade metabólica do inóculo por um tempo mais prolongado, onde inicialmente sejam metabolizados os açúcares simples e posteriormente os demais. Esta possibilidade pode estar associada ao bom desempenho do inóculo frente à água residuária de cerveja (ARANTES, 2018).

5.7 MELHORES CONDIÇÕES OPERACIONAIS

A seguir estão agrupados os principais parâmetros de avaliação deste trabalho obtidos para as melhores condições de operação. Os valores para os parâmetros de produção de biogás são, algumas vezes, maiores que os relatados na literatura para diversas águas residuárias.

Pode-se destacar ainda, que a água residuária possui fonte de carbono apropriada para o bioprocessamento, uma vez que a remoção de ART demonstrou estar visivelmente ligada à produção volumétrica.

Mesmo com alguns reatores possuindo um TRH igual, de 24h, eles não seguiram um padrão de produção de biogás, nem de remoção de matéria orgânica, entretanto, dois caminhos foram criados. No primeiro caminho ocorre a remoção de ART e igualmente a produção volumétrica, e no segundo caminho ocorre a

produção volumétrica e na sequência é evidenciado a remoção de açúcares redutores. A instabilidade do processo pode ser atribuída a velocidade de produção de ácidos e ao seu consumo.

A melhor condição operacional dentre as avaliadas para produção volumétrica foi pH ácido com carga orgânica aplicada de 6168 mg L⁻¹ DQO e 18,58 g L⁻¹ ART, atingindo 8,7 L d⁻¹ de biogás, esta alta produção sendo justificada pela alta carga orgânica de açúcares presente na água residuária de cervejaria.

A melhor condição operacional para produção de metano se deu em pH 7 com carga orgânica aplicada de 6800 mg L⁻¹ DQO e 4,55 g L⁻¹ ART, atingindo 1,41 L CH₄/d, esta condição se deu ao tratamento 2 reator B2 (Batelada), podendo ser justificado pelo pH neutro, em razão de não ter produção de CH₄ em pH 5.

A melhor condição operacional para produção de hidrogênio se deu em pH ácido e com carga orgânica aplicada de 7190 mg L⁻¹ DQO e 4,01 g L⁻¹ ART, atingindo 2,13 L H₂/d, esta condição se deu ao tratamento 1 reator B1 (Batelada).

A melhor condição operacional para remoção da concentração dos açúcares (ART), se deu igualmente para os tratamentos 1 e 2 e para seus reatores, tendo uma eficiência de remoção de 99%, a igualdade entre os tratamentos vem do estilo reator em batelada.

A melhor condição operacional para remoção da DQO se deu para tratamento 4, em ambos reatores, no qual a água residuária utilizada é a pós-reator de H₂. Podemos concluir que o processo combinado de produção de H₂ e CH₄ permite uma maior redução da DQO de alguns resíduos quando comparado aos processos individuais.

Análises

Tratamento	pH		Volume (L)		Remoção de DQO (%)		Remoção de DNS (%)		Composição do biogás (L)					
	A	B	A	B	A	B	A	B	H ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂
1	4.12 -	4.13 -	3.4	8.1	85	80	99	99	0.73	0	1.13	2.13	0.01	2.46
	3.87	3.90												
2	6.61 -	6.93 -	3.7	7.5	95	94	99	99	0.46	0	0.82	0.14	1.41	1.87
	6.41	6.54												
3	6.67 -	4.59 -	5.7	8.4	91	98	88	86	0.06	0.52	1.41	0.85	0	1.85
	5.78	2.90												
4	4.62 -	4.67 -	5.3	3.4	99	99	90	90	0.66	0.17	1.57	0.10	0.40	0.84
	3.05	3.70												
5	4.98 -	4.19 -	8.7	5.0	90	95	70	64	0.37	0	2.43	0.53	0	1.96
	3.02	2.72												
6	4.94 -	4.70 -	4.4	1.7	56	63	99	89	0.20	0	0.70	0.03	0	0.45
	3.49	3.32												
7	4.58 -	4.49 -	6.9	6.7	99	90	78	78	0.89	0	2.35	1.10	0	0.96
	3.06	3.09												
8	5.49 -	5.47 -	1.3	6.7	83	64	84	90	0.33	0	0.26	0.73	0	0.66
	3.48	2.90												

Tabela 6: Síntese dos resultados obtidos durante o experimento.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com a realização dos estudos nas condições experimentais empregadas permitiram concluir para o tratamento de efluente industrial de cervejaria quando aplicados a um TRH, maior ou igual a 24h, apresenta elevada eficiência de remoção de matéria orgânica e obtenção de efluentes compatíveis com as exigências ambientais legais.

A produção sequenciada de H_2 e CH_4 tem sido apresentada como uma alternativa bastante viável para melhoria do tratamento dos resíduos e geração de energia. A melhor condição operacional para remoção da DQO se deu na produção sequenciada evidenciando que o processo combinado permite uma maior redução da DQO de alguns resíduos quando comparado aos processos individuais.

Observou-se efeito positivo do aumento da carga orgânica de açúcares redutores aplicada no reator quanto à produção de biogás, indicando um bom aproveitamento dos açúcares da ARC pelo inóculo, sendo evidenciado o aumento da concentração de açúcares com aumento da produção volumétrica.

Quanto à composição máximas do biogás, o mesmo se faz mais eficiente em reatores em batelada. Dentre as possíveis hipóteses para tais resultados, pode ser citado que os microrganismos seguiram o crescimento microbiano utilizando toda matéria orgânica presente, e que o parâmetro pH está diretamente associado a sua composição, uma vez que não a detecção de metano em pH inferior a 5, com exceção do tratamento 4, no qual a água residuária utilizada é a pós-reator de H_2 .

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, É. F. **Estudo da diversidade metanogênica em reatores UASB tratando esgoto sanitário**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Saneamento, meio ambiente e recursos hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

AQUINO, S. F., CHERNICHARO, C. A. L. **Acúmulo de ácidos graxos voláteis em reatores anaeróbicos sob estresse, com causas e estratégias de controle**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, abr. 2005

AHRING, B.K. **Status on science and application of thermophilic anaerobic digestion**. *Water Science. Technology*. V. 30, n. 12, p. 241–249. 1994.

ALMEIDA E SILVA, J. B. Cerveja. In: VENTURINI FILHO, W. G. **Tecnologia de bebidas: matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação, mercado**. São Paulo: Edgard Blucher, 2005. Cap. 15, p. 347-382.

ALCARADO-LASSMAN, A.; RUSTRIÁN, E.; GARCÍA-ALVARADO, M.A; RODRIGUEZ-JIMÉNEX, G.C; HOUBRON, E.; **Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors**, *Bioresource Technology*, 99: 3009-3015, 2008).

AMORIM, E. L.C.; **Efeito da concentração de glicose e da alcalinidade na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado**. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 192p, 2009.

ANGELIDAKI, I.; WENDY, S.; **Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants**. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 03 (02): 117-129, 2004.

ANDREOLI, C. V.; FERREIRA, A. C.; CHERNICHARO, C. A.; BORGES, E. S. M. **Secagem e higienização de lodos com aproveitamento do Biogás**. In: CASSINI, S. T., Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do Biogás. Rio de Janeiro: ABES, Rima., 2003.

ARANTES, M K.; ALVES, H.J.; SEQUINEL, R.; DA SILVA, E. A. **Treatment of brewery wastewater and its use for biological production of methane and hydrogen**. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY JCR*, v. 42, p. 26243-26256, 2017.

ARANTES, M K.; ALVES, H.J.; **Produção De Biohidrogênio Em Reator Anaeróbio Operado Em Bateladas Sequenciais Com Biomassa Imobilizada (Ansbb) A Partir De Água Residuária De Cervejaria**. Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2018.

ARIUNBAATAR, J. et al. **Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste**. *Applied Energy*, v. 123, p. 143-156, 2014.

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

AROOJ, M. F.; HAN, S. K.; KIM, S. H.; KIM, D. H.; SHIN, H. S. **Continuous biohydrogen production in a CSTR using starch as a substrate.** International Journal of Hydrogen Energy, Amsterdam, v. 33, p. 3.289-3.294, 2008.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20a ed. Washington, D. C.: AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 2005.

BARTH-HASS. The Barth Report. HOPS 2016/2017. **Germain Hansmaennel.** 2016. Disponível:<http://www.barthhaasgroup.com/images/mediacenter/downloads/pdfs/412/barthbericht20162017en.pdf>. Acessoem: 19/11/2018.

BIANCHI, L.; MANELLI, F.; VITI, C.; ADESSI, A.; PHILIPPIS, R. **Hydrogen producing purple non-sulfur bacteria isolated from the trophic lake Averno (Naples, Italy).** International Journal of Hydrogen Energy, v.35, p. 12216-12223, 2010.

BERARDINO, S. (2006). **Desenvolvimento de um processo tecnológico inovador para o tratamento dos efluentes do processamento de sementes de alfarroba.** Dissertação par obtenção do grau de Doutor em Engenharia Sanitária, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

BOUALLAGUI, H.; TOUHAMI, Y; CHEIKH, R.B.; HAMDIA, M. **Bioreactor performance in araerobic digestion of fruit and vegetable waste.** ProcessBiochemistry, v.40. p.989-995, 2005.

BLEY JR., C. **Biogás: a energia invisível.** 2º ed. – São Paulo: CIBiogás; Foz do Iguaçu: ITAIPU Binacional, 2015.

BRASIL. Decreto nº 2314, de 04 de setembro de 1997. **Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas.** Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil, Brasília, 05 de setembro de 1997. p. 19549.

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.** BioresiyceTechnology, v.39, n. 33, p. 19249-19255, 2014.

CAMPOS, J.R **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo.** Rio de Janeiro, ABES., 1999.

CASTILHOS JR., A. B.; MEDEIROS, P. A.; FIRTA, I. N.; LUPATINI, G.; SILVA, J. D.; **Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos.** In:

CASTILHOS JR. A. B.; **Resíduos sólidos urbanos: Aterro sustentável para municípios de pequeno porte.** 1ª edição. Florianópolis: RiMa Artes e Textos, 2003.

CASSINI, S.T.; VOZOLLER, R.F.; PINTO, M. T.; **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento de Biogás.** Rio de Janeiro: ABES, RIMA, Capítulo 1, 13p. 2003.

CETESB. **Biogás:** definição. São Paulo, [entre 1996 e 2012]. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/mudancas-climaticas/biogas/Biogás/17-Definição>> Acesso em: 15 julho. 2018.

CERVBRASIL - **Associação Brasileira da Indústria da Cerveja.** Anuário, 2016. Disponível:[http://www.cervbrasil.org.br/arquivos/anuario2016/161130_CervBras ilAnuario2016_WEB.pdf](http://www.cervbrasil.org.br/arquivos/anuario2016/161130_CervBrasilAnuario2016_WEB.pdf). Acesso em: 19/08/2018.

CETESB. 2005. **Cervejas e refrigerantes.** Série P+L. São Paulo.

CHEN, C.C.; LIN, C.Y.; CHENAG, J.S.; **Kinetics of hydrogen production with continuous anerobic, applied microbiology and biotechnology.** 2001.; 57:56-64.

CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R. M. **Improving the design and operation of UASB reactors for treating domestic wastewater:** management of gaseous emissions. [S.l.]: In: IX Latin American Workshop and Seminar on Anaerobic Digestion, 2008, Eastern Island - Chile, 2008. p. 504-512 p.

CHERNICHARO, C. A. de L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias:** reatores anaeróbios. 2a ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, v. 5, p. 245, 1997.

CHONG, M.; SABARATNAM.; SHIRAI.; HASSAN, M.A. **Biohydrogen production from biomass and industrial wastes by dark fermentation.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, p. 3277-3287, 2009.

COONEY, M.; MAYNARD, N.; CANNIZZARO, C.; BENEMANN, J. **Two-phase anaerobic digestion for production of hydrogen-methane mixtures.** Bioresource Technology, v. 98, 2641-2651, 2007

CRONIN, C.; LO, K.V.; **Anaerobic Treatment of Brewery Wastewater Using Reactor Seeded with Activated Sludge;** Bioresource Technology 64: 33-381,1998.

CUBAS, S. A. **Influência do tamanho da biopartícula e da agitação no desempenho de reatores anaeróbios em bateladas sequenciais, contendo biomassa imobilizada, para tratamento de águas residuárias.** 2004. 129f. Tese (Doutorado em engenharia civil) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2004.

DIAS, D. L.; **Processo de produção da cerveja**; *Brasil Escola*. Disponível em <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/processo-producao-cerveja.htm>>. Acesso em 02 de fevereiro de 2019.

DE SÁ, V.; CAMAROTAN, M. C.; FERREIRA-LEITÃO, V. S. **Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia– aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros**. *Química Nova*, v. 37, n. 5, p. 857-867, 2014.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. Weihem Wiley-VCH, 2008. 443p.

DONG, L.; ZHENHONG, Y.; YONGMING, S.; XIAOYING, K.; YU, Z.; **Hydrogen production characteristics of organic fraction of municipal solid wastes by anaerobic mixed culture fermentation**. *Hydropower& Dams International Journal*, v. 34, p. 812–820, 2009.

EATON, B.; **An Overview of Brewing**. In: **PRIEST, G. Fergus; STEWART, G. Graham. Handbook of Brewing**. New York, USA: Ed. Taylor & Francis Group, 2 ed, 2006. Cap. 3, p. 82 – 87.

EHRHARDT, P.; SASSEN, H. **Fermentação**. Vassouras: Senai – DR/RJ, 1995. 37p.

EMBRAPA. **Cevada em números**. EMBRAPA TRIGO/Socioeconomia, abril, 2014.

ETHERIDGE, S. P. (2003). **Biogas Use in Industrial Anaerobic Wastewater Treatment**. In: **Energy from Biogas**. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo, pp 23 –24 Apr 2003.

FARIA, R. A. P. **Avaliação do Potencial de Geração de Biogás e de Produção de Energia a partir da Remoção da Carga Orgânica de uma Estação de Tratamento de Esgoto – Estudo de Caso**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, Cascavel, 2012.

FARIA, A. A. A. **Fermentação metanogênicamesofílica de melaço e termofílica de vinhaça em reatores UASB**. 2014. vi, 59 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal, 2014.

FANG, H.H.P.; **Environmental Anaerobic Technology: applications and new developments**, Imperial College Press: London, 2010.

FERNANDES, B.S. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**. In Departamento de hidráulica e saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, 100. São Carlos: Universidade de São Paulo. 2008.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. **Fundamentos do tratamento anaeróbio**. In: **CAMPOS, J. R. (Coord.)**.

Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES, 1999. Cap. 2, p. 29-52.

FILLAUDEAU, L.; BLANPAIN-AVET, P.; DAUFIN, G. **Water, wastewater and waste management in brewing industries.** J. C. Prod., v. 14, p. 463-471, 2006

GERALDI, M. H. (2003). **The Microbiology of Anaerobic Digesters.** John Wiley & Sons, Inc.

GUERREIRO, L. **Efluente em cervejaria.** Resposta técnica. Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2006.

GENOVESE, A. L., UDAETA, M. E. M., GALVAO, L. C. R. **Aspectos energéticos da biomassa como recurso no Brasil e no mundo.** In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6. Campinas, 2006.

GOLUB, N. B.; SHCHURSKAYA, E. A.; TROTSENKO, M. V. **Anaerobic treatment of brewery wastewater with simultaneous hydrogen production.** *Journal of Water Chemistry and Technology*, v. 36, n. 2, p. 90-96, 2014.

HAANDEL, A. C. V.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente.** Campina Grande: Epigraf, p. 208, 1994.

HAMULTON, C.; HILIGSMANN, S.; BECKERS, L.; MASSET, J; WILMOTTE, A.; THONART, P. **Optimization of culture conditions for biological hydrogen production by *Citrobacter freundii* CWBI952 in batch, sequenced-batch and semicontinuous operating mode,** *International Journal of Hydrogen Energy*, v 35, p. 1089-1098, 2010

HUGHES, D. A. **Dietary carotenoids and human immune function.** *Nutrition*, v. 17, p. 823-827, 2001.

IANNICELLI, André Luiz. **Reaproveitamento energético do biogás de uma indústria cervejeira.** 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, UNITAU, Taubaté, 2008. Cap. 9.

IPCC. (Intergovernmental Panel on Climate Change). **Wastewater Treatment and Discharge**, v. 5, 2006.

JERÔNIMO, C. E. M; FERNANDES, H. G.; MELO, H. N. S.; SOUSA, J. F. **Bioaugmentação para degradação de efluentes do processamento da castanha de caju.** *HOLOS*, v. 3, n. 28, p. 47-59, 2012.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos.** Rio de Janeiro: ABES, 2011.

JUNG, K. W.; KIM, D.H.; KIM, S. H.; SHIN, H.S.; **Bioreactor design for continuous dark fermentative hydrogen production.** *Bioresource Technology*, v.102, p.8612-8620, 2011.

KIRIN HOLDINGS. **Global Beer Consumption by Country in 2013**. Disponível em: <http://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2014/1224_01.html>. Acesso em: 20/07/2018.

KHALID, A.; ARSHAD, M.; ANJUM, M.; MAHMOOD, T.; DAWSON, L.; **The anaerobic digestion of solid organic waste**. *Waste Management*, v. 31, p. 1737–1744, 2011.

KALYUZHNYI, S.; SKLYAR, V. **Integrated mechanical, biological and physico-chemical treatment of liquid manure streams**. *Water Science and Technology*, Kidlington, v.41, n.12, p.182-8, 2000.

KOTHARI, R.; KUMAR, V.; PATHAK, V.V.; TYAGI, V.V.; **Sequential hydrogen and methane production with simultaneous of dairy industry wastewater: Bioenergy profit approach**. *International Journal of Hydrogen Energy*. Available online, 2016

LABIB, F.; FERGUSON, J. F.; BENJAMIN, M. M.; MERIGH, M.; RICKER, N. L. **Anaerobic butyrate degradation fluidized-bed reactor. Effects of increased concentration of H₂ and acetate**. *Environmental Science Technology*, v. 26, n. 2, 369- 376, 1992.

LA FARGE, B. **Le biogaz: procédés de fermentation méthanique**. Paris: Masson, 1995. 237 p.

LESTEUR, M.; BELLON-MAUREL, V.; GONZALEZ, C.; LATRILLE, E.; ROGER, J. M.; JUNQUA, G.; STEYER, J. P.; **Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: a review**. *Process Biochemistry*, v. 45, p. 431–440, 2010.

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

LUCAS JÚNIOR, J. de **Estudo comparativo de biodigestores modelo indiano e chinês**. 1987. 114 f. Tese (Doutorado em Agronomia - Energia na Agricultura), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1987.

LUO, G.; XIE L.; ZOU Z.; ZHOU Q.; WNAG J-Y. **Fermentative hydrogen production from cassava stillage by mixed anaerobic microflora: Effects of temperature and pH**. *Applied Energy*, v 87, p 3710-3717, 2010.

LIN, C.Y.; LAY, C.H.; **Carbon/nitrogen-ratation effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora**. *International Journal of Hydrogen energy*; 29, 41-45 - 2005

LIU, D. et al. **Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process**. *Water Res*, v. 40, n. 11, p. 2230-6, Jun 2006.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; DUNLAP, P. V.; CLARK, D.P. **Microbiologia de Brock. Traduzido de Brock Biology of Microorganisms**. 12ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

MADRID, A., *et al.* **Manual de indústrias de alimentos**. 1.ed. São Paulo: Varela, 1996. p. 599

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. **Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives**. Bioresource Technology, v. 74, p. 3-16, 2000.

MARCUSSO, E. F.; **As Microcervejarias no Brasil Atual: Sustentabilidade e Territorialidade**. Dissertação (Mestrado) Programa de PósGraduação em Sustentabilidade na Gestão Ambiental, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2015.

MAPA. **A CERVEJA NO BRASIL**: O ministério da agricultura informando e esclarecendo. Ministério da Agricultura, 2017. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/pasta-publicacoes-DIPOV/a-cerveja-no-brasil-28-08.pdf>>

METCALF, A.; EDDY, M. S. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2003. 1819p

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment And Resource Recovery**. Internatio ed. USA: International Edition, 2014.

MIRON, Y. *et al.* **The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems**. Water Research, v. 34, n. 5, p. 1705- 1713, 2000.

MONLAU, F.; BARAKAT, A.; TRABLY, E.; DUMAS, C.; STEYER, J. P.; CARRÈRE, H. **Lignocellulosic materials into biohydrogen and biomethane: impact of structural features and pretreatment**. Critical reviews in environmental science and technology, v. 43, n. 3, p. 260-322, 2013.

MONNET, F. **An introduction to anaerobic digestion of organic wastes**. Remade Scotland: 2003. 48 p.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. **Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil_ Challenges and perspectives**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 44, p. 888–903, 2015.

MORADO, R. **Larousse da cerveja**. São Paulo. Larousse do Brasil, 2009.

MORADO, R. **Larousse da Cerveja**. Larousse do Brasil. 1 ed, São Paulo, 2011

NARZIß, L.; BACK, W. **Die Bierbrauerei**: Band2: Die Technologie der Würzebereitung. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009. Cap. 2, p. 185-187, Cap.3, p. 233-234, Cap.4, p. 397-398.

NEIRA, K.; JEISON, D.; Anaerobic co-digestion of surplus yeast and wastewater to increase energy recovery in breweries, **Water Science & Technology – WST**, 61.5, 1129 – 1135. 2010

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão**: a alternativa energética. 1. ed. São Paulo: Nobel, 1992. 93 p.

PAES, R. F. C.; **Caracterização do chorume produzido no Aterro da Muribeca – PE**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003

PALMER, John. **How to Brew**. Brewers Publications, 2006.

PASSARELLI, E. **O elemento-base da cerveja**. Revista Beerlife. n.3, dez., 2008. p.9–12.

PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M.; MOTERANI, F. **Effects of pH, acidity and alkalinity on the microbiota activity of an anaerobic sludge blanket reactor (UASB) treating pig manure effluents**. Revista Ambiente e Água, v. 4, n. 3, p. 157-168, 2009.

PEDROSO, M. **Curiosidades**: Lei de pureza Alemã de 1516. 2012. Disponível em: <<http://cervaartesanal.blogspot.com.br/p/curiosidades.html>> Acesso em: 20 jun. 2018.

PEIXOTO, G.; SAAVEDRA. N.K.; VARESCHE, M.B.A.; ZAIAT, M. **Hydrogen production from soft-drink wastewater in an upflow anaerobic packed-bed reactor**. International Journal of Hydrogen Energy. 2012

PRIEST, F. G.; STEWART, G. G. **Handbook of Brewing. 2 ed. Flórida**: CRC Press and Taylor & Francis Group, 2006. 829p.

RIBAS, M. M.; FORESTI, E. **Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C**. Engenharia Sanitária Ambiental, Rio de Janeiro, v. 15, n.3, p.275-282, 2010.

REINOLD, M. R. **Manual prático de cervejaria**. São Paulo: Aden, 1997. p. 87-100.

REN, N.Q.; TANG, J.; LIU, B.F.; GUO, W.Q. Biological hydrogen production in continuous stirred tank reactor systems with suspended and attached microbial growth. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p.2807-2813, 2010.

ROJAS, M, D, P,A.; **Estratégias para a produção contínua de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**. Dissertação de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2014.

SA, L.R.V.; OLIVEIRA, T.C.; SANTOS, T.F.; MATOS, A.; CAMMAROTA, M.C.; OLIVEIRA, E.M.M.; FERREIRA-LEITÃO, V.S.; **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, v. 36: 754, 2011.

SACHS, J.V.; MEYER, U.; RYS, P.; FEITKENHAUER, H. **New approach to control the methanogenic reactor of two-phase anaerobic digestion system.** *Water Research*. V.37, n.5, p. 973-982, 2003

SANTOS, M. S. dos. **Produção de cerveja.** Cervejas e refrigerantes. 21 ed. São Paulo: CETESB, 2005. p. 16. Cap 3

SAYED, S.K.I.; FERGALA, M.A.A. **Two-stage UASB concept for treatment of domestic sewage including sludge stabilization process.** *Water Science and Technology*, v. 32, n.11, p 55-60, 1995.

SINDICERV (Sindicato nacional da indústria da cerveja). Mercado. Disponível em: <<http://www.sindicerv.com.br/mercado.php>> Acesso em: 22 Julho. 2018.

SINDICERV (Sindicato nacional da indústria da cerveja), 2017. Disponível em: <<https://sindicerv.com.br/o-setor-em-numeros/>> Acesso em: 12 de Fevereiro. 2019.

SIMATE, G. S. *et al.* **The treatment of brewery waste water for reuse: State of the art.** *Desalination*, v. 273, p. 235-247, 2011.

SHIDA, G. M.; **Produção de Hidrogênio e ácidos orgânicos por fermentação acidogênica em Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado**, Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 121 p, 2008.

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Potencial de Consumo de Cervejas no Brasil.** Disponível em: <<http://www.sebra2014.com.br>> Acesso em: 13 Julho. 2018.

SOTO, M.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. **Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up.** *Water Research*, v. 27, n. 8, p. 1361-76, 1993.

SOLERA, R.; ROMERO, L. I; SALES, D. **The evolution of microorganisms in a thermophilic anaerobic reactor.** In: latinamerican workshop and symposium on anaerobic digestion, VII, 2002, México: mérida. Anais: unam, 2002, P.29-34.

SGORLON, J.G.; RIZK, M.C.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C.R.G.; **Avaliação da DQO e da Relação C/N Obtidas no Tratamento Anaeróbio de Resíduos Fruti-hortícolas.** *Acta Scientiarum Technology*, v.33, n.4, p.421-424. 2011.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment.** *Environmental Science and Technology*, v. 17, n. 9, p. 416A- 27A, 1983.

SZARBLEWSKI, M. D., SCHNEIDER, R. D., & MACHADO, E. L.; **Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes**. Revista Jovens pesquisadores, 62-74, 2012.

TELLES, S.L.N.; **Produção de hidrogênio a partir da vinhaça de cana-de-açúcar em reatores anaeróbios em batelada**. Dissertação (Mestrado em Energia da Biomassa) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo. 88f., 2015.

TORRES, L; **Evaluación de diferentes alcalinizantes en el tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente acidificables**. Caso: agua residual del proceso de extracción de almidón de yuca. In: TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE DIGESTION ANAEROBIA, 8, 2005, Punta del Este: Uruguay. Anais... Punta del Este, IWA. p. 571-575, 2005.:

UENO, Y.; KUKUI, H.; GOTO, M.; **Production of hydrogen and methane from organic solid wastes by phase separation of anaerobic process**. Bioresource Technol, v. 98, n. 9, p. 1861-5, Jul 2007.

VARNAM, A.H.; SUTHERLAND, J.P. 1997. **Bebidas: Tecnologia, Química e Microbiologia**. Zaragoza, Editorial Acirbia S.A., 487 p. (Série Alimentos Básicos 2).

VAVILIN, V. A.; LOKSHINA, L. Y. **Modeling of volatile fatty acids degradation kinetics and evaluation of microorganism activity**. Bioresource Technology, v. 57, p. 69-80, 1996.

VAN LIER, J.B. **Limitations of thermophilic anaerobic wastewater treatment and the consequences for process design**. Antonie van Leeuwenhoek. V. 69, n. 1, p. 1-14. 1996.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: Epgraf, 1994. 210p.

VAZOLLER, R. F. (1999). **Microbiologia de processos biológicos de tratamento**. IV Curso de Tratamento Biológico de Resíduos. Florianópolis

VENTURINI FILHO, W.G.; CEREDA, M.P. 1998. **Hidrolisado de fécula de mandioca como adjunto de malte na fabricação de cerveja: avaliação química e sensorial**. Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 18(2):156-161.

VENTURINI FILHO, W.G.; MENDES, B.P. 2004. **Fermentação alcoólica de raízes tropicais**. In: M.P. CEREDA; O.F. VILPOUX (org.), Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo, Fundação Cargill, p. 530-537.

VENTURINI FILHO, W. G. **Tecnologia de cerveja**. Jaboticabal: FUNEP, 2000. 83p.

VENTURINI, W.G; DRAGONE,G; SILVA,J.B.A. **Bebidas alcoólicas: ciência e tecnologia.** p.15 - 21. Editora: Blucher,SP, 2010.

VILELA, R.S.; **Produção de hidrogênio e metano a partir de subproduto da indústria sucroalcooleira, em reatores anaeróbios de fases separadas sob condição termofílica.** Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 164p.

VITORATTO, E. **Tratamento de efluentes líquidos orgânicos: Sistemas Anaeróbios.** PROACQUA Processos de Tratamento de Efluentes e Com. Ltda (diretor técnico). São Paulo: Faculdade Oswaldo Cruz, 2004. 13 p.

VITORATTO, E. **Tratamento de efluentes líquidos orgânicos.** Sistemas anaeróbios. 2009

WANG, X.; ZHAO, Y. A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, n. 1, p. 245-254, 2009.

ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D. **Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates.** Renewable Energy, 2016.

ZINDER, S. H. **Methanogenesis.** In: LEDENBERG, J. (Ed.). Encyclopedia of microbiology. San Diego: Academic Press, 1992. v. 3, p. 81-96

ZHENG, Y., ZHAO, J., XU, F., LI, Y. (2014). **Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production.** Progress in Energy and Combustion Science, 42, pp. 35–53.