

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – CAMPUS DE CASCAVEL

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**CODIGESTÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA DE MANDIOCA EM REATOR
CONTÍNUO DE TUBOS MÚLTIPLOS: EFEITO DO PERCENTUAL DE GLICEROL SOBRE
A PRODUÇÃO DE BiO_2**

LUANA CRISTINA CALLIARI LEITE ROSSI

CASCAVEL – PARANÁ – BRASIL

2023

LUANA CRISTINA CALLIARI LEITE ROSSI

**CODIGESTÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA DE MANDIOCA EM REATOR
CONTÍNUO DE TUBOS MÚLTIPLOS: EFEITO DO PERCENTUAL DE GLICEROL SOBRE
A PRODUÇÃO DE BIOH₂**

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

Orientador: Profa. Dra. Simone Damasceno Gomes
Coorientadoras: Dra. Cristiane Lurdes Andreani
Dra. Jackeline Tatiane Gotardo

CASCADEL – PARANÁ – BRASIL

2023

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

ROSSI, LUANA CRISTINA CALLIARI LEITE
CODIGESTÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA DE MANDIOCA EM
REATOR CONTÍNUO DE TUBOS MÚLTIPLOS: EFEITO DO PERCENTUAL DE
GLICEROL SOBRE A PRODUÇÃO DE BIOH₂ / LUANA CRISTINA CALLIARI
LEITE ROSSI; orientadora Simone Damasceno Gomes;
coorientadora Cristiane Lurdes Andreani. -- Cascavel, 2023.
56 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Cascavel) --
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Ciências
Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Agrícola, 2023.

1. biodiesel. 2. co-substrato. 3. reator acidogênico. 4.
reator acidogênico. I. Gomes, Simone Damasceno , orient. II.
Andreani, Cristiane Lurdes , coorient. III. Título.

Revisão de línguas portuguesa e inglesa e de normas: Dra. Dhandara Capitani.

LUANA CRISTINA CALLIARI LEITE ROSSI

CODIGESTÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA DE MANDIOCA EM REATOR CONTÍNUO DE TUBOS MÚLTIPLOS: EFEITO DO PERCENTUAL DE GLICEROL SOBRE A PRODUÇÃO DE BIOH₂

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora.



Orientador(a) - Simone Damasceno Gomes

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



Ana Paula Trevisan

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



Divair Christ

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

Cascavel, 17 de fevereiro de 2023.

BIOGRAFIA

Luana Cristina Calliari Leite Rossi, filha de Ana Lúcia Calliari (in memorian) e Pedro Neri Leite, nascida em Campo Erê, SC, em 23 de janeiro de 1992. Ingressou em 2013 no curso de Engenharia Agrícola na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, sendo diplomada em janeiro de 2020.

Em fevereiro de 2020, ingressou no curso de mestrado stricto sensu do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus Cascavel, no qual desenvolveu sua dissertação na linha de pesquisa de Saneamento Ambiental, sob orientação da Profa. Dra. Simone Damasceno Gomes, com o tema de produção biológica de hidrogênio a partir de água residuária de fecularia de mandioca, suplementada com glicerol oriundo do biodiesel.

A minha mãe (in memorian), que sempre acreditou em mim.

A minha avó Iolanda, que foi minha maior apoiadora nessa caminhada acadêmica, me incentivando quando pensava em desistir.

Ao meu esposo, Helenon, por me abraçar nos piores momentos.

DEDICO E OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

Ao meu amado Pai Celestial, por me dar a vida e a saúde para trilhar meu caminho aqui nesse plano. Foi meu maior suporte, quando a procrastinação e a ansiedade não me deixavam fazer nada, foi o Senhor que ouviu minhas queixas e secou minhas lágrimas. Sou grata pela nossa conexão ilimitada e pela sua infinita misericórdia. Por Ti me sinto amada, independentemente se mereço ou não;

À minha querida mãe (in memorian), por sempre dizer que queria uma filha engenheira e que eu tinha capacidade de alcançar tudo que quisesse com fé e dedicação. Eu consegui! Quando pensei em desistir (foram várias vezes), pensei que se estivesse aqui não deixaria, então segui e sigo por você, que foi e sempre será minha maior referência de bondade, lealdade e honestidade. Nunca esquecerei sua frase de vida: “Tudo passa”. Te amo e sinto muitas saudades!

À minha avó Iolanda, a fortaleza da família, que nunca mediu esforços para me apoiar em todos meus anos de estudo; por muitas vezes levar comida no quarto e pedir que eu me alimentasse para conseguir continuar estudando. Obrigada por tanto carinho e cuidado;

Ao meu querido esposo Helenon, que mesmo enfrentando uma severa e devastadora depressão, me abraçou em meio às minhas crises de ansiedade, desânimo e cansaço. Sempre me fazendo sorrir (com piadas bobas), quando ele mesmo queria chorar. Obrigada por me apoiar mantendo os afazeres domésticos em dia, fazendo uma comida que eu gosto, me deixando ficar trancada sozinha no quarto quando eu precisei. Só nós, e o Pai Celestial, sabemos tudo que enfrentamos nesse ano que passou, mas foi sempre um segurando a mão do outro. Sei que foram (e ainda são) dias cinzas, mas isso serviu para nos fortalecermos ainda mais como família. Não é até que a morte nos separe, é para a eternidade. Te amo!

Ao meu amado sobrinho, Lucas Matheus, que já foi muitas vezes comigo ao laboratório nos finais de semana tirar amostras e ver o reator, e diz que quando crescer vai ser cientista igual a titia;

Ao meu IC voluntário Matheus, que demonstrou ser extremamente responsável, dedicado e amigo. Os meses que me ajudou foram de grande valia. Muito obrigada!

A todos os meus amigos envolvidos diretamente ou indiretamente na realização deste trabalho, em especial, Eliandra, Aruani, Tamiris e Thays, obrigada pelas risadas, ombro amigo e conselhos, o que fez tudo ficar mais leve nos intermináveis dias no laboratório;

Aos técnicos Euro, Edison, Cleuciane e Fernanda, obrigada por toda a ajuda e a amizade. Me salvaram diversas vezes, quando eu já não sabia como fazer;

À minha orientadora, professora Simone e coorientadoras Cristiane e Jackeline, pelo incentivo, paciência (muita), tranquilidade e amizade, que contribuíram grandemente para que eu centrasse a cabeça em momentos de problemas familiares e seguisse com esse trabalho;

Ao Willyan, amigo e colega, que me ajudou tantas vezes com o experimento, sanando muitas dúvidas;

Aos meus jovens alunos da igreja que entenderam quando eu tive de “abandonar” meu chamado de professora do seminário, pois o experimento em conjunto com trabalhar fora estavam sugando todo meu tempo e energia e eu não conseguia mais entregar para eles o meu melhor, que é o que eles merecem. Obrigada por serem tão compreensivos!

À amiga Rosangela, que foi professora conjunta comigo, me ajudando a segurar as pontas por alguns meses. Muito obrigada, Rô! Obrigada pela sessão de auriculoterapia, aliviou muito minha ansiedade junto com a aromaterapia;

À minha sogra, que é para mim uma mãe, obrigada por sempre estar disposta a ajudar em tudo! Tenho muita sorte de ter uma sogra como você!

Aos casais de compadres: Deborha e Bah; Mayara e Daniel, por me incentivarem dizendo que sou umas das poucas amigas próximas com mestrado (tenho de dizer, isso custa um preço caro) mas me incentivou e alegrou muito saber que vocês têm orgulho de mim. Obrigada pelos encontros em que me fizeram rir muito, aliviando em grande parte meu estresse;

À Fecularia Horizonte, pelo material fornecido, pela gentileza e a disposição sempre;

À CAPES, pela concessão de bolsas e auxílio financeiro ao Programa;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, da UNIOESTE, campus de Cascavel, e a todo o seu corpo de servidores, que sempre estiveram à disposição, em especial à coordenadora professora Mônica, que muitas vezes foi também psicóloga, dando conselhos e acalmando;

Aos erros, porque antes de dar certo, deu muito errado, muitas vezes! Mas entendi que aprendi muito mais com os erros do que com os acertos;

Peço desculpa se porventura esqueci de citar alguém, mas cada um que fez parte dessa árdua e inacabável caminhada sabe o tamanho da minha gratidão.

Meus sinceros agradecimentos.

CODIGESTÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA DE MANDIOCA EM REATOR CONTÍNUO DE TUBOS MÚLTIPLOS: EFEITO DO PERCENTUAL DE GLICEROL SOBRE A PRODUÇÃO DE BIOH₂

RESUMO

Rossi, Luana Cristina Calliari Leite. **Codigestão de água residuária de fecularia de mandioca em reator contínuo de tubos múltiplos: efeito do percentual de glicerol sobre a produção de BioH₂**. Orientadora: Simone Damasceno Gomes. 2023. 50 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel – Paraná, 2023.

A codigestão anaeróbia promove a estabilização de resíduos que muitas vezes apresentam dificuldades para a biodigestão, aumentando a eficiência de produção de biogás. Estudos com efluente de fecularia de mandioca (ARFM) suplementada com glicerol do biodiesel foram conduzidos em alguns tipos de reatores, demonstrando que a codigestão desses resíduos melhorou o desempenho da produção de hidrogênio. Neste contexto, o objetivo do presente estudo foi avaliar a produção de hidrogênio a partir de ARFM suplementada com glicerol do biodiesel em reator contínuo de tubos múltiplos (RCTM), verificando o efeito do incremento da dosagem de glicerol na produção de hidrogênio e na estabilidade do reator. O RCTM é composto por 12 tubos paralelos por onde escoam o líquido, sendo constituído por 3 câmaras, sendo elas: câmara de entrada, região intermediária e câmara de saída, possuindo volume útil 1,13 mL e área de paredes de tubo de 2,511 cm². O reator foi inoculado com lodo anaeróbio termicamente tratado (95 °C, 15 minutos) proveniente de um sistema de tratamento de esgoto sanitário. O RCTM foi alimentado com água residuária de indústria de fécula de mandioca suplementada com glicerol nas dosagens de 1,5 e 3,0% (v/v) e operado em duas condições de carga orgânica volumétrica (COV 39,1 e 74,6 gDQO L⁻¹.d⁻¹), com TDH fixo de 4 h e temperatura de 30 graus. As condições experimentais avaliadas foram: C1: 1,5% e COV de 74,6 gDQO L⁻¹.d⁻¹; C2: 3,0% e COV de 74,6 gDQO L⁻¹.d⁻¹; C3: 1,5% e COV de 39,1 gDQO L⁻¹.d⁻¹ e C4: 3,0% e COV de 39,1 gDQO L⁻¹.d⁻¹). Os principais metabólitos quantificados em todas as condições operacionais foram os ácidos láctico e acético. O desempenho médio de cada condição conduzida no RCTM foi avaliado por meio dos indicadores vazão de biogás (Q_{biogás}, em mL d⁻¹) C1 = 1264,54; C2 = 23,48; C3 = 506,08 e C4 = 88,99, produção volumétrica de hidrogênio (PVH₂ em mL H₂ L⁻¹ d⁻¹) C1 = 161,33; C2 = 0,00; C3 = 109,46 e C4 = 0,00, vazão molar de hidrogênio (VMH, em mmol H₂ d⁻¹) C1 = 15,85; C2 = 0,00; C3 = 1,91 e C4 = 0,00 e rendimento de hidrogênio (YH₂, em mmol H₂. mol⁻¹ sacarose) C1 = 16,33; C2 = 0,00; C3 = 15,27 e C4 = 0,00, proporção de hidrogênio (H₂ (biogás) (%)) C1 = 14,72; C2 = 0,04; C3 = 8,55 e C4 = 0,28. A partir do presente estudo, conclui-se que apesar da grande instabilidade, o RCTM produziu biohidrogênio, com a presença de metano no biogás. A maior PVH₂ (808,49 mL H₂ L⁻¹ d⁻¹) ocorreu na C3 (1,5% de glicerol e COV de 39,1 gDQO L⁻¹.d⁻¹).

Palavras-chave: biodiesel, co-substrato, reator acidogênico, reator acidogênico.

CODIGESTION OF CASSAVA STARCH WASTEWATER IN A CONTINUOUS MULTI-TUBE REACTOR: EFFECT OF GLYCEROL PERCENTAGE ON BIOH₂ PRODUCTION

ABSTRACT

Rossi, Luana Cristina Calliari Leite. **Codigestion of cassava starch wastewater in a continuous multi-tube reactor: effect of glycerol percentage on BioH₂ production.** Advisor: Simone Damasceno Gomes. 2023. 50p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel – Paraná, 2023.

The anaerobic co-digestion of substrates promotes the stabilization of residues that often present difficulties for biodegradation, increasing the efficiency of biogas production. Studies with real effluent from cassava starch supplemented with glycerol from biodiesel were conducted in some types of reactors and demonstrated that the co-digestion of these residues improved the performance of hydrogen production. In this context, the objective of the present study was to evaluate the production of hydrogen from MRA supplemented with glycerol from biodiesel in a continuous multi-tube reactor (RCTM), verifying the effect of increased glycerol dosage on hydrogen production and reactor stability. The profiles of metabolites generated in the process as a function of glycerol dosage were also evaluated. The RCTM is composed of 12 parallel tubes through which the liquid flows, consisting of 3 chambers: inlet chamber, intermediate region, and outlet chamber, with a useful volume of 1.13 mL and an area of tube walls of 2.511 cm². The reactor was inoculated with thermally treated anaerobic sludge (95 °C, 15 minutes) from a sanitary sewage treatment system. The RCTM was fed with wastewater from the cassava starch industry supplemented with glycerol at dosages of 1.5 and 3.0% (v/v) and operated under two conditions of volumetric organic load (VOC 39.1 and 74.6 gCOD L⁻¹.d⁻¹), with fixed TDH of 4 h and temperature of 30 degrees. The experimental conditions evaluated were: C1: 1.5% and VOC of 74.6 gCOD L⁻¹.d⁻¹; C2: 3.0% and VOC of 74.6 gCOD L⁻¹.d⁻¹; C3: 1.5% and VOC of 39.1 gCOD L⁻¹.d⁻¹ and C4: 3.0% and VOC of 39.1 gCOD L⁻¹.d⁻¹). The main metabolites quantified under all operating conditions were lactic and acetic acids. The average performance of each condition conducted in the RCTM was evaluated by means of the indicators biogas flow (Q_{biogas} , in mL d⁻¹) C1 = 1264.54; C2 = 23.48; C3 = 506.08 and C4 = 88.99, volumetric production of hydrogen (PVH₂ in mL H₂ L⁻¹ d⁻¹) C1 = 161.33; C2 = 0.00; C3 = 109.46 and C4 = 0.00, molar flow rate of hydrogen (VMH, in mmol H₂ d⁻¹) C1 = 15.85; C2 = 0.00; C3 = 1.91 and C4 = 0.00 and hydrogen yield (YH₂, in mmol H₂. mol⁻¹ sucrose) C1 = 16.33; C2 = 0.00; C3 = 15.27 and C4 = 0.00, proportion of hydrogen (H₂ (biogas) (%)) C1 = 14.72; C2 = 0.04; C3 = 8.55 and C4 = 0.28. From the present study, it is concluded that despite the great instability, the RCTM produced biohydrogen, with the presence of methane in the biogas. The highest PVH₂ (808.49 mL H₂ L⁻¹ d⁻¹) occurred in C3 (1.5% glycerol and VOC of 39.1 gCOD L⁻¹.d⁻¹).

Keywords: biodiesel, cosubstrate, acidogenic reactor, specific organic loading rate.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Água residuária de fecularia de mandioca (ARFM).....	4
3.2 O glicerol.....	5
3.3 Produção biológica de hidrogênio e codigestão anaeróbia.....	5
3.4 Reator contínuo de tubos múltiplos (RCTM).....	7
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	9
4.1 Água residuária de fecularia de mandioca (ARFM).....	9
4.2 Glicerol.....	10
4.3 Inóculo.....	11
4.4 Reator Contínuo de Tubos Múltiplos (RCTM).....	11
4.5 Condições Experimentais.....	14
4.6 Métodos Analíticos.....	14
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	17
5.1 Caracterização dos lotes de coleta de água residuária de fecularia de mandioca.....	17

5.2 Parâmetros de estabilidade.....	18
5.2.1 pH.....	19
5.2.2 Eficiência de remoção de DQO.....	20
5.2.3 Eficiência de remoção de carboidratos.....	21
5.3 Desempenho do reator.....	22
5.3.1 Vazão de biogás.....	22
5.3.2 Produção volumétrica de hidrogênio.....	23
5.3.3 Vazão molar de hidrogênio.....	24
5.3.4 Rendimento de hidrogênio.....	24
5.3.5 Proporção de hidrogênio no biogás.....	25
5.4 Metabólitos solúveis.....	27
6 CONCLUSÕES.....	37
7 REFERÊNCIAS.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Calha de lavagem das raízes	9
Figura 2 a) ARFM no tanque de 300 L; b) ARFM envasada e acondicionada em freezer....	10
Figura 3 Esquema do aparato experimental.....	12
Figura 4 Fotografia do aparato experimental.....	13
Figura 5 Detalhe da parede interna do tubo com ranhuras.....	13
Figura 6 Variação do pH de saída do reator para as condições C1 a C4.....	19
Figura 7 Variação dos valores de ER_{DQO} para as condições C1 a C4.....	20
Figura 8 Variação dos valores de EC_{CT} para as condições C1 a C4.....	21
Figura 9 Variação dos valores de VBG para as condições C1 a C4.....	22
Figura 10 Variação dos valores de PVH para as condições C1 a C4.....	23
Figura 11 Valores de vazão molar de hidrogênio nas condições C1 a C4.....	24
Figura 12 Variação dos valores de HY nas condições C1 a C4.....	25
Figura 13 Teor de hidrogênio no biogás nas condições C1 a C4.....	26
Figura 14 Concentração de metabólitos no afluente na condição 1.....	27
Figura 15 Percentual de metabólitos no afluente na condição 1.....	28
Figura 16 Concentração de metabólitos no afluente na condição 2.....	28
Figura 17 Percentual de metabólitos no afluente na condição 2.....	29
Figura 18 Concentração de metabólitos no afluente na condição 3.....	29
Figura 19 Percentual de metabólitos no afluente na condição 3.....	30
Figura 20 Concentração de metabólitos no afluente na condição 4.....	30
Figura 21 Percentual de metabólitos no afluente na condição 4.....	31
Figura 22 Concentração de metabólitos no efluente da condição 1.....	31

Figura 23 Percentual de metabólitos no efluente na condição 1.....	32
Figura 24 Concentração de metabólitos no efluente da condição 2.....	33
Figura 25 Percentual de metabólitos no efluente na condição 2.....	33
Figura 26 Concentração de metabólitos no efluente da condição 3.....	34
Figura 27 Percentual de metabólitos no efluente na condição 3.....	34
Figura 28 Concentração de metabólitos no efluente da condição 4.....	35
Figura 29 Percentual de metabólitos no efluente na condição 4.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Caracterização físico-química da ARFM.	Erro! Indicador não definido.	4
Tabela 2 Parâmetros utilizados na caracterização do glicerol.....		11
Tabela 3 Condições operacionais.....		14
Tabela 4 Parâmetros físico-químicos, frequência e metodologias empregadas no monitoramento do reator.....		15
Tabela 5 Indicadores utilizados na avaliação do desempenho do reator.....		16
Tabela 6 Caracterização dos lotes da ARFM utilizados na condução do experimento.....		17
Tabela 7 Parâmetros de estabilidade e seus respectivos valores.....		18
Tabela 8 Resultados dos parâmetros VBG, PVH, VMH ₂ , HY e teor de H ₂ no biogás.....		26

1 INTRODUÇÃO

Mundialmente, a produção de hidrogênio puro é cerca de 70 milhões de toneladas/ano, sendo utilizado no refino de petróleo e na produção de amônia para fertilização na agricultura. Além disso, mais 45 milhões de toneladas são produzidas por ano como parte de uma mistura de gases e utilizadas para produção de metanol e aço (Evolution Power Partners, 2022).

O hidrogênio (H_2) é um abundante elemento, podendo ser obtido por diversas fontes, fósseis ou renováveis. Entre as renováveis, tem-se a biomassa, matéria-prima da obtenção do biogás. O biogás contém o sulfeto de hidrogênio (H_2S), substância altamente tóxica, podendo ser mortal para os seres humanos. No biogás, essa concentração varia entre 20 e 20.000 ppm (mg/m^3) de hidrogênio, sendo que a substância surge dos substratos de animais, cultivos de plantas e resíduos sólidos orgânicos e esgoto. Assim, para que o hidrogênio possa ser extraído, o sulfeto precisa passar por um processo de retirada, para que a energia seja utilizada (Evolution Power Partners, 2022).

A produção biológica de hidrogênio ocorre por meio de inúmeros substratos, um deles são as águas residuárias – afluentes líquidos que, se não tratados, poluem cursos hídricos.

Dentre estes está a água residuária da indústria de fécula de mandioca. No Brasil, o estado do Paraná é vice-líder na produção desta raiz e o principal produtor de fécula de mandioca do país, com cerca de um terço do volume nacional (Agência Estadual de Notícias, 2023).

A colheita de mandioca da safra de 2022/2023 atingiu cerca de 70% dos 136 mil hectares cultivados do estado (Divisão de Conjuntura Agropecuária, 2023).

A água residuária de fecularia de mandioca (ARFM) é um afluente que vem sendo estudado por vários grupos de pesquisa no país; contudo, após ser alcançada uma certa produção de BioH₂, começou a ser estudada a codigestão deste resíduo com o glicerol.

A codigestão anaeróbia é um processo de tratamento de resíduos em que diferentes tipos de resíduo passíveis de fermentação são misturados e tratados conjuntamente (AGDAG, 2007).

A codigestão anaeróbia pode ser preferencialmente aplicada para melhorar o rendimento do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos, haja vista poder propiciar o equilíbrio de nutrientes e aumentar o quantitativo de material orgânico com maior potencial de biodegradabilidade, além de incorporar biomassa mais adaptada à bioestabilização dos resíduos (LOPES et al., 2004). Segundo Jingura e Matengaifa (2009), quando mais resíduos diferentes são tratados em conjunto, maior desempenho do processo, favorecendo o aumento na taxa de produção de biogás e melhor qualidade dos substratos produzidos.

Por tal motivo, cada vez mais pesquisadores buscam meios para minimizar a poluição

ambiental através do aproveitamento de subprodutos de processos industriais, como o glicerol, por exemplo.

O Brasil destaca-se na produção de biocombustíveis. Devido ao potencial de produção de biodiesel, aumentou-se também a oferta de glicerol no mercado brasileiro (PEITER et al., 2016). O glicerol é o principal subproduto gerado na produção de biodiesel, sendo que aproximadamente 12% do volume total de biodiesel produzido corresponde ao glicerol. De acordo com o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, de janeiro até novembro de 2022, o país produziu 5,8 milhões m³ de biodiesel (ANP, 2022).

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol, composto orgânico de função álcool com três hidroxilas, fórmula molecular C₃H₅(OH)₃. O glicerol é líquido, sem cheiro, possuindo densidade de aproximadamente 1,26 g/cm³ e elevada viscosidade (Beatriz; Araújo; Lima, 2011).

O 1,3-Propanodiol é utilizado na fabricação de cosméticos, lubrificantes e remédios, além de ser considerado um valioso intermediário químico potencialmente utilizado na fabricação de polímeros (poliésteres, poliéteres, poliuretanas, entre outros) (Menzel et al., 1997; Biebl et al., 1999).

Embora o glicerol puro tenha diversas aplicações industriais (farmacêutica, alimentícia, química, têxtil), para que o glicerol residual do biodiesel seja empregado nestes mesmos segmentos, faz-se necessária a realização do refino (purificação e tratamento), o que, inevitavelmente, encarece o valor final do processo. Com isso, procedimentos alternativos têm sido o foco de muitas pesquisas. Um dos cenários que vem ganhando espaço são os processos biotecnológicos, como a fermentação (Biebl (2001) estudaram a fermentação do glicerol por *Clostridium pasteurianum*); (Papanikolaou et al. (2000) estudaram a fermentação do glicerol por *Clostridium botyricum*); (Larsen et al. (2013) estudaram a codigestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente da indústria de amido); (Rodrigues et al. (2019) estudaram a bioconversão de glicerol bruto de óleos alimentares usados em hidrogênio por culturas subtropicais mistas e puras).

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a produção de hidrogênio em reator contínuo de tubos múltiplos, com diferentes condições de suplementação de glicerol na água residuária de fecularia de mandioca.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a produção de hidrogênio a partir de água residuária de fecularia de mandioca suplementada com glicerol do biodiesel em reator contínuo de tubos múltiplos.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito do incremento da dosagem de glicerol na produção de hidrogênio e na estabilidade do reator;
- Verificar a influência da dosagem de glicerol no perfil dos metabólitos gerados no processo;
- Analisar o desempenho do RCTM na remoção de matéria orgânica e na conversão de carboidratos na codigestão da ARFM e do glicerol.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Água residuária de fecularia de mandioca (ARFM)

A fim de que a produção biológica de hidrogênio seja economicamente possível, o emprego de substratos ricos em carboidratos, acessíveis e de baixo custo é fundamental. A região oeste do Paraná caracteriza-se pelas atividades agroindustriais, com destaque para as fecularias de mandioca. No processamento de 1 tonelada de mandioca são gerados cerca de 2,4 m³ de água residuária (Kuczman et al., 2013). Esse efluente rico em amido é um substrato promissor para os processos fermentativos, pois 1 m³ de água residuária tem potencial para gerar até 10 m³ de biogás (Thanwised et al., 2012).

A produção de biogás depende invariavelmente da carga orgânica volumétrica, pH, temperatura, entre outros fatores, assim como da concentração das substâncias presentes no efluente do processamento da mandioca, que podem variar conforme a espécie cultivada, altitude, umidade, época do ano, dentre outros fatores (Cappelletti et al., 2011). Na Tabela 1 é apresentada a composição do efluente de fecularia, conforme Andreani et al. (2015), Leite (2017), Devens (2019) e Meier et al. (2020).

Tabela 1 Caracterização físico-química da ARFM

Parâmetros	Andreani et al. (2015)	Leite (2017)	Devens (2019)	Meier et al. (2020)
pH	4,69	6,29	5,20	5,40
DQO (g L ⁻¹)	11,22	9,62	11,40	5,20
Sólidos totais (g L ⁻¹)	7,84	4,86	6,64	6,30
Sólidos voláteis (g L ⁻¹)	6,53	4,98	5,33	5,90

Fonte: Adaptado de Devens (2019).

Pode-se observar que a caracterização da ARFM pode mudar de uma região do estado para outra (solo argiloso, arenoso ou siltoso), assim como de fatores tais que as condições climáticas do ano em que foi plantada (se foi um período de mais seca ou mais chuva), o solo (mais fértil, com mais nutrientes), a forma como foi colhida (manualmente ou mecanicamente) e a espécie da cultivar (tipo da mandioca).

3.2 O glicerol

Uma alternativa bastante viável e promissora para utilização do glicerol bruto é o reaproveitamento direto deste resíduo, sem tratamento prévio, como fonte de carbono em processos fermentativos. Ao contrário da maioria dos compostos celulósicos, materiais residuais dificilmente necessitam de pré-tratamento, o que viabiliza o seu uso. Substratos como soro de leite e melaço tornam-se menos abundantes devido às amplas aplicações em processos fermentativos industriais, não necessitando de outra etapa de pré-tratamento. Outros substratos, como resíduos alimentícios em geral, necessitam de pré-tratamento (moagem) como etapa prévia ao processo fermentativo, por possuírem materiais sólidos em sua composição. Dessa forma, o glicerol tem se destacado como substrato promissor na produção biológica de hidrogênio e outros produtos de valor agregado, tais como o 1,3 propanodiol (Paranhos, 2016).

Dentre os biocombustíveis, o biodiesel é o que mais vem se destacando como substituto do óleo diesel utilizado no setor de transportes (Hosseinzadeh-Bandbafha et al., 2018). Além disso, ele vem se mostrando um dos biocombustíveis mais promissores, apresentando benefícios como biodegradabilidade, sustentabilidade e baixa emissão de poluentes e gases de efeito estufa (GEE) (Syafiuddin et al., 2020).

Implementada no Brasil em 2004, a política para adicionar o biodiesel ao diesel atualmente conta com um percentual mínimo no diesel de 13% (B13), sendo que, de acordo com o cronograma estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, o teor mínimo será estendido a cada ano (em 1%), onde atingiu o percentual de 15% em 2023 (ANP, 2021a).

A quantidade de glicerina bruta não é totalmente absorvida pelo mercado e os produtores de biodiesel precisam descartá-la. Portanto, se faz necessária a investigação de alternativas que transformem o glicerol em produtos de alto valor econômico agregado, minimizando, assim, problemas ambientais oriundos do descarte e da acumulação deste coproduto da produção do biodiesel (Peiter et al., 2016).

Pradima e Archana (2017) relataram que a glicerina bruta representa um ótimo substrato para o crescimento de microrganismos, uma matéria prima barata, renovável e capaz de gerar energia limpa, melhorando a sustentabilidade da síntese de biodiesel.

3.3 Produção biológica de hidrogênio e codigestão anaeróbia

Produção biológica de hidrogênio ou biohidrogênio é uma área que possibilita várias técnicas, como: biofotólise, fotofermentação, dark fermentation. A produção de hidrogênio no

processo de fermentação anaeróbia pode ser influenciada por algumas condições operacionais e parâmetros físico-químicos, tais como o tipo de inóculo, temperatura, pH, modo de operação do reator. Bactérias fermentativas e cianobactérias são os tipos de microrganismos envolvidos na produção de hidrogênio (Hosseini et al., 2016).

As bactérias fermentativas possuem alta velocidade de produção de hidrogênio, podendo produzir o gás constantemente. Estas crescem e se multiplicam rápido para fornecer microrganismos para o sistema de produção de H₂.

Os principais microrganismos envolvidos na fermentação anaeróbica para obtenção do H₂ são: *Clostridium sp.*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium beijerinckii*, *Citrobacter freundii*, *Enterobacter cloacae*, *Enterobacter aerogenes*, *Escherichia coli* e *Klebsiella pneumoniae*. A produção de H₂ somada à formação de ácidos acético e butírico é conhecida como rota metabólica típica de espécies de *Clostridium* no processo fermentativo (Chen et al., 2005).

A codigestão anaeróbia é a utilização combinada de dois ou mais tipos diferentes de resíduos. Esta abordagem está sendo utilizada a fim de aumentar a capacidade de tamponamento dos reatores anaeróbios e, assim, diluir compostos químicos potencialmente tóxicos. Além disso, tal estratégia pode suprir a deficiência de nutrientes requeridos pelos micro-organismos anaeróbios e, conseqüentemente, melhorar a produção de biogás a partir de resíduos orgânicos como o glicerol (Adames et al., 2021).

Trevisan (2020), operando um reator contínuo de tubos múltiplos com TDH de 2 horas, COVa de 72 g DQO L⁻¹d⁻¹ e temperatura de 25 °C, obteve na digestão anaeróbia de água residuária sintética, valores de produção volumétrica de 1593,6 mL H₂ L⁻¹ h⁻¹.

Sousa (2020), operando reatores contínuos de tubos múltiplos com TDH de 4 horas, pH 6,0 e temperatura de 25 °C, na digestão anaeróbia de água residuária de fecularia de mandioca, obteve valores de PVH de 0,18 LH₂.L⁻¹ REATOR.d⁻¹.

Devido a sua estrutura molecular, o glicerol pode ser aplicado como fonte de carbono em sistemas digestivos de fermentação visando a produção de biohidrogênio. Diversos estudos, em diferentes configurações de reatores, foram encontrados na literatura aplicando glicerol puro, entre eles:

- Paillet et al. (2019), utilizando um CSTR (do inglês “continuous stirred tank reactor”) em escala de bancada, com 12 horas de TRH (tempo de retenção hidráulica) e testando condições de micro oxidação com aplicações de peróxido de hidrogênio, obtiveram biogás com concentração de hidrogênio entre 33 e 49% e rendimento máximo de 90,6 ± 2.8 mmolH₂. mol⁻¹ glicerol consumido no experimento sem adição de peróxido de hidrogênio, chegando a 403,6 ± 94.7 mmolH₂. mol⁻¹ glicerol consumido com 0.6% (v/v) H₂O₂. A produção volumétrica chegou à média de 49,4 ± 9.0 mLH₂. L⁻¹. h⁻¹, antes de apresentar instabilidade, próximo ao décimo dia de operação.

- Chookaew et al. (2015), utilizando reatores em batelada de 60 mL, alcançaram produção acumulada máxima de hidrogênio de 64,24 mmol H₂. L⁻¹, sendo 39% a porcentagem de hidrogênio no biogás, e rendimento de 5,74 mmol H₂. g⁻¹ DQO consumida. Esses valores máximos foram alcançados com 80% de conversão do glicerol inicial.

Meier et al. (2019) avaliaram a codigestão de água residuária de fecularia de mandioca e glicerol (1 a 5%) e em reator batelada com volume útil de 1,6 mL, temperatura entre 37 e 43 °C, inoculado com lodo de suinocultura. Em concentrações menores de glicerol (1 a 3%) foram observados os maiores valores de remoção de carga orgânica; contudo, a adição de glicerol proporcionou produção de elevados volumes de hidrogênio (1102,6 mL). A produção de hidrogênio nos tratamentos controle sem adição de glicerol variou de 215,1 a 243,5 mL, enquanto no tratamento com adição de 3% de glicerol foram obtidos 1106,7 mL de hidrogênio. A produção de hidrogênio por volume de resíduo tratado estava entre 168,0 e 864,6 mLH₂L⁻¹_{resíduo}. A concentração ótima de glicerol nesse estudo foi de 4%, com temperatura de 38,5 °C, obtendo-se 1102,6 mL ou 861,4 mLH₂L⁻¹_{resíduo}, um crescimento superior a 400% em relação aos tratamentos sem adição de glicerol.

3.4 Reator contínuo de tubos múltiplos (RCTM)

O RCTM foi investigado pela primeira vez por Gomes et al. (2015), Gomes et al. (2016), posteriormente por Trevisan (2020) e Sousa (2020), entre outros trabalhos ainda não publicados; porém, não há estudo da configuração RCTM na produção de hidrogênio a partir da codigestão de ARFM e glicerol.

Gomes et al. (2015), em temperatura de 25 °C, realizaram três ensaios contínuos. O reator apresentou melhor desempenho quando o material suporte foi colocado na câmara de saída para aumentar a retenção de biomassa dentro do reator. Foram atingidos valores superiores a 10 g de sacarose g⁻¹ SSV d⁻¹, as taxas volumétricas de produção de hidrogênio e de produção molar de hidrogênio atingiram, respectivamente, picos de 1470 mL H₂ L⁻¹ d⁻¹ e 45 mmol H₂ d⁻¹, indicando que o RCTM foi uma configuração adequada para a produção de biohidrogênio.

Gomes et al. (2016), em temperatura de 25 °C, com TDH de 4 horas e COV de 24 g L⁻¹ d⁻¹ conduziram experimentos contínuos usando CFWW cru e tratado termicamente, com e sem suplementação de nutriente. Embora a conversão de carboidratos tenha excedido 90%, a produção de hidrogênio foi observada independentemente das condições de alimentação.

Trevisan (2020), sob condições de 25 °C, com TDH de 2 e 4 horas, realizou 8 ensaios, com quatro condições de COVa = 24 g DQO L⁻¹ d⁻¹: E1 e E5; COVa: 48 g DQO L⁻¹d⁻¹: E2 e

E6; COVa = 72 g DQO L⁻¹d⁻¹: E3 e E7 e COVa = 96 g DQO L⁻¹d⁻¹: E4 e E8. O melhor desempenho foi alcançado no ensaio E2 (1593,6 mL H₂ L⁻¹ h⁻¹ ; 0,5 mol H₂ mol⁻¹sac; 1,80 mmol H₂ h⁻¹). O RCTM mostrou-se promitente para a produção contínua de hidrogênio e dispensou a utilização de estratégias adicionais de descarte de biomassa.

Sousa (2020), com temperatura constante de 25 °C, TDH de 2h e pH inicial ajustado para 6,0 testou duas configurações construtivas (12 e 16 tubos), totalizando 3 ensaios: R1 (12 tubos – auto fermentação); R2 (12 tubos – lodo anaeróbio); e R3 (16 tubos – lodo anaeróbio). O R1 não obteve produção. O R2 apresentou PVH média de 0,14 e máxima de 0,56 LH₂.L⁻¹ REATOR.d⁻¹ e rendimento médio de 0,12 e máximo de 0,55 molH₂.mol⁻¹ CARB. O R3 apresentou PVH média de 0,07 e máxima de 0,18 LH₂.L⁻¹ REATOR.d⁻¹ e o rendimento médio foi 0,03 com valor máximo de 0,11 molH₂.mol⁻¹ CARB. A composição de 16 tubos não teve distribuição eficaz do fluxo de alimentação.

Analisando o histórico de trabalhos com o RCTM, observa-se que a sua configuração possibilita a produção de hidrogênio, por longos ou curtos períodos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Água residuária de fecularia de mandioca (ARFM)

O experimento foi conduzido no Laboratório de Reatores Biológicos (LAREB), as análises de monitoramento foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LASAM) e Laboratório de Análises Agroambientais (LAAA), na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus Cascavel.

A água residuária do processo de extração da fécula de mandioca foi coletada em uma indústria localizada na região Oeste do Paraná. A ARFM foi coletada na calha onde a água resultante do processo de concentração da fécula é reutilizada na lavagem das raízes (Figura 1). Foram coletados quatro lotes de ARFM. O resíduo foi transportado em recipientes de aproximadamente 30 L até o LAREB e em seguida homogeneizado em um tanque de 300 L. Após a decantação dos sólidos grosseiros (solo, partes da raiz e cascas de mandioca), a ARFM foi envasada em garrafas de politereftalato de etileno (PET) e armazenada em freezer a -18 °C até seu uso (Figuras 2a e b).



Figura 1 Calha de lavagem das raízes.

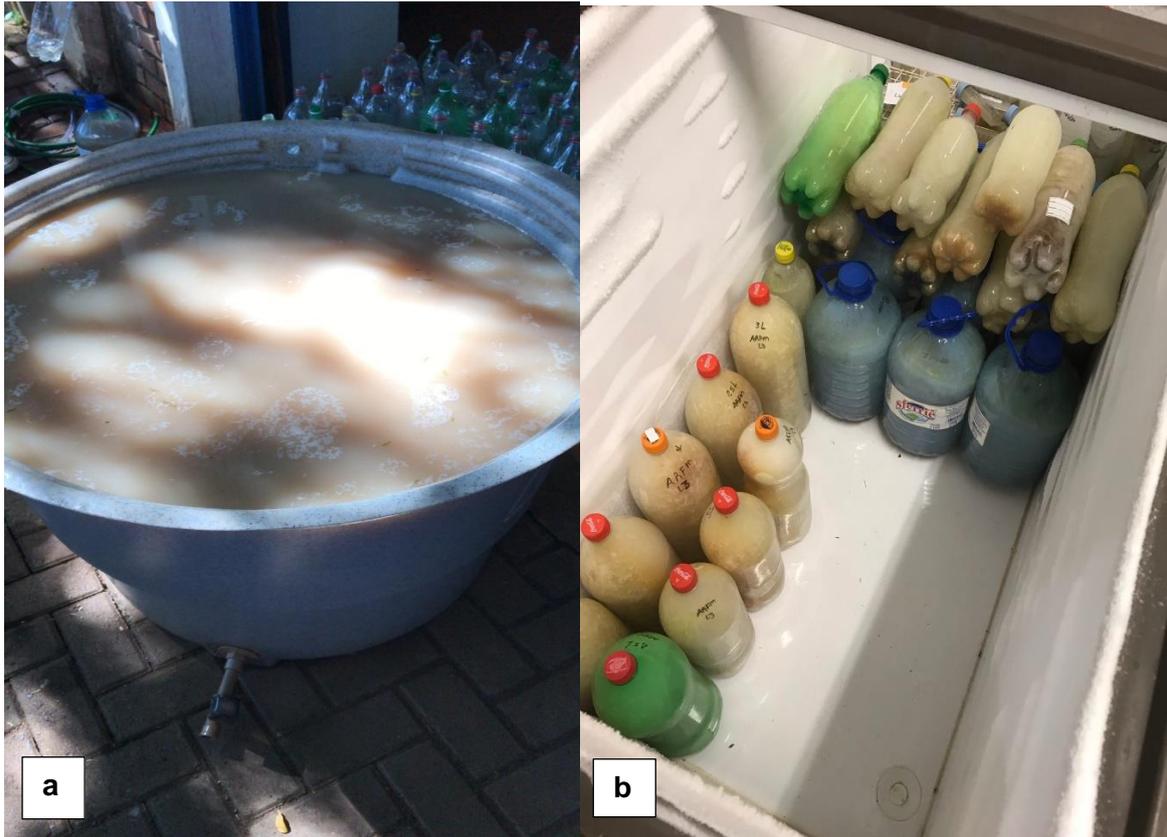


Figura 2 a) ARFM no tanque de 300 L; b) ARFM envasada e acondicionada em freezer.

A ARFM coletada foi caracterizada de acordo com os parâmetros: pH, série de sólidos, DQO e açúcares totais. Além disso, também foram analisadas as concentrações de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e fósforo total, conforme descrito no item 4.6.

4.2 Glicerol

As amostras de glicerol bruto, oriundas da produção de biodiesel a partir de óleo de soja, foram disponibilizadas pelo Centro de Desenvolvimento e Difusão Tecnológica em Energias Renováveis (CDTER), localizado na Fundação para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNDETEC). Após ser coletado e transportado ao LASAM, o glicerol foi caracterizado, armazenado e conservado em temperatura ambiente. A caracterização físico-química do glicerol bruto é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 Características do glicerol

Parâmetro	Valor
pH	7,0
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	22800,0
Acidez volátil (mgHAcL ⁻¹)	1584,0
DQO (gL ⁻¹)	1245,36
ST (mgL ⁻¹)	7762,0
STF (mgL ⁻¹)	1855,0
STV (mgL ⁻¹)	5907,0
STD (mgL ⁻¹)	76,10

pH: Potencial Hidrogeniônico; DQO: Demanda Química de Oxigênio; ST: Sólidos Totais; STF: Sólidos Totais Fixos; STV: Sólidos Totais Voláteis; STD: Sólidos Totais Dissolvidos.

A mistura ARFM e glicerol, utilizada na alimentação do RCTM, foi mantida em baixas temperaturas (entre 2 e 6 °C) para facilitar a homogeneização dos resíduos, conforme testado previamente. Além disso, a conservação da ARFM em baixas temperaturas minimiza a degradação dos açúcares. A mistura foi mantida sob constante agitação, o que foi necessário pelo fato de a densidade do glicerol ser maior que a da água residuária de fecularia.

4.3 Inóculo

O lodo anaeróbio utilizado como inóculo foi proveniente de um reator UASB da ETE de Cascavel, PR. Previamente à inoculação do reator, cerca de 1 L do lodo anaeróbio foi submetido ao pré-tratamento térmico, além de eliminar possíveis competidores, o pré-tratamento também seleciona os produtores de H₂ - microrganismos formadores de esporos do Gênero *Clostridium*. No tratamento térmico, o lodo foi aquecido à temperatura de 95 °C por 15 minutos, conforme recomendações de Sreethawong et al. (2010). Após ser resfriado à temperatura ambiente, o inóculo foi diluído em água residuária sintética, à base de sacarose (10% v/v, concentração resultante aproximada de 2 g_{SVT}.L⁻¹) e recirculado no reator por 5 dias para propiciar a adesão da biomassa às paredes dos tubos.

4.4 Reator Contínuo de Tubos Múltiplos (RCTM)

O aparato experimental usado para este estudo foi composto de um reator contínuo de tubos múltiplos, reservatório de substrato de alimentação, bomba diafragma, reservatório para descarte do efluente, selo hídrico e gasômetro (Figura 3).

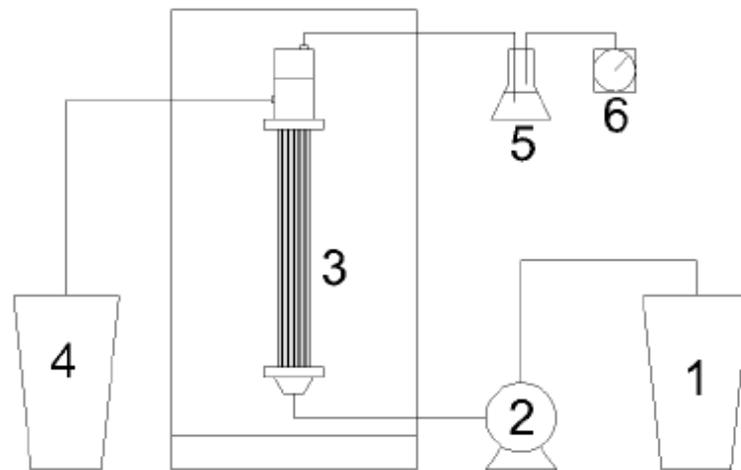


Figura 3 Esquema do aparato experimental.

Legenda: 1 - Reservatório de substrato da alimentação; 2 - Bomba diafragma; 3 - Reator; 4 - Reservatório para descarte do efluente; 5 - Selo hídrico; 6 - Gasômetro. Fonte: Adaptado de Gomes et al. (2015).

O RCTM é composto de três partes principais (Figura 4): câmara de entrada, confeccionada em Nylon; região intermediária, composta por tubos de poliamida semicristalina (PA12) de dimensão 12x1,5 mm, resultando em diâmetro interno de 9 mm, e altura de 680 mm; e câmara de saída, confeccionada em acrílico. A parede interna de todos os tubos foi adaptada com ranhuras superficiais no formato rosca sem fim (Figura 5), com o objetivo de promover melhor aderência da biomassa ao sistema (Trevisan et al., 2019). O reator possui 12 tubos e câmaras com diâmetro de 80 mm, perfazendo 1.130 mL de volume útil e área de paredes de tubo 2,511 cm².



Figura 4 Fotografia do aparato experimental.



Figura 5 Parede interna do tubo com ranhuras (medidas em cm, sem escala).

Fonte: Souza (2020).

4.5 Condições Experimentais

Ao longo do experimento foram avaliadas duas concentrações de glicerol (1,5 e 3,0% v/v) e dois valores de COV (74,6 e 39,1 g L⁻¹.d⁻¹) conforme apresentado na Tabela 3. Cada ensaio teve a duração de 30 dias. Em todas as condições experimentais o RCTM foi operado com TDH de 4 horas e temperatura de 30 °C. Considerou-se o peso do glicerol para adicioná-lo à mistura, sendo que a densidade do glicerol é de aproximadamente 1,31 g/cm³, ou seja, por ter viscosidade elevada, é mais fácil manejá-lo considerando seu peso.

Tabela 3 Condições experimentais

Condição	DQO (g/L)	ARF (%)	Glicerol (%)	COV (g L ⁻¹ .d ⁻¹)	Tempo de operação (dias)
1	13,0	98,5	1,5	74,6	30
2	12,4	97,0	3,0	74,6	30
3	6,5	98,5	1,5	39,1	30
4	6,5	97,0	3,0	39,1	30

A fim de otimizar o tempo, evitando reinocular o reator no início de cada nova condição experimental, e de evitar o excesso de biomassa nos tubos, foi realizado um choque de carga hidráulica ao início de cada operação. O procedimento consistiu em alimentar o RCTM com água e operá-lo com o dobro da vazão de trabalho (288 mL.h⁻¹), proporcionando a lavagem nos tubos (local onde a biomassa está aderida às ranhuras). O período do choque hidráulico foi de 72 horas em cada condição. Ao final deste período, observou-se a quantidade de sólidos descartada e os tubos foram checados para verificar se o excesso de biomassa havia sido removido.

4.6 Métodos Analíticos

Os parâmetros físico-químicos, bem como suas respectivas frequências de análise e metodologia empregada, estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 Parâmetros físico-químicos, frequência e metodologias empregadas no monitoramento do reator

Parâmetro	Frequência	da coleta	Referência
Alcalinidade e AVT	3 vezes / semana	Afluente e efluente	Ripley et al. (1986); Silva (1977)
Ácidos orgânicos voláteis e álcoois	2 vezes / semana	Afluente e efluente	Penteado (2012)
Composição do biogás	1-3 vezes / semana	Saída de gás	Penteado et al. (2013)
Volume de biogás	Diariamente	Saída de gás	Penteado et al. (2013)
pH	3 vezes / semana	Afluente e efluente	APHA et al. (2005)
DQOt	2-3 vezes / semana	Afluente e efluente	APHA et al. (2005)
DQOs	2-3 vezes / semana	Afluente e efluente	APHA et al. (2005)
SST e SSV	2-3 vezes / semana	Afluente e efluente	APHA et al. (2005)
SST e SSV	Início / final ensaios	Câmaras e tubos do reator	APHA et al. (2005)
ST e SVT	2-3 vezes / semana	Afluente e efluente	APHA et al. (2005)
ST e SVT	Início / final ensaios	Biomassa	APHA et al. (2005)
CTs	2-3 vezes / semana	Afluente e efluente	APHA et al. (2005)
CT	2-3 vezes / semana	Afluente e efluente	APHA et al. (2005)

pH: Potencial Hidrogeniônico; DQOt: Demanda Química de Oxigênio Total; DQOs: Demanda Química de Oxigênio Solúvel; SST: Sólidos Suspensos Totais; SSV: Sólidos Suspensos Voláteis; SVT: Sólidos Voláteis Totais; ST: Sólidos Totais; CTs: Carboidratos Totais Solúveis; CT: Carboidratos Totais.

O pH foi medido em amostras do afluente e do efluente utilizando-se um pHmetro de bancada Tec 3MP (Tecnal®). A demanda química de oxigênio em amostras brutas (DQOt) e a demanda química de oxigênio em amostras filtradas (DQOs) foram quantificadas de acordo com o Standard Methods for the Examination the Water and Wastewater (APHA, 2005). As alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT) e acidez volátil total (AVT) foram determinadas de acordo com a metodologia de Ripley et al. (1986).

A concentração de carboidratos totais (CT) e carboidratos totais solúveis (CTs) foram determinadas pelo método fenol-sulfúrico, proposto por Dubois et al. (1956). Para a determinação dos parâmetros solúveis (DQO, CT), bem como dos sólidos suspensos, as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro de 1,22 µm.

Os metabólitos intermediários (ácidos láctico, acético, propiônico, butírico, valérico, isovalérico e capróico) foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em sistema Shimadzu® equipado com Coluna Aminex® HPX-87H (300 mm x 7,8 mm Bio-Rad), Forno CTO-20A à temperatura de 64 °C, controlador CBM-20A, detector UV com arranjo de diodos SPD-20A em comprimento de onda de 208 nm e Bomba LC-20AT. A fase móvel foi composta por água ultrapura Milli-Q (Millipore®) acidificada com 0,005M de H₂SO₄ em fluxo de 0,5 mLmin⁻¹ e volume de injeção de 20µL (Lazaro et al.,2012; Penteado et al., 2013). As

amostras foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose (0,2 μm) e acidificadas com solução H_2SO_4 (2 M).

A produção diária de biogás foi medida em frasco Mariotte de 3 L, preenchido com água (Buitrón; Carvajal, 2010), acoplado à saída de biogás.

A composição do biogás foi determinada por cromatografia gasosa em sistema Shimadzu® 2010 equipado com coluna capilar Carboxen® 1010 plot (30 m x 0,53 mm x 30 μm) e detector de condutividade térmica (TCD). O Argônio foi utilizado como gás de arraste (8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas a 200 e 230 $^\circ\text{C}$, respectivamente. O forno foi programado para aquecer entre 130 e 135 $^\circ\text{C}$ com taxa de 46 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com tempo de corrida aproximado de seis minutos (Penteado et al., 2013).

Os indicadores de desempenho foram calculados a partir dos parâmetros monitorados e estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 Indicadores utilizados na avaliação do desempenho do reator

Variável-resposta	Unidade
Conversão de carboidrato (EC_{CT})	%
Remoção de DQO (ER_{DQO})	%
Proporção de hidrogênio (H_2 biogás)	%
Vazão de biogás (VBG)	$\text{mL}\cdot\text{d}^{-1}$
Produção volumétrica de hidrogênio (PVH_2)	$\text{mL H}_2\cdot\text{L}^{-1}\text{d}^{-1}$
Vazão molar de hidrogênio (VMH_2)	$\text{mmol H}_2\cdot\text{d}^{-1}$
Rendimento de hidrogênio (YH_2)	$\text{mmol H}_2\cdot\text{mol}^{-1}_{\text{sacarose}}$

Fonte: Adaptado de Souza (2020).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O RCTM foi operado com COV de 74,6 (condições 1 e 2) e 39,1 gDQO L⁻¹.d⁻¹ (condições 3 e 4). A dosagem de glicerol foi de 1,5% (v/v, condições 1 e 3) e de 3,0% (v/v condições 2 e 4). O TDH aplicado foi de 4 horas para todas as condições testadas. Sendo assim, foi avaliado o comportamento do RCTM mediante a variação da dosagem de glicerol e da COV. O período de operação de cada condição foi de no mínimo de 30 dias, totalizando 120 dias.

5.1 Caracterização dos lotes de água residuária de fecularia de mandioca

O resultado da caracterização físico-química realizada nos quatro lotes de água residuária, coletados na fecularia de mandioca, está contemplado na Tabela 6. Pode-se notar, entre os lotes, grande discrepância em alguns parâmetros, como carboidratos, DQO, sólidos totais e nitrogênio. Isso ocorre por diferenças na composição da água residuária de fecularia e pode ser justificado pelas características da mandioca utilizada no processo, como época da colheita, variedade da planta, idade da raiz e período de armazenagem (Campos et al., 2006).

Os valores de pH dos quatro lotes variaram entre 3,93 e 5,94. Para os carboidratos totais, o lote 1 apresentou o maior valor (8645,18 mg.L⁻¹), seguido pelo lote 2 (7078,62 mg.L⁻¹), lote 4 (6801,97 mg.L⁻¹) e lote 3 (5978,01 mg.L⁻¹), que teve a menor concentração. Para os valores de DQO, o lote 2 apresentou o maior valor (15696,96 mg.L⁻¹), seguido pelos lote 2 (13469,75 mg.L⁻¹), lote 3 (9487,20 mg.L⁻¹) e lote 4 (7580,31 mg.L⁻¹) com o menor valor.

Andreani et al. (2019) obtiveram valores de DQO da ordem de 7.000 até cerca de 15.000 mg.L⁻¹ nos lotes de ARFM coletados em fecularia da região oeste do Paraná, sendo a média dos valores na faixa de 11.000 mg.L⁻¹, semelhantes aos lotes caracterizados neste trabalho. O valor de pH dos lotes foi ácido, com média de 4,9, também semelhante aos valores do referido autor.

Tabela 6 Caracterização dos lotes da ARFM utilizados na condução do experimento

Parâmetros analisados	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4
pH	5,94	5,40	4,68	3,93
ST (mg.L ⁻¹)	13455,12	10708,75	9991,03	8656,16
STF (mg.L ⁻¹)	4221,03	1245,01	1145,35	1106,44
STV (mg.L ⁻¹)	5368,63	3220,22	1578,85	1365,66

SST (mg.L ⁻¹)	1506,56	1147,50	1130,32	1065,45
SSF (mg.L ⁻¹)	54,54	46,25	65,11	60,01
SSV (mg.L ⁻¹)	1305,29	1101,25	1096,33	1058,85
Relação	90,42	95,97	93,14	91,70
SSV/SST				
Relação	12,92	10,72	9,75	7,68
SST/ST				
DQO (mg.L ⁻¹)	13469,75	15696,96	9487,20	7580,31
CT (mg.L ⁻¹)	8645,18	7078,62	5978,01	6801,97
NTK (mg.L ⁻¹)	603,32	500,36	427,87	297,52
P (mg.L ⁻¹)	26,78	22,78	17,45	19,05

Legenda: pH (potencial hidrogeniônico); ST (sólidos totais); STF (sólidos totais fixos); STV (sólidos totais voláteis); SST (sólidos suspensos totais); SSF (sólidos suspensos fixos); SSV (sólidos suspensos voláteis); DQO (demanda química de oxigênio); CT (carboidratos totais); NTK (nitrogênio total Kjeldahl); P (fósforo).

5.2 Parâmetros de estabilidade

Na Tabela 7 estão apresentados os parâmetros pH efluente, eficiência de remoção de matéria orgânica (ER_{DQO}), eficiência de conversão de carboidratos (EC_{CT}) e concentração de sólidos suspensos voláteis do efluente (SSV_e) e seus respectivos valores médios, máximos e desvio padrão.

Tabela 7 Parâmetros de estabilidade e seus respectivos valores

Variável resposta	C1	C2	C3	C4
pH efluente	4,69 ± 0,57 5,71 (10)	4,76 ± 0,11 4,94 (15)	5,70 ± 1,24 7,43 (14)	4,86 ± 0,25 5,20 (15)
ER _{DQO} (%)	23,02 ± 13,17 52,54 (19)	21,60 ± 13,90 44,20 (14)	36,62 ± 14,11 48,43 (15)	25,26 ± 19,53 67,63 (19)
EC _{CT} (%)	74,21 ± 13,40 96,87 (19)	95,98 ± 3,56 100,00 (16)	87,11 ± 8,84 97,68 (14)	67,49 ± 3,13 73,58 (19)
SSV _e (g L ⁻¹)	494,40 1060,00 (13)	309,85 486,88 (9)	297,75 433,33 (9)	127,97 463,33 (12)

Notas: Valores em **negrito** correspondem aos máximos observados no referido período operacional. Valores entre parênteses correspondem ao número de amostras considerado no cálculo da média.

C1 (74,6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) C2 (74,6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) C3 (39,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) C4 (39,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹).

Analisando os SSV, que podem ser relacionados com a biomassa do sistema, é possível notar uma tendência de diminuição de sólidos no efluente em cada condição. Na

última condição, os valores de SSV efluente tiveram uma decrescente brusca. Esse comportamento pode indicar retenção de biomassa no sistema.

Ao final de cada condição, fez-se o choque de carga hidráulica, descartando-se a necessidade de reinoculação, otimizando assim o tempo para iniciar a nova condição. Apesar dos choques de carga hidráulica, evidenciou-se que houve o acúmulo de biomassa, ocorrido próximo ao fim dos ensaios, porém, afetando a produção de hidrogênio de forma negativa, pois pode estar relacionado à mudança de rota, produzindo o composto 1,3 propanodiol.

Os principais micro-organismos normalmente utilizados para produção de 1,3-PDO são *Klebsiellapneumoniae*, *Citrobacterfreundii*, *Clostridium pasteurianum* e *Clostridium butyricum* (Saxena et al., 2009). O principal substrato que é utilizado nesta rota biotecnológica de produção de 1,3-PDO é o glicerol. Durante o processo, o glicerol é desidratado para 3-hidroxi propionaldeído (3-HPA) pelo glicerol desidratase. O produto da reação de desidratação, 3-HPA, é reduzido a 1,3-PDO através da ação de uma oxidoreductase dependente de NADH.H⁺ (Papanikolaou et al., 2000).

5.2.1 pH

O controle do pH é crucial para a produção de hidrogênio, pois a acidez e a alcalinidade selecionam quais bactérias vão se ambientalizar no meio. A faixa ideal para as bactérias acidogênicas é entre 5 e 6. Os valores de pH efluente das condições 1, 2, 3 e 4 são apresentados na Figura 6.

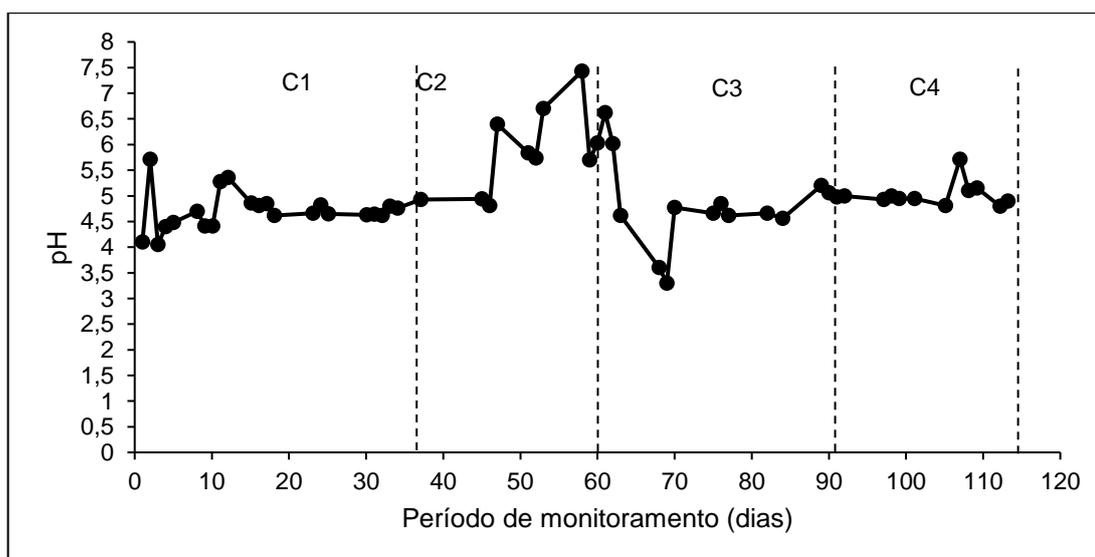


Figura 6 pH efluente para as condições C1 a C4

Na condição 1, a média de pH efluente foi de 4,69, na condição 2 foi de 4,76, na condição 3 de 5,67, na condição 4 de 4,93. O pH efluente apresentou várias oscilações no

período operacional de cada condição, bem como grande diferença na média da condição 3, que foi a condição que apresentou a maior PVH_2 ($808,49 \text{ mLH}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$). As condições 2 e 4, nas quais apresentaram-se a segunda e a terceira maiores médias de pH, apresentaram os menores valores de PVH_2 , próximos à nulidade. Essas condições foram de dosagem de 3,0% de glicerol, com COVs distintas. Na condição 1, em que o pH médio foi menor (4,69), houve na metade da condição um pico de produção de hidrogênio, isso pode ter ocorrido nesta condição pois foi a única em que houve a inoculação, tendo assim o período latente de atividade das bactérias dentro do reator. Sendo assim, valores próximos ao pH 6 apresentaram maior produção de hidrogênio.

Lucas (2015), utilizando ARFM, em reator anaeróbio de leito fixo, também verificou variações no pH efluente do reator durante seus ensaios, os valores encontrados foram ligeiramente mais ácidos, majoritariamente na faixa entre 4,5 e 5,5 e PVH_2 de $550 \text{ mLH}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

5.2.2 Eficiência de remoção de matéria orgânica

Na Figura 7 são apresentados os resultados de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO, nas condições avaliadas no RCTM.

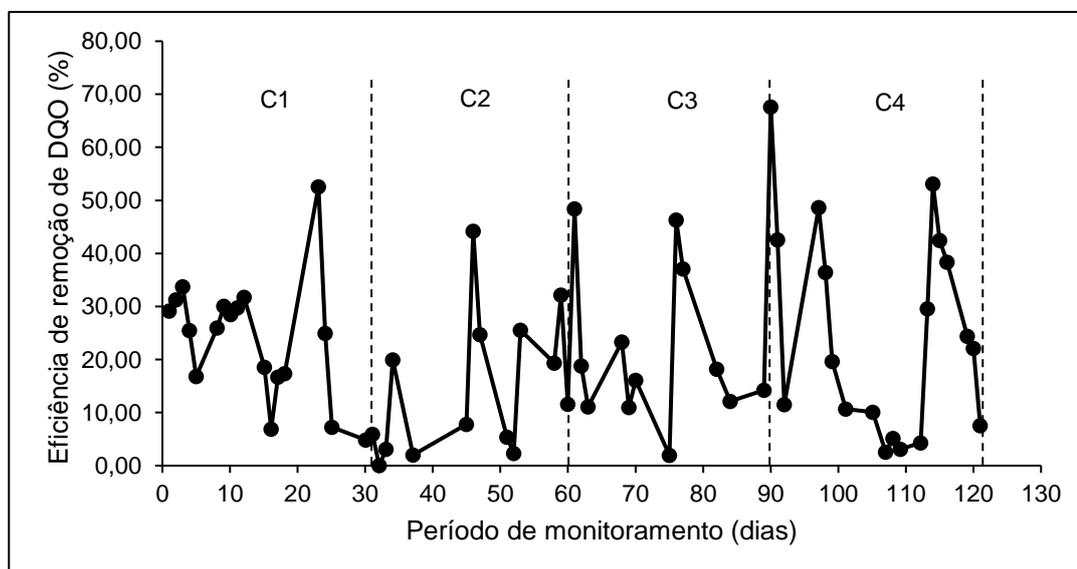


Figura 7 Variação dos valores de eficiência de remoção de matéria orgânica para as condições C1 a C4.

A maior eficiência de remoção de matéria orgânica ocorreu no final da condição 3, com valor de 67%. Na condição 3 a dosagem foi de 1,5% com COV de $39,1 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Observa-

se assim que, na condição com menor dosagem de glicerol e menor COV, a remoção de matéria orgânica foi maior.

O valor máximo alcançado é superior aos verificados por Meier et al. (2020), que obtiveram remoções de 56%, adicionando 2,5% de glicerol às águas residuárias da mandioca em reatores batelada, para produção de hidrogênio. Isso indica que em dosagens maiores de glicerol a eficiência de remoção de matéria orgânica é menor.

Tratando-se de valores médios, o menor valor foi na condição 2 (14,03%) e o maior foi na condição 4 (25,26%). A condição 3 teve média de 21,60% e a condição 1, 23,02%.

Isso indica que em COVs maiores a eficiência de remoção de matéria orgânica é menor e em COVs menores eficiência de remoção de matéria orgânica é maior. Trevisan (2020) obteve resultados semelhantes, em que o aumento da COVa (carga orgânica volumétrica aplicada) ocasionou a diminuição da eficiência de remoção de matéria orgânica.

5.2.3 Eficiência de conversão de carboidratos

A Figura 8 apresenta os valores de eficiência de conversão de carboidratos, é notável que nas três primeiras condições do experimento, condição 1 (1,5% com COV de 74,6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹), condição 2 (3,0% com COV de 74,6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) e condição 3 (1,5% com COV de 39,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹), as máximas de conversões de carboidratos foram altas, variando de 96 a 100%.

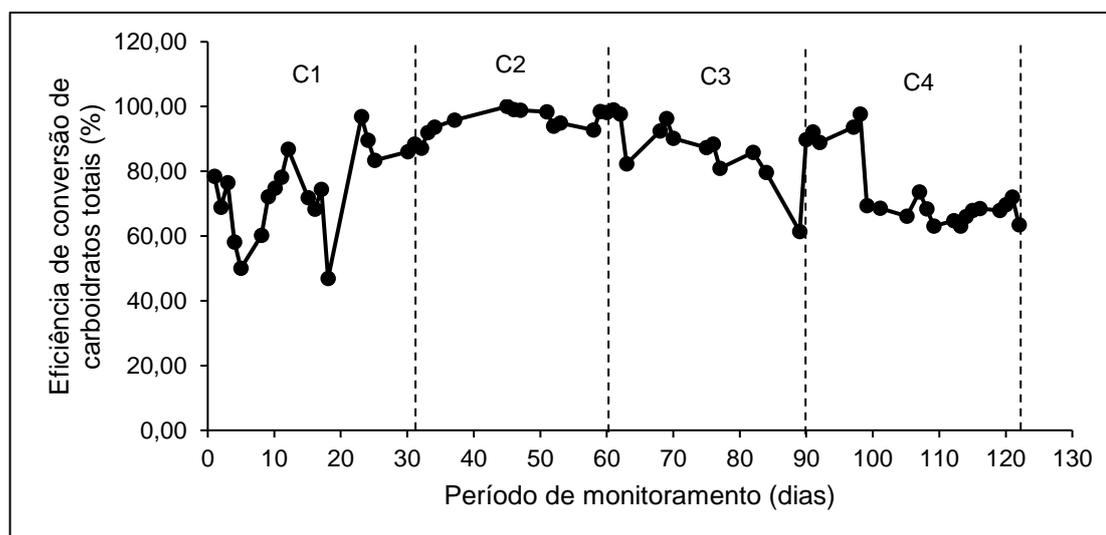


Figura 8 Variação dos valores de eficiência de conversão de carboidratos totais para as condições C1 a C4.

Na condição 4, houve a menor eficiência média de conversão de carboidratos, em que a COV foi de 39,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, e a maior eficiência média de conversão foi na condição 2,

com COV de $74,6 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Este comportamento mostra que em COVs menores a conversão média de carboidratos foi menor; consequentemente, em COVs maiores a conversão média de carboidratos foi maior.

Meier et al. (2020), conduzindo reator anaeróbio batelada, para produção de hidrogênio, com a adição de 1% de glicerol, obteve conversão de carboidratos entre 91 e 94%.

5.3 Desempenho do reator

5.3.1 Vazão de biogás (VBG)

Na Figura 9 apresentam-se os resultados de vazão de biogás, onde observa-se que na primeira condição houve o aumento da vazão de biogás a partir do quinto dia de monitoramento, o que é esperado, visto que ainda está ocorrendo o período de aclimação das bactérias ao meio.

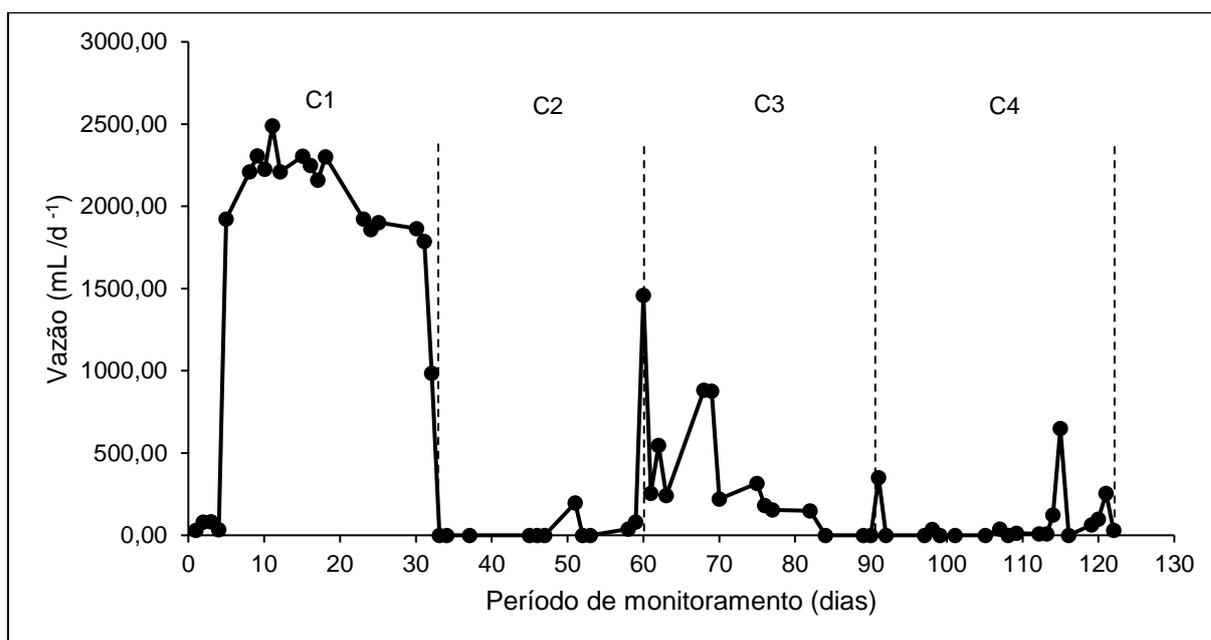


Figura 9 Variação dos valores de VBG para as condições C1 a C4.

No final da condição 1 ocorreu a maior vazão de biogás, $2489,19 \text{ mL d}^{-1}$. A vazão média de biogás nesta condição foi de $1264,54 \text{ mL d}^{-1}$, condição que obteve o pico de produção de biogás no experimento, com quase 40% de hidrogênio.

Na condição 2 houve a menor produção, chegando à nulidade, com valor médio de $23,48 \text{ mL d}^{-1}$. Nesta condição houve a menor eficiência de remoção de DQO.

Nas condições 3 e 4, as médias foram de 506,08 e 89 mL d⁻¹, respectivamente. Estas condições foram de COV 39,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹.

Sousa (2020), operando RCTM com água residuária de fecularia de mandioca, obteve vazão relativamente estável de biogás na faixa de 500 mL d⁻¹, com mais de 70% de hidrogênio.

5.3.2 Produção volumétrica de hidrogênio (PVH₂)

Na Figura 10 apresentam-se os resultados de PVH₂. A maior produção foi verificada no início da condição 3, atingindo a máxima de 808,49 mLH₂.L⁻¹.d⁻¹, porém com média menor (109,46 mLH₂.L⁻¹.d⁻¹) que na condição 1 (161,33 mLH₂.L⁻¹.d⁻¹), que teve como máxima 633,72 mLH₂.L⁻¹.d⁻¹.

A condição 1 foi a que se manteve menos instável, tendo produção de hidrogênio por um período maior (nos últimos 15 dias). Esta frequência na produção coincide com o menor valor de pH de todas as condições (4,69). Trevisan (2019) obteve valores altos de PVH₂ (4488 mLH₂.L⁻¹.d⁻¹), em condições com valores baixos de pH (3,8).

Nas condições 2 e 4 não foi verificada a produção de hidrogênio, em ambas a dosagens de glicerol foi de 3,0%. Estas condições tiveram pH abaixo de 5, o que não é a faixa ideal para produção de hidrogênio.

Sousa (2020) em seu estudo com ARFM (sem adição de glicerol), obteve produções volumétricas na faixa entre 300 e 500 mLH₂.L⁻¹ REATOR.d⁻¹, com pH 6. Isso reforça que a adição de glicerol no presente estudo, aumentou a produção de hidrogênio e que pH abaixo de 5 não é o ideal para produção de hidrogênio.

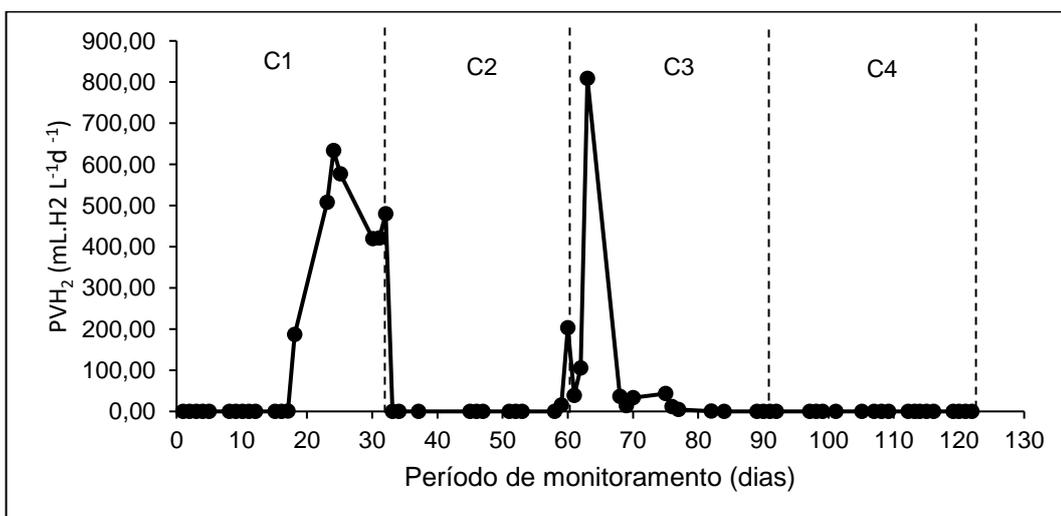


Figura 10 Variação dos valores de PVH₂ para as condições C1 a C4.

5.3.3 Vazão molar de hidrogênio (VMH₂)

Na Figura 11 são apresentados os resultados de VMH₂. A máxima vazão molar de hidrogênio ocorreu no sexto dia da condição 1, com 37,11 mmol H₂ d⁻¹, tendo uma queda após isso e chegando à nulidade até o final da condição 2.

Sousa (2020) em condições operacionais diferentes das aplicadas neste estudo, como TDH e COV, obteve vazão molar de hidrogênio de 1,3 molH₂.mol⁻¹ CARB.

As condições 2 e 4 tiveram vazão molar de hidrogênio nulas, o que pode ser relacionado ao comportamento da PVH₂, que também apresentaram-se nulas.

No início da condição 3 foi obtida a máxima VMH₂ de 8,36 mmol H₂ d⁻¹, assemelhando-se também ao comportamento da PVH₂.

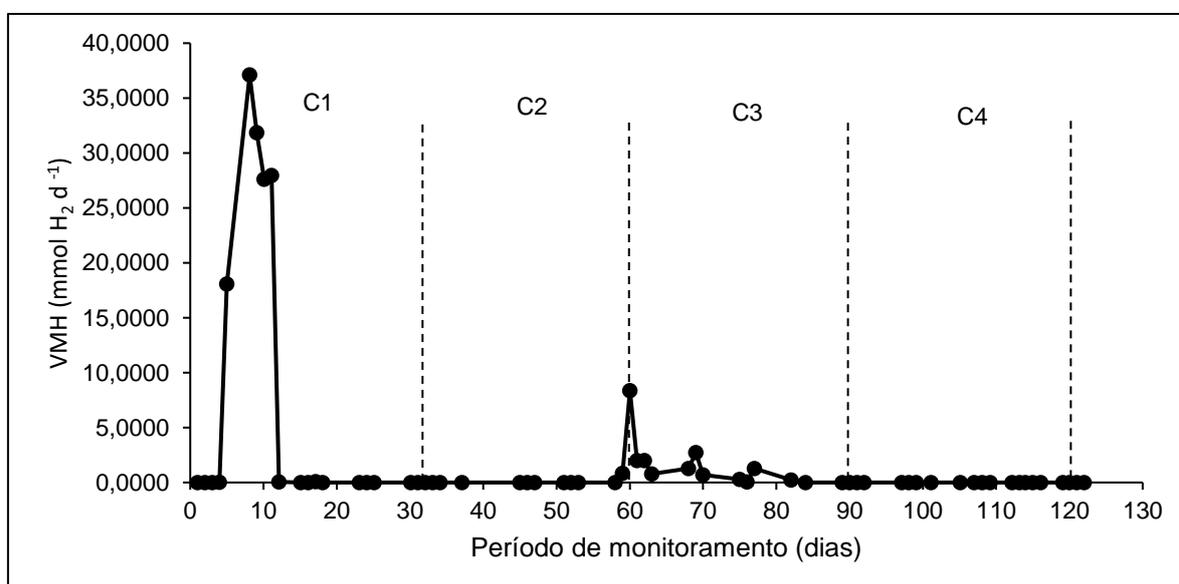


Figura 11 Valores de vazão molar de hidrogênio nas condições C1 a C4.

5.3.4 Rendimento de hidrogênio (HY)

Na Figura 12 são apresentados os resultados de HY, sendo que o maior ocorreu nos primeiros dias da condição 1, alcançando a máxima de 40,87 mmol H₂/mol⁻¹ sacarose.

O segundo maior rendimento de hidrogênio ocorreu também na condição 1, com uma máxima de 37,60 mmol H₂/mol⁻¹ sacarose.

Os maiores rendimentos de hidrogênio ocorreram na maior carga orgânica volumétrica do experimento, 74,6 g DQO L⁻¹d⁻¹ com 1,5% de glicerol.

Nota-se que na condição 3 os maiores rendimentos foram observados no período inicial. Trevisan (2020), em RCTM com água residuária sintética, encontrou o valor ótimo para COV de 48g DQO L⁻¹ d⁻¹, que resultaria em rendimento de H₂ de 0,5 mol H₂ mol⁻¹.

Nas condições 2 e 4 o rendimento de hidrogênio foi nulo, o que condiz com a VMH₂ e PVH₂.

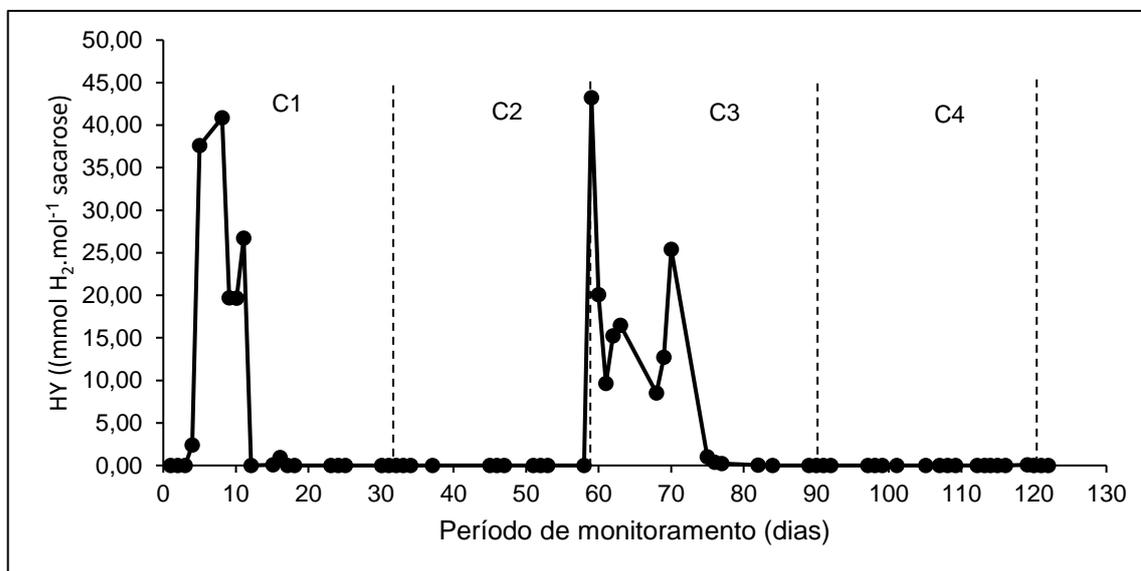


Figura 12 Variação dos valores de HY nas condições C1 a C4.

5.3.5 Teor de hidrogênio no biogás (H₂)

Na Figura 13 apresentam-se os resultados da proporção de hidrogênio no biogás, em que podem ser percebidas três máximas de proporção de hidrogênio. A maior proporção ocorreu no início da condição 1 (1,5% de glicerol), atingindo 32%.

Meier et al. (2020) atingiu a proporção de aproximadamente 50% de hidrogênio com a adição de 4,5% de glicerol na ARFM.

Na condição 2 e 4 o teor de hidrogênio foi praticamente nulo. Esses dados condizem com os dados de rendimento de hidrogênio nestas condições. Essas condições tiveram 3,0% de glicerol.

Na condição 3 o valor máximo de teor de hidrogênio foi 21%, no início da condição, decaindo após isso até o seu final. Formou-se um padrão, em que nas condições com dosagem 1,5% de glicerol o teor de hidrogênio foi maior, e nas com 3,0% foi menor, praticamente nulo.

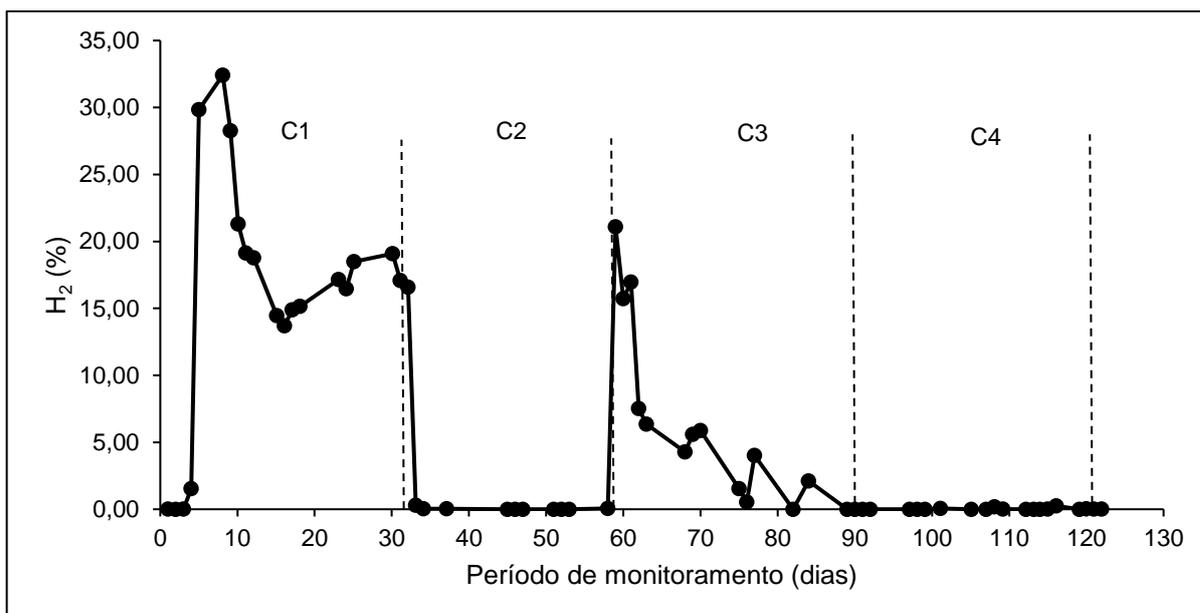


Figura 13 Teor de hidrogênio no biogás nas condições C1 a C4.

Na Tabela 8 estão apresentados os parâmetros VBG, PVH, VMH₂, HY e teor de H₂ no biogás (valores médios, máximos e desvio padrão).

Pode-se observar que nas condições 2 e 4, os valores de PVH, VMH₂, HY e proporção de H₂ foram próximos da nulidade ou nulos. Isso pode ter sido desencadeado pela mudança de rotas metabólicas, que será abordada no tópico na sequência.

Tabela 8 Resultados dos parâmetros VBG, PVH, VMH₂, HY e teor de H₂ no biogás

Variável resposta	C1	C2	C3	C4
VBG (mL d ⁻¹)	1264,54±1059,60 2489,19 (9)	23,48±62,30 197,65 (10)	506,08±437,56 1458,00 (10)	88,99±166,27 648,92 (24)
PVH (mL H ₂ L ⁻¹ d ⁻¹)	161,33±239,57 633,72 (20)	0,00±0,00 0,02 (10)	109,46±3303,48 808,49 (12)	0,00±0,00 0,20 (24)
VMH ₂ (mmol H ₂ d ⁻¹)	15,85±15,82 37,11 (9)	0,00±0,00 0,3 (10)	1,91±2,42 8,36 (10)	0,00±0,00 0,30 (24)
HY (mmol H ₂ . mol ⁻¹ sacarose)	16,33±16,50 40,87 (9)	0,00±0,00 0,00 (10)	15,27±12,55 43,23 (10)	0,00±0,00 0,06 (24)
H ₂ (biogás) (%)	14,72±14,19 32,41 (9)	0,04±0,01 0,29 (10)	8,55±6,94 21,10 (10)	0,28±0,81 4,01 (24)

Notas: Valores em **negrito** correspondem aos máximos observados no referido período operacional. Valores entre parênteses correspondem ao número de amostras considerado no cálculo da média.

C1 (74,6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) C2 (74,6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) C3 (39,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) C4 (39,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹).

5.4 Metabólitos solúveis

A produção de ácidos orgânicos voláteis é um indicador importante que deve ser seguido para entender as rotas bioquímicas e a eficiência do processo de digestão anaeróbia.

Os gráficos a seguir apresentam os valores médios da concentração de ácidos orgânicos voláteis presentes no afluente e no efluente do reator, durante o período de monitoramento, divididos de acordo com as condições avaliadas.

Na Figura 14 (condição 1) percebe-se que houve o predomínio do ácido láctico. É admissível supor que houve atividade microbiológica durante as etapas de armazenagem e descongelamento da ARFM, uma vez que a concentração de açúcares diminuiu ao longo da etapa de alimentação, provavelmente consumido pelas bactérias lácticas presentes, o que resultou na maior concentração de ácido láctico. Nota-se que ácido acético apresentou valores mais altos (máxima de 696 mg L⁻¹) do que na Figura 16 (condição 3), em que teve máxima de 60 mg L⁻¹.

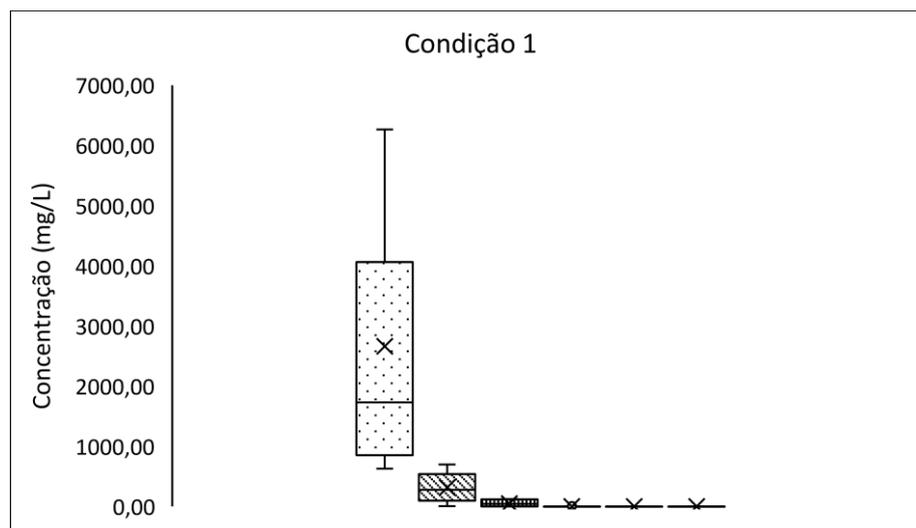


Figura 14 Concentração de metabólitos no afluente na condição 1.

Láctico
 Acético
 Propiônico
 Butírico
 Valérico
 Caprótico

Na Figura 15 (condição 1), pode-se observar a incidência dos ácidos em porcentagem durante a condição. A predominância do ácido láctico é visível durante todo o período de monitoramento, alcançando a média de 80%.

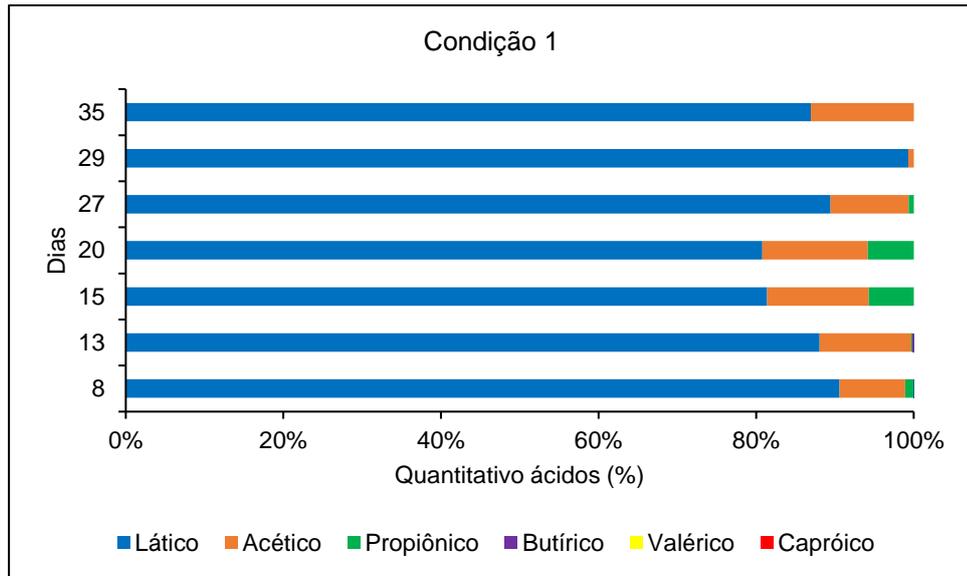


Figura 15 Percentual de metabólitos no afluente na condição 1.

Na Figura 16 (condição 2), o ácido láctico teve uma baixa; contudo, continuou com valores altos (média de 3250 mg/L). O ácido acético teve máxima de 550 mg/L, praticamente mantendo-se estável em relação à condição anterior.

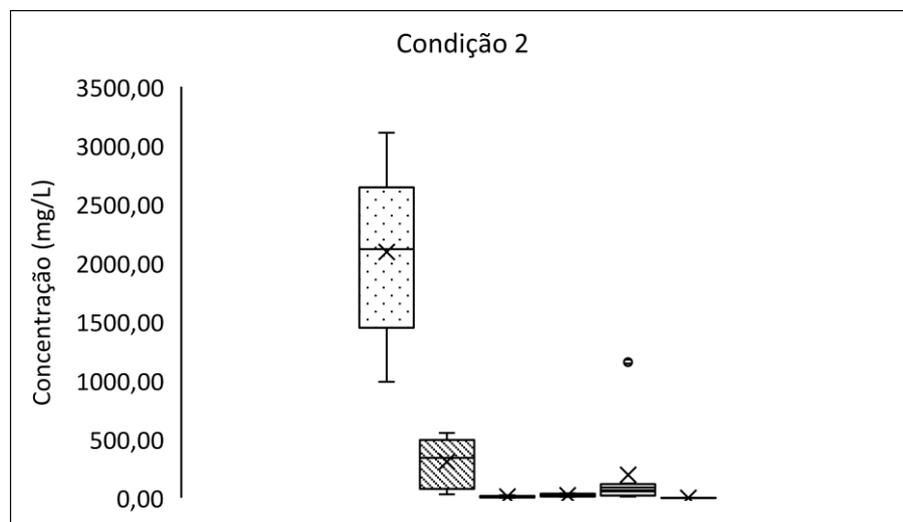


Figura 16 Concentração de metabólitos no afluente na condição 2.

□ Lático ▨ Acético ▤ Propiônico ▧ Butírico ▩ Valérico ▪ Caprótico

Na Figura 17 (condição 2), pode-se observar a predominância do ácido láctico em aproximadamente 70%, o ácido acético teve uma média de 20%.

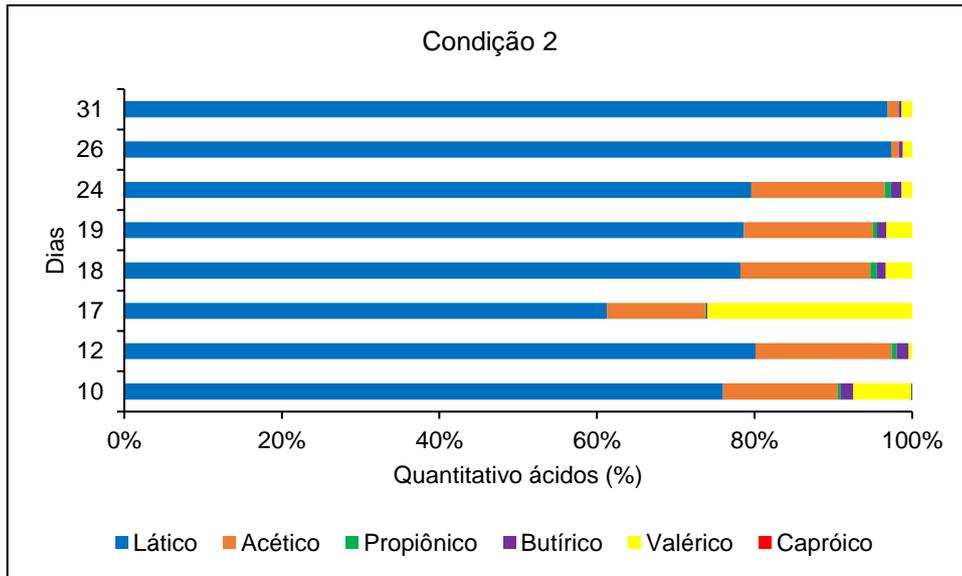


Figura 17 Percentual de metabólitos no afluente na condição 2.

Na Figura 18 (condição 3), percebe-se semelhança em relação à condição 1, em que houve o predomínio do ácido láctico, porém o ácido acético apresentou valores mais baixos, com máxima de 60 mg L⁻¹. Durante a fermentação do glicerol, as culturas que apresentam maior rendimento em 1,3-PDO são as que produzem somente ácido acético como coproduto, além de CO₂ e H₂, convertendo 64% do glicerol consumido em 1,3-PDO (Silva et al., 2014).

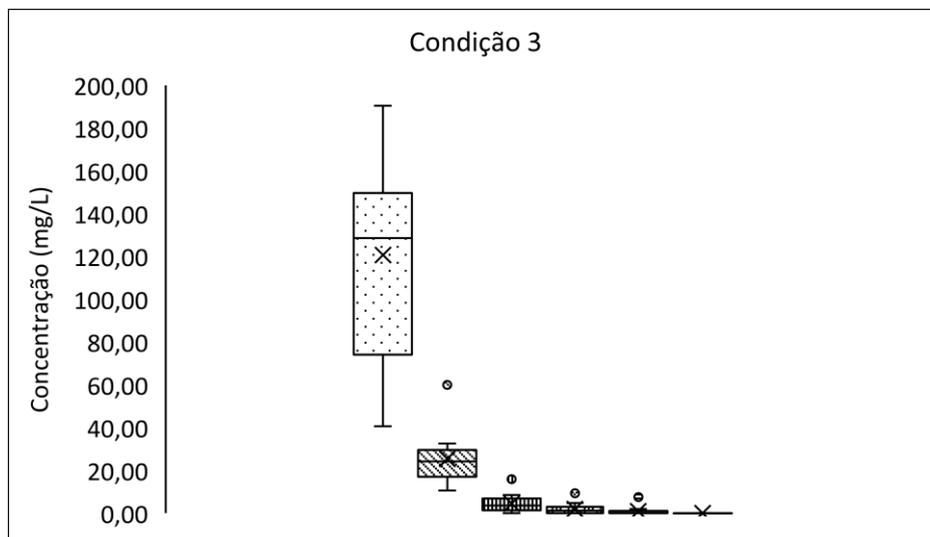


Figura 18 Concentração de metabólitos no afluente na condição 3.

□ Lático ▨ Acético ▩ Propiônico ▤ Butírico ▥ Valérico ▧ Caprótico

Na Figura 19 (condição 3) pode-se observar a continuidade na predominância do ácido láctico em aproximadamente 80%, e o ácido acético teve uma decrescente com média de 15%.

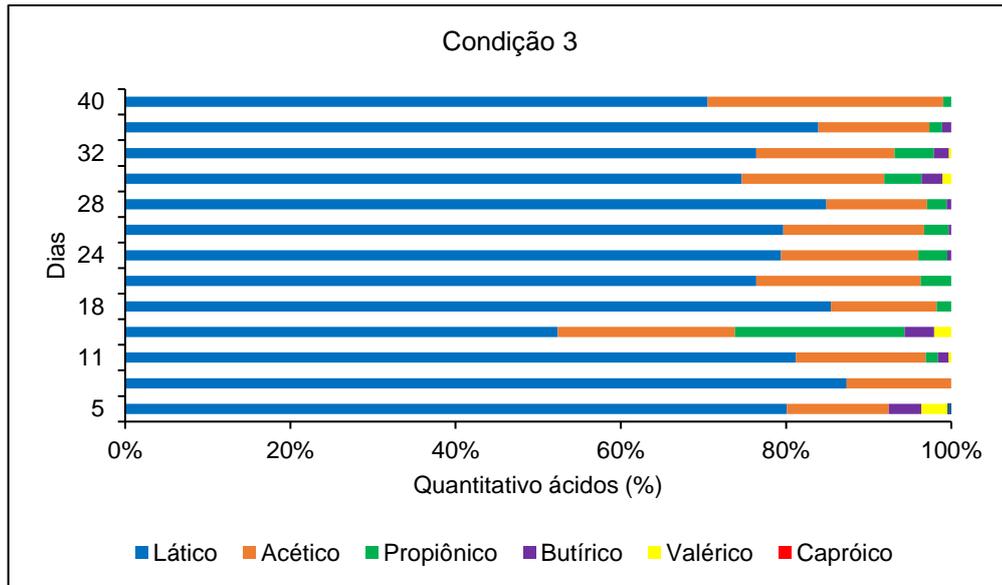


Figura 19 Percentual de metabólitos no afluente na condição 3.

Na Figura 20 (condição 4), a presença de alguns outliers mostra o aparecimento de valores discrepantes no ácido acético (1,83; 140,11 e 173,35 mg/L) e propiônico (75,23 e 89,01 mg/L).

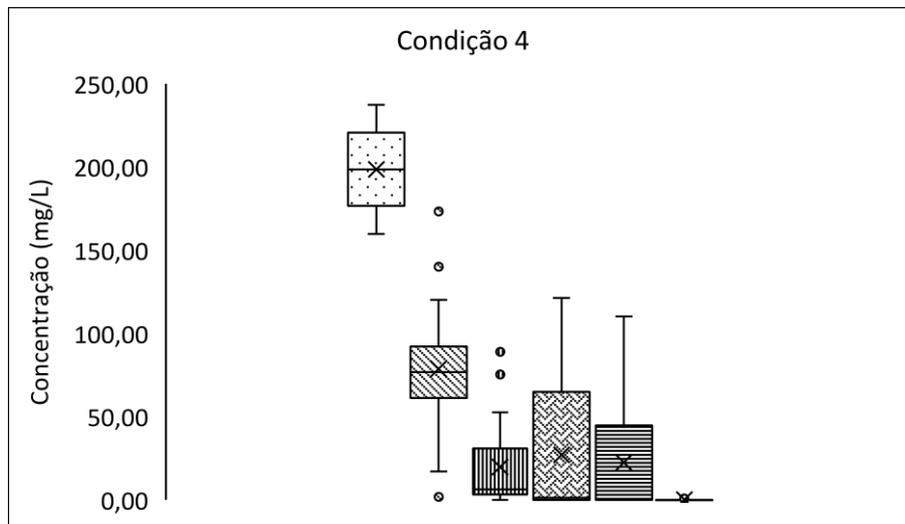


Figura 20 Concentração de metabólitos no afluente na condição 4.

□ Lático □ Acético □ Propiônico □ Butírico □ Valérico □ Caprótico

Na Figura 21 (condição 4) pode-se observar a decrescente do ácido láctico, com média aproximada de 60%, o ácido acético teve uma crescente com média de 25%. Nesta condição, houve a maior incidência de outras ácidos (propiônico (10%), butírico (15%), valérico (13%) e caprótico).

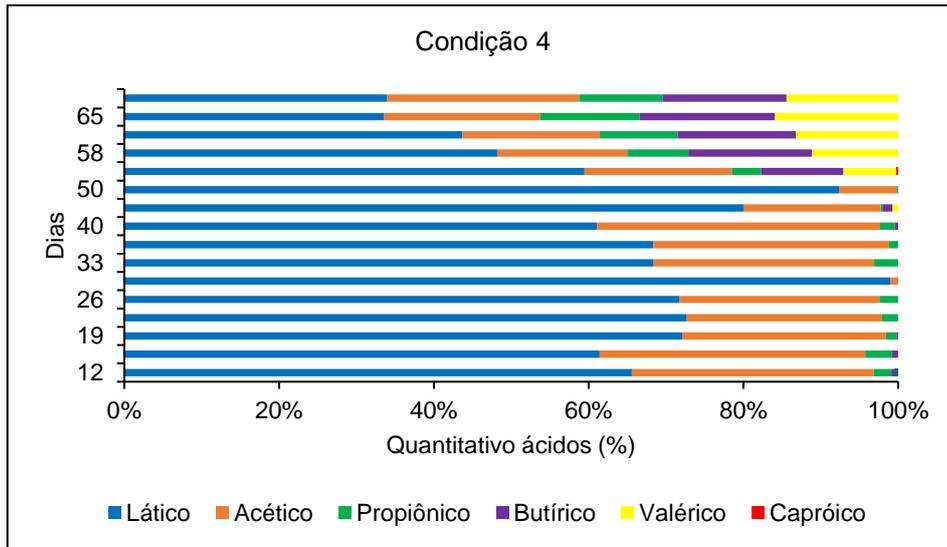


Figura 21 Percentual de metabólitos no afluente na condição 4.

Na condição 1 do efluente (Figura 22) houve a presença de vários outliers, apontando valores discrepantes nos ácidos lático, acético, propiônico, butírico, valérico, caprótico e isovalérico; isso indica que houve muita variação destes ácidos ao longo de toda a condição.

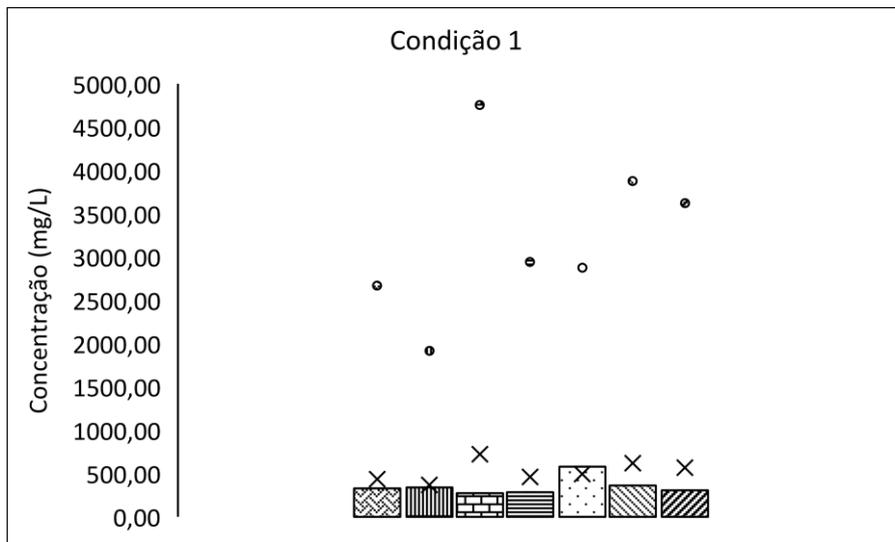


Figura 22 Concentração de metabólitos no efluente na condição 1.



Na Figura 23 (condição 1) pode-se observar a predominância do ácido lático, com média aproximada de 80%. O ácido acético teve a pequena incidência de aproximadamente 10%.

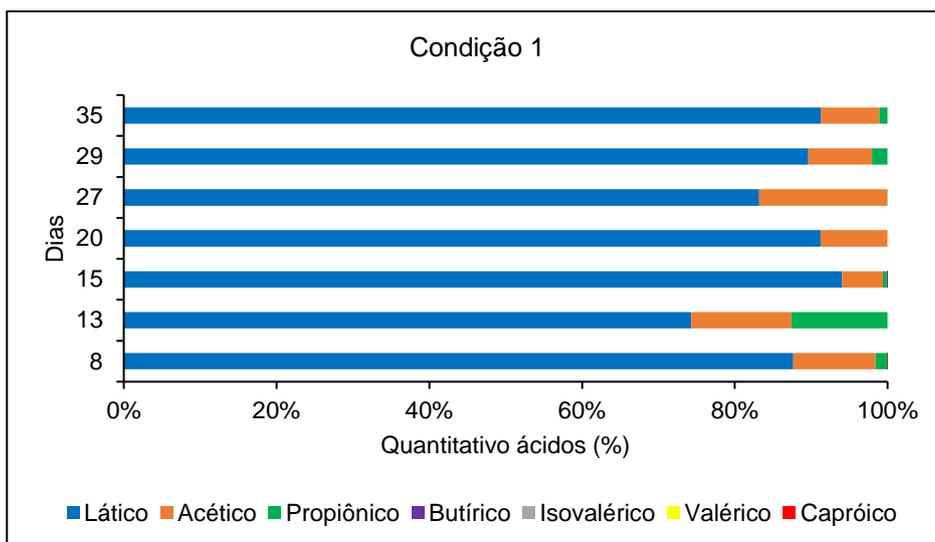


Figura 23 Percentual de metabólitos no efluente na condição 1.

Quanto às concentrações no efluente do reator, percebe-se na Figura 22 (condição 1) que o ácido láctico esteve presente em maior concentração, como também no início da condição 2 (Figura 24).

As espécies de *Clostridium* produzem principalmente 1,3-PDO e ácido butírico a partir do glicerol. *C. pasteurianum* produz relativamente grande variedade de produtos, incluindo butanol, etanol, 1,3-PDO, ácidos butírico, acético e láctico. Em cultura contínua com excesso de nutrientes, 1,3-PDO e ácido láctico são os principais produtos da fermentação (Silva et al., 2014).

O processo fermentativo do glicerol envolve duas rotas metabólicas paralelas. Na rota oxidativa, o glicerol é convertido em di-hidroxiacetona e, após fosforilado, o produto segue para a via glicolítica, onde são gerados ácido succínico, ácido propiônico, etanol, ácido cítrico e H₂. Na rota redutora, glicerol é convertido em 3-hidroxi-propanalaldeído (3-HPA) que, posteriormente, gera o composto 1,3-propanodiol (Silva et al., 2014).

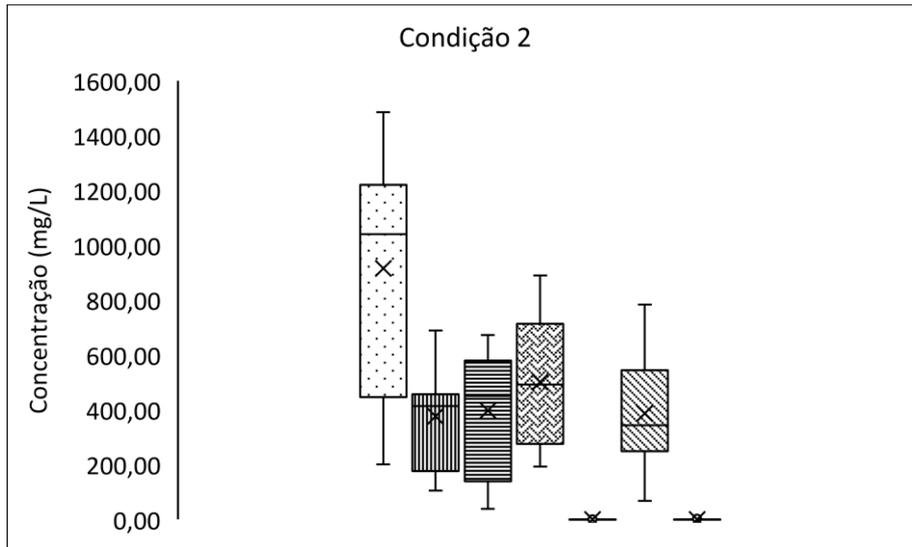


Figura 24 Concentração de metabólitos no efluente na condição 2.



Na Figura 25 (condição 2) pode-se observar a incidência de outros ácidos e a decrescente do ácido láctico, com média aproximada de 50%. O ácido butírico teve a incidência de aproximadamente 30%, valérico (25%), propiônico (20%) e acético (15%).

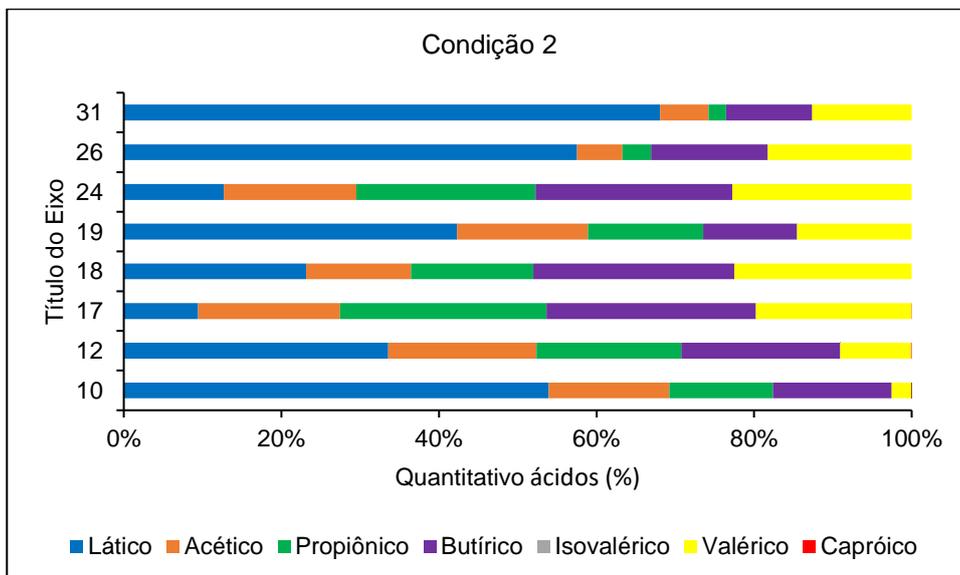


Figura 25 Percentual de metabólitos no efluente na condição 2.

Nas Figuras 26 e 28, houve a presença do ácido butírico, como foram as condições (3 e 4), que apresentaram os maiores valores de produção de hidrogênio. O ácido butírico faz parte da rota de hidrogênio.

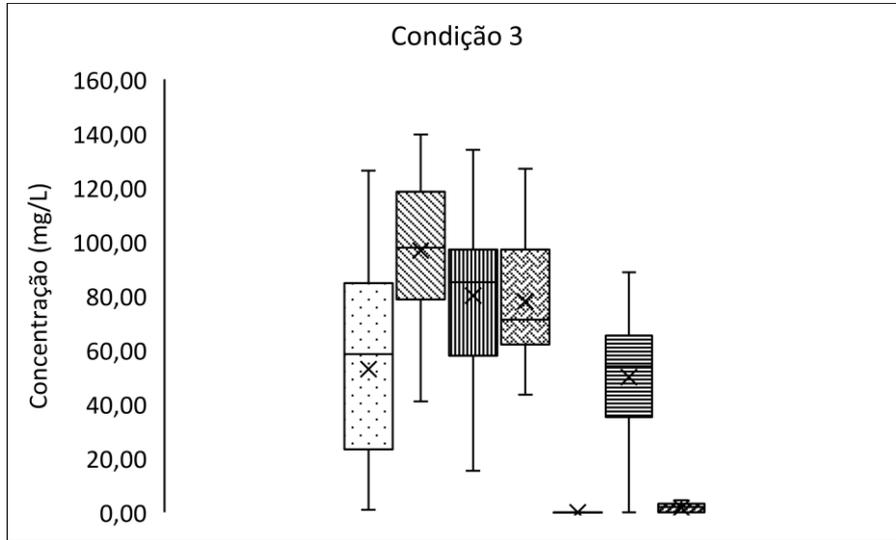


Figura 26 Concentração de metabólitos no efluente na condição 3.



Na Figura 27 (condição 3) pode-se observar a incidência de outros ácidos e a brusca decrescente do ácido láctico, com média aproximada de 20%. O ácido butírico teve a maior incidência de aproximadamente 40%, acético (25%), propiônico (20%) e valérico (15%)

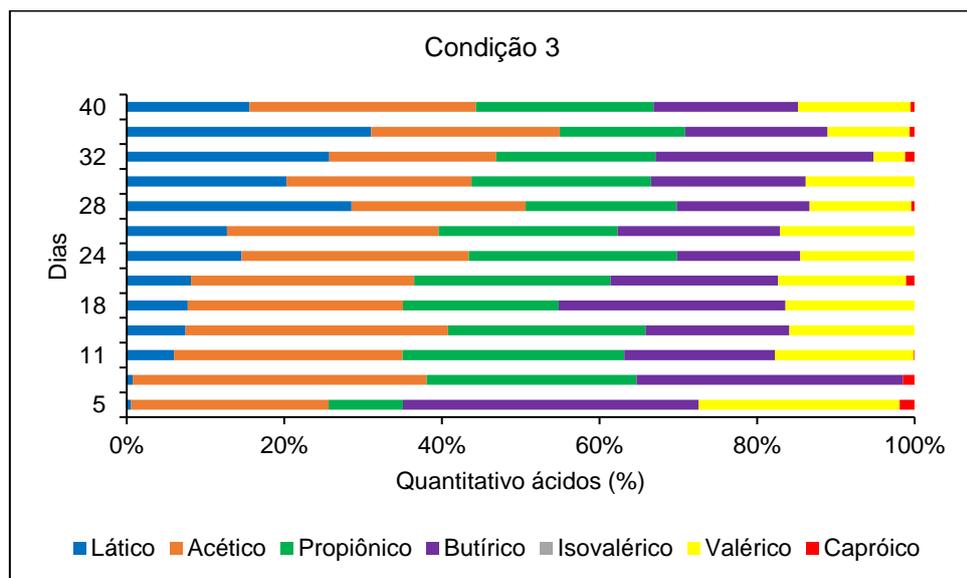


Figura 27 Percentual de metabólitos no efluente na condição 3.

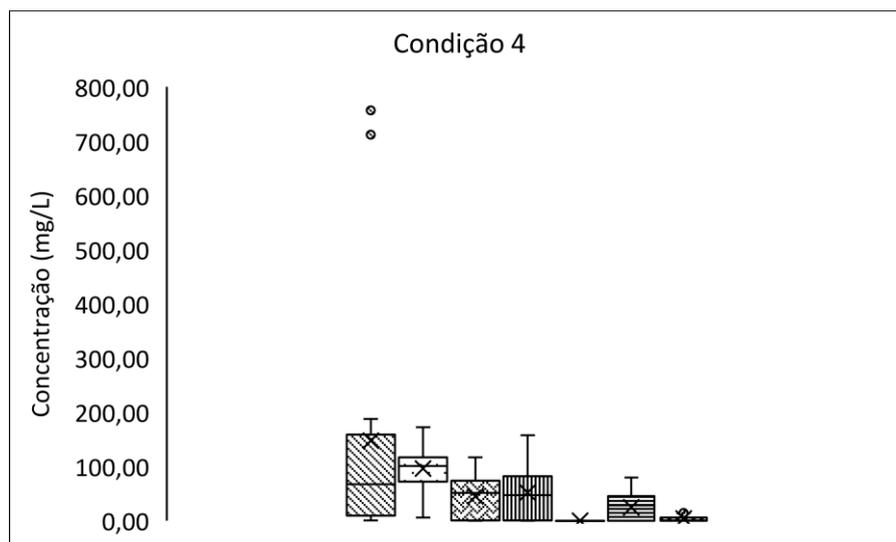


Figura 28 Concentração de metabólitos no efluente na condição 4.



Períodos de menores produções volumétricas de hidrogênio estiveram relacionados com o consumo de ácido lático e produção de ácido acético. Isso ocorreu por uma provável mudança nas rotas metabólicas dentro do reator, via rota de redução, tendo como produto final 1,3 propanodiol, ao invés de H_2 .

Durante a fermentação do glicerol, as culturas que apresentam maior rendimento em 1,3-PDO são as que produzem somente ácido acético como coproduto, além de CO_2 e H_2 , convertendo 64% do glicerol consumido em 1,3-PDO. De maneira oposta, se as duas moléculas de NADH produzidas durante a formação de uma molécula de piruvato forem empregadas na formação de etanol ou butanol, o rendimento do 1,3-PDO é menor, aumentando a produção de biomassa (Silva et al., 2014).

Por fim, na Figura 29 (condição 4) pode-se observar a incidência de sete ácidos. O ácido lático continua em decrescente, com média aproximada de 20% ao longo da condição. O ácido butírico predominou até o 50º dia de monitoramento, com média percentual de aproximadamente 30%.

Sobre o consumo de ácido lático para a formação de ácido butírico evidencia-se que pode ter ocorrido o processo de alongamento de cadeia de carbono, que tem como resultado a formação de ácido capróico. Esse processo pode ocorrer a partir da ARFM em reatores anaeróbios, conforme relatado por Amorim (2018), em que o ácido capróico é gerado em fermentação secundária, a partir de acetato com etanol ou hidrogênio.

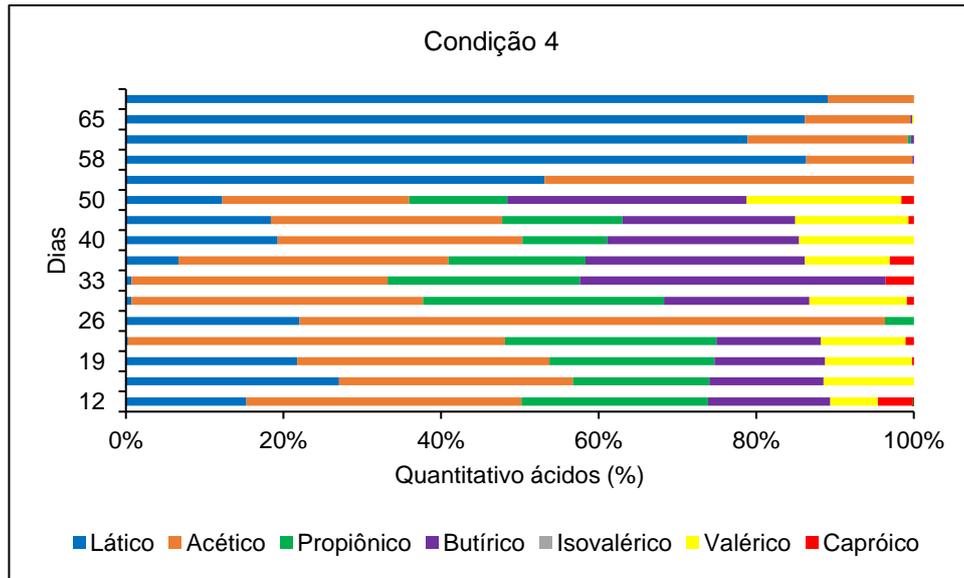


Figura 29 Percentual de metabólitos no efluente na condição 4.

6 CONCLUSÕES

- Apesar da grande instabilidade, o RCTM teve produções de biohidrogênio;
- Em termos de produção de hidrogênio, as condições 1 e 3 com dosagem de 1,5% de glicerol obtiveram melhor desempenho. A maior produção volumétrica de hidrogênio média ($161,33 \text{ mL H}_2 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) ocorreu na condição 1, em que foi adicionado 1,5% de glicerol na água residuária de fecularia de mandioca com COV de $74,6 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$;
- O valor máximo de produção ocorreu na condição 3, em que foi adicionado 1,5% de glicerol na água residuária de fecularia de mandioca com COV de $39,1 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, em que foi obtido o PVH_2 de $808,49 \text{ mL H}_2 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$.
- Nas condições 2 e 4, com 3% de glicerol, a produção de hidrogênio foi praticamente nula, com a detecção de metano no final da operação.
- Embora a produção de hidrogênio tenha sido afetada pela dosagem do glicerol, o desempenho do reator na remoção de DQO e na conversão de carboidratos foi semelhante entre as condições testadas.

7 REFERÊNCIAS

- ADAMES, L. V.; PIRES, L. O.; ADORNO, M. Â. T.; MAINTINGUER, S. I. Produção de hidrogênio em reator anaeróbico de fluxo contínuo utilizando glicerol bruto oriundo da produção de biodiesel. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 2, 2021.
- ANDREANI, C. L.; TORRES, D. G. B.; SCHULTZ, L.; CARVALHO, K.Q.; GOMES, S. D. Hydrogen production from cassava processing wastewater in an anaerobic fixed bed reactor with bamboo as a support material. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v. 35, p. 578-587, 2015.
- ANDREANI, C. L.; TONELLO, T. U.; MARI, A. G.; LEITE, L. C. C.; CAMPAÑA, H. D.; LOPES, D. D.; RODRIGUES, J. A. D.; GOMES, S. D. Impact of operational conditions on development of the hydrogen-producing microbial consortium in an AnSBBR from cassava wastewater rich in lactic acid. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 1474-1482, 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Biocombustíveis. Mistura de biodiesel ao diesel passa a ser de 13% a partir de hoje (1/3)**. 2021a. Disponível em: www.gov.br. Acesso em: 23 jan. 2022.
- APHA; AWWA; WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.
- CAPPELLETTI, B. M.; REGINATTO, V.; AMANTE, E. R.; ANTONIO, R. V. **Fermentative production of hydrogen from cassava processing wastewater by clostridium acetobutylicum**. *Renewable Energy*, v. 36, n. 12, p. 3367-3372, 2011.
- CHOOKAEW, T.; O-THON, S.; PRASERTSAN, P. Biohydrogen production from crude glycerol by two stages of dark and photo fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 24, p. 7433-7438, 2015.
- DEVENS, K, U. **Efeito da suplementação de alcalinidade no reator metanogênico AnSBBR a partir de água residuária de fecularia de previamente acidificada**. 2019. 63 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2019.
- DIVISÃO DE CONJUNTURA AGROPECUÁRIA - DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL – DERAL. **Boletim Semanal 38/2023 – 28 de setembro de 2023**. Disponível em: www.agricultura.pr.gov.br. Acesso em: 29 set. 2023.
- DUARTE, V.; VALENTINI, M.H.; SANTOS, G.B.; NADALETTI, W.; VIEIRA, B. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. **Meio Ambiente**, v.4, n.2, p.50-68, 2022.
- DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, Minnesota, v. 28, p. 350-356, 1956.
- EVOLUTION POWER PARTNERS, 2022. Disponível em: <http://br.evolutionpp.com>. Acesso em: 20 set. 2023.
- GOMES, S. D.; FUESS, L. T.; PENTEADO, E. D.; LUCAS, S. D.M.; GOTARDO, J. T.; ZAIAT, M. The application of an innovative continuous multiple tube reactor as a strategy to control the specific organic loading rate for biohydrogen production by dark fermentation. **Bioresource Technology**, v. 197, p. 201-207, 2015.

GOMES, S. D.; FUESS, L. T.; MAÑUNGA, T.; GOMES, P. C. F. L.; ZAIAT, M. Bacteriocins of lactic acid bacteria as a hindering factor for biohydrogen production from cassava flour Wastewater in a continuous multiple tube reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p.8120-8131, 2016.

HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; KHANALI, M.; DEMIRBAS, A. A comprehensive review on the environmental impacts of diesel/biodiesel additives. **Energy Conversion and Management**, v. 174, p. 579-614, 2018.

LAZARO, C. Z.; VICH, D. V.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B. A. Hydrogen production and consumption of organic acids by a phototropic microbial consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 11691-11700, 2012.

LEITE, L. C. C. Monitoramento da partida de um reator AnSBBR em batelada alimentada para produção de biohidrogênio a partir de resíduo da indústria de fécula de mandioca. 70 f. **Trabalho de Conclusão de Curso**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2017.

LEITE, V. D.; BARROS, A. J. M.; MENEZES, J. M. C.; SOUSA, J. T.; LOPES, W. S. Codigestão anaeróbia de resíduos orgânicos. **Revista DAE**, v. 65, ed.esp., n. 208, 2017.

MEIER, T. R. W.; CREMONEZ, P. A.; MANIGLIA, T. C.; SAMPAIO, S. C.; TELEKEN, J. G.; DA SILVA, E. A. Production of biohydrogen by an anaerobic digestion process using the residual glycerol from biodiesel production as additive to cassava wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, 2020.

MERMEJO, B. da C. **Produção de 1,3-propanodiol por fermentação de glicerol por diferentes cepas de *Clostridium***. 2020. 83p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2020.

PACHAURI, N.; HE, B. Value added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities. In: ASABE Annual International Meeting, Portland, Oregon. 9e12 July. **Proceedings...** St. Joseph, Missouri, USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE); 2006.

PACHAPUR, V. L.; SARMA, S. J.; BRAR, S. K.; BIHAN, Y. L.; BUELNA, G.; VERMA, M. Biohydrogen production by co-fermentation of crude glycerol and apple pomace hydrolysate using co-culture of *Enterobacter aerogenes* and *Clostridium butyricum*. **Bioresource Technology**, v. 193, p. 297-306, 2015.

PAILLET, F.; MARONE, A.; MOSCOVIZ, R.; STEYER, J. P.; TAPIA-VENEGAS. E.; BERNET, N.; TRABLY, E. Improvement of biohydrogen production from glycerol in micro-oxidative environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 17802-17812, 2019.

PAPANIKOLAOU, S.; RUIZ-SANCHEZ, P.; PARISSET, B.; BLANCHARD, F.; FICK, M. High production of 1,3-propanediol from industrial glycerol by a newly isolated *Clostridium butyricum* strain. **Journal of Biotechnology**, v. 77, p. 191-208, 2000.

PARANHOS, A. G. O. **Produção otimizada de 1,3-propanodiol, ácido propiônico, etanol e hidrogênio, a partir de glicerol bruto e cultura mista, em reator anaeróbio de leito fluidificado**. 2016. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

PEITER, G. C.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R.; BAUTITZ, I. R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, n. 4, p. 519-537, 2016.

PENTEADO, E. D.; LAZARO, C.Z.; SAKAMOTO, I.K.; ZAIAT, M. Influence of seed sludge and pretreatment method on hydrogen Production in packed-bed anaerobic reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 6137-6145, 2013.

PRADIMA, J.; KULKARNI, M. R. Review on enzymatic synthesis of value added products of glycerol, a by-product derived from biodiesel production. **Resource-Efficient Technologies**, v. 3, n. 4, p. 394-405, 2017.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

RIVERO, M.; SOLERA, R.; PEREZ, M. Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge with glycerol: Enhanced biohydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 2481-2488, 2014.

SANTIBAÑEZ, C.; VARNERO, M.T.; BUSTAMANTE, M. Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: a review. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v. 71, n. 3, p. 469e75, 2011.

SAXENA, R.K.; ANAND, P.; SARAN, S.; ISAR, J. Microbial production of 1,3-propanediol: recent development and emerging opportunities. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 6, p. 895-913, 2009.

SOUZA, W. G. de. **Produção de biohidrogênio com água residuária de fecularia de mandioca em reator contínuo de tubos múltiplos**. 128 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2020.

SURATAGO, T.; NOOTONG, K. Production of 1,3-propanediol by *Clostridium butyricum* in an anaerobic moving bed bioreactor. **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 31, n. 2, p. 245-253, 2012.

SREETHAWONG, T.; CHATSIRIWATANA, S.; RANGSUNVIGIT, P.; CHAVADY, S. Hydrogen production from cassava wastewater using a anaerobic sequencing batch reactor: Effects of operational parameters, COD: N ratio, and organic acid composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 4092-4102, 2010.

SYAFIUDDIN, A.; CHONG, J. H.; YUNIARTO, A.; HADIBARATA, T. (2020). The current scenario and challenges of biodiesel production in Asian countries: A review. **Bioresource Technology Reports**, p. 100608, 2020.

TAKEDA, P. Y. **Tratamento de água residuária via codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário e glicerol**. 2018. 83 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2018.

THANWISED, P.; WIROJANAGUD, W.; REUNGSANG, A. Effect of hydraulic retention time on hydrogen production and chemical oxygen demand removal from tapioca wastewater using anaerobic mixed cultures in anaerobic baffled reactor (ABR). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 15503-15510, 2012.

TREVISAN, A. P.; LIED, E. B.; DEVENS, K. U.; TONELLO, T. U.; BIASOTTO, G.; ROSSI, L. C. L.; FERNANDES, J. R.; GOMES, S. D. Continuous Multiple Tube Reactor in the Hydrogen Production Using Sucrose. **Chemical Engineering Transactions**, v. 74, 2019.

TREVISAN, A. P. **Atributos do reator anaeróbio contínuo de tubos múltiplos no controle da carga orgânica volumétrica específica na fase acidogênica visando a produção de hidrogênio**. 2020. 101 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2020.