



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS
E SANEAMENTO



JULIANA SILVA MARTINS

**Produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbios a partir
do efluente do processamento do coco**

Maceió
2015

JULIANA SILVA MARTINS

**Produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbios a partir
do efluente do processamento do coco**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucena
Cavalcante de Amorim

Maceió
2015

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

M386p

Martins, Juliana Silva.

Produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbicos a partir do efluente do processamento do coco / Juliana Silva Martins – 2015.
100 f. : il.

Orientador: Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim.

Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 94-100.

1. Sistema de duas fases. 2. Acidogênese. 3. Metanogênese. 4. Hidrogênio – Produção. 5. Metano – Produção. 6. Efluente do coco. 7. Leito fluidificado.
I. Título.

CDU: 628.35:62-622/-663



Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Centro de Tecnologia – CTEC
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamentos – PPGRHS



PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E METANO EM REATORES ANAERÓBIOS A PARTIR DO EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DO COCO.

JULIANA SILVA MARTINS

Dissertação submetida à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas e aprovada no dia 17 de abril do ano de 2015.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim
(Orientador - PPGRHS /UFAL)

Prof. Dr. Lucas Meili
(PPGRHS/UFAL)

Prof. Dr. Sandra Imaculada Mantinguer
(UNESP/ Araraquara)

**Dedico este trabalho, com carinho, aos meus maiores incentivadores:
meus pais, Muniz e Piedade,
e ao meu noivo, Hugo.**

Feliz é o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire entendimento;
pois melhor é o lucro que ela dá do que o lucro da prata,
e a sua renda do que o ouro. Mais preciosa é do que as joias,
e nada do que possas desejar é comparável a ela.

Provérbios 3:13-15

Ouça conselhos e aceite instruções,
e acabará sendo sábio.

Provérbios 19:20

... e estai sempre preparados para responder com mansidão e temor a todo aquele
que vos pedir a razão da esperança que há em vós.

1 Pedro 3:15

AGRADECIMENTO

A Deus, por todas as bênçãos recebidas e por proporcionar tudo em minha vida.

Aos meus pais, M^a. Piedade e Muniz Martins, pelo amor, incentivo, ajuda, paciência e força para alcançar este objetivo.

Ao meu noivo Hugo Valença, por todo amor, apoio, companheirismo, incentivo, paciência, amizade, ajuda e por ficar horas acordado comigo me auxiliando. Meu eterno obrigado!

Aos meus sogros, Gineton e Flávia, pelo incentivo e compreensão.

Aos meus familiares e amigos, pela paciência e compreensão. Em especial à minha tia Sebastiana e aos amigos Eduardo Pedro, Ydayane Suyara, Maiara Pinheiro, Raquel Gomes, Givânio Pedro e Vânia Santos.

À minha prima Mirela Martins, por muitas vezes abdicar dos seus domingos para me acompanhar na ida à UFAL.

Ao meu orientador, Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim, pelo conhecimento transmitido, oportunidade, incentivo, atenção, ajuda, confiança, paciência e amizade.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, pelos conhecimentos transmitidos. Em especial aos Profs. Roberto Caffaro e Eduardo Lucena, pela confiança e oportunidade dada de proporcionar, através do projeto de pesquisa Casadinho, a minha ida a USP-São Carlos para ter aulas e aprender novas técnicas laboratoriais.

À Dr^a. Isabel Sakamoto, técnica responsável pelo laboratório de biologia molecular da USP-São Carlos, pelos seus ensinamentos e ajuda.

Aos meus colegas de pesquisa da "casinha", por toda ajuda e apoio. Em especial à Andressa Nóe, Verônica Menezes, Norma Amorim, Aline Neves e Victor Sales.

À minha amiga que ganhei com o mestrado, Andressa Nóe, por todo apoio, ajuda, atenção, companheirismo e risadas, que levarei para sempre em meu coração.

À minha amiga Helen, por seu incentivo, companheirismo e amizade.

À Norma Amorim, por sua ajuda, atenção e amizade.

Aos meus colegas de mestrado: Diogo Carlos, Altair, Almir, Mahelvson, Aline, Glaúcia, por todos os momentos agradáveis que passamos juntos. Em especial aos amigos Angélica Correia, Ricardo Luís e Verônica Menezes, pelas risadas, conversas e ajudas.

Às técnicas Eveline e Nadjane, do Laboratório de Saneamento Ambiental da UFAL, onde foram desenvolvidas quase todas as análises, pela cooperação.

Ao Marcão, técnico do Laboratório de Solos, por disponibilizar os equipamentos e espaço físico onde foi reduzida a granulometria da argila.

À Nathalie Cordeiro, nosso contato na indústria onde coletávamos o efluente do processamento do coco. Sem ela, o contato com a empresa ficaria difícil. Meu muito obrigada!

À FAPEAL, pelo financiamento do projeto e bolsa de estudo.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para tornar este trabalho possível. MUITO OBRIGADA!

RESUMO

As fontes energéticas usualmente utilizadas são os combustíveis fósseis, que são recursos exauríveis e cuja combustão gera gases responsáveis por danos ambientais. Por esses motivos, faz-se necessário identificar fontes de energias alternativas que produzam menos impactos negativos. Nesse cenário, o hidrogênio surge como uma fonte alternativa de energia, já que é de origem renovável e na sua combustão há a geração apenas de oxigênio e água, sendo, portanto, considerado um combustível limpo. Similarmente, o metano é importante na geração descentralizada de energia e contribui para aumentar a viabilidade da implementação de processos de tratamentos de resíduos. O processo biológico fermentativo é uma forma sustentável de produzir hidrogênio e metano, pois pode utilizar como substrato diversos tipos de resíduos agroindustriais ricos em carboidratos, minimizando os problemas causados pelo descarte inadequado desses materiais, os quais podem ser nocivos ao meio ambiente. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi aplicar o resíduo agroindustrial do processamento de coco em reatores anaeróbios para a produção biológica de hidrogênio e metano, estudando o acoplamento da fase acidogênica com a metanogênica em reatores em série (sistema de duas fases). Para o desenvolvimento, foram usados dois reatores anaeróbios de leito fluidificado (RALF) em série, sendo o primeiro para a produção biológica de hidrogênio a partir do resíduo agroindustrial e o segundo para reaproveitar o efluente acidogênico do primeiro RALF, objetivando a produção de metano. Os reatores foram operados sob aumento progressivo da taxa de carregamento orgânico (TCO), variando o tempo de detenção hidráulica (TDH) de operação. Para aderência dos microrganismos, empregaram-se como materiais suportes a argila expandida no reator para produção de hidrogênio e as conchas de sururu no reator de produção de metano. Verificou-se a geração de hidrogênio e metano no sistema de duas fases. Foram obtidos maiores rendimento e porcentagem no biogás de hidrogênio no TDH de 2 h, correspondendo aos valores de 2,45 mol H₂/mol glicose e 33,82%. Já a maior produção de hidrogênio ocorreu no TDH de 1 h, que foi de 0,57 L/h/L. Para a produção, o rendimento e a porcentagem no biogás de metano, foram observados maiores valores no TDH de 24 h. Tais valores corresponderam, respectivamente, a 1,56 L/h/L, 0,09 L CH₄/g DQO e 38,60%. Durante a operação dos reatores, foram observadas, em todas as fases, as presenças de ácido acético, ácido butírico, ácido propiônico, ácido capróico e etanol. Em comparação a outros sistemas de digestão anaeróbia, o sistema de duas fases usado no presente trabalho apresentou parâmetros de desempenho satisfatórios.

Palavras-chave: Sistema de duas fases, Acidogênese, Metanogênese, Coco, Leito Fluidificado.

ABSTRACT

The most common energy sources are the fossil fuels, which are exhaustible resources whose combustion generates harmful gases to the environment. Because of this, it is mandatory to identify alternative energy sources that produce less negative impacts. In this scenario, hydrogen is an alternative energy source since it is from renewable source and in its combustion there is only the generation of oxygen and water, so hydrogen is considered a clean fuel. Similarly, methane is important in decentralized energy generation and contributes to increase the feasibility of implementation of waste treatment processes. The fermentative biological process is a sustainable way to produce hydrogen and methane because it can utilize many types of substrates rich in carbohydrates, minimizing problems caused by the improper disposal of these materials. In view of these facts, the aim of this work was to utilize the agro-industrial residue from the coconut processing in anaerobic reactors in order to produce hydrogen and methane considering the coupling of acidogenic and methanogenic stages in series reactors (two phases system). Two fluidized bed anaerobic reactors (FBAR) were used in series. The first one was applied to generate hydrogen and the second one to generate methane from the effluent leaving the first one. Both reactors were operated under progressive increase of organic loading rate (OLR) by means of hydraulic detention time (HDT) variation. In order to provide adherence for microorganisms, expanded clay was used in reactor for hydrogen production and sururu shells in reactor for methane production. The generation of hydrogen and methane was observed in the two phases system. The greatest hydrogen yield and percentage of hydrogen in biogas was attained in HDT of 2 h, corresponding to 2.45 mol H₂/mol glucose and 33.82%. The greatest hydrogen production rate was verified in HDT of 1 h, which was 0.57 L/h/L. For methane production rate, methane yield and percentage of methane in biogas, maximum values were obtained at HDT of 24 h. These values correspond to 1.56 L/h/L, 0.09 L CH₄/g COD and 38.60%. During reactors operation, it was verified the presence of acetic acid, butyric acid, propionic acid, caproic acid and ethanol in all phases. In comparison to other anaerobic digestion systems, the two phases system used in the present work presented satisfactory performance parameters.

Keywords: Two phases system, Acidogenesis, Methanogenesis, Coconut, Fluidized Bed.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema das etapas metabólicas e grupos microbianos envolvidos no processo de digestão anaeróbia (as porcentagens referem-se à degradação da matéria).....	21
Figura 2 – Tanque de coleta do efluente do processamento industrial de coco.	40
Figura 3 – À esquerda, argila expandida antes de ser triturada; à direita, argila expandida após o processo de redução granulométrica.	41
Figura 4 – Processo de redução granulométrica da argila expandida: (a) trituração no moinho; (b) trituração manual; (c) e (d) peneiramento; (e) argila expandida na faixa granulométrica desejada (2,8–3,35mm) após o peneiramento.	42
Figura 5 – Concha de sururu triturada.	43
Figura 6 – Fotografia do RALF ₁ e do RALF ₂ em operação, com destaque para os separadores gás-líquido de ambos os reatores.	44
Figura 7 – (a) Bomba de recirculação; (b) bomba de alimentação RALF ₁ ; (c) bomba de alimentação RALF ₂	45
Figura 8 – Esquema de instalação e operação do RALF ₁ e RALF ₂	46
Figura 9 – Medidor de gás MilliGas-Counter acoplado à solução de NaOH.....	49
Figura 10 – Diagramas de caixa (<i>boxplots</i>) para os valores de pH afluente e efluente do RALF ₁	54
Figura 11 – Diagramas de caixa para os valores das concentrações de carboidratos afluente e efluente do RALF ₁	55
Figura 12 – Diagrama de caixa para os valores da eficiência de conversão de carboidratos do RALF ₁	56
Figura 13 – Diagramas de caixa para os valores da DQO afluente e efluente do RALF ₁	58
Figura 14 – Diagrama de caixa para os valores de eficiência de remoção de DQO do RALF ₁	58
Figura 15 – Diagramas de caixa para os valores do SSV afluente e efluente do RALF ₁	59
Figura 16 – Diagramas de caixa para os valores de alcalinidade afluente e efluente do RALF ₁	61
Figura 17 – Diagramas de caixa para os valores dos ácidos voláteis totais afluente e efluente do RALF ₁	62
Figura 18 – Composição média do biogás produzido em cada fase operacional do RALF ₁ . ..	63
Figura 19 – Diagramas de caixa para os valores de (a) taxa de produção e (b) rendimento do H ₂ do RALF ₁	65
Figura 20 – Variação da taxa de produção de hidrogênio e da eficiência de conversão ao longo da operação do RALF ₁	65

Figura 21 – Concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF ₁	66
Figura 22 – Gráfico do desempenho em porcentagem dos metabólitos detectados durante a operação do RALF ₁	68
Figura 23 – Diagramas de caixa para os valores de pH afluente e efluente do RALF ₂	73
Figura 24 – RALF ₂ : (a) Leito fluidificando normalmente e (b) empacotamento do leito.....	73
Figura 25 – Diagramas de caixa para os valores de DQO afluente e efluente do RALF ₂	74
Figura 26 – Diagrama de caixa para os valores de eficiência de remoção de DQO do RALF ₂	75
Figura 27 – Diagramas de caixa para os valores de SSV afluente e efluente do RALF ₂	76
Figura 28 – Diagramas de caixa para os valores de alcalinidade total afluente e efluente do RALF ₂	77
Figura 29 – Diagramas de caixa para os valores de AVT afluente e efluente do RALF ₂	78
Figura 30 – Composição média do biogás produzido em cada fase operacional do RALF ₂ . ..	79
Figura 31 – Diagrama de caixa para os valores (a) da taxa de produção e (b) do rendimento do CH ₄ no RALF ₂	81
Figura 32 – Variação da taxa de produção de metano e da eficiência de remoção da DQO ao longo da operação do RALF ₂	81
Figura 33 – Concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF ₂	83
Figura 34 – Porcentagens dos metabólitos detectados durante a operação do RALF ₂	84
Figura 35 – Comparação entre as médias das eficiências de remoção de DQO entre o sistema de fase única (RALF ₁) e o sistema de duas fases (RALF ₁ + RALF ₂).	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores dos parâmetros físico-químicos do efluente industrial do processamento de coco.....	32
Tabela 2 – Características físicas da argila expandida (cinasita).	41
Tabela 3 – Composição química média da concha de sururu.....	42
Tabela 4 – Vazão, TDH e TCO adotados em cada fase experimental no RALF ₁ e no RALF ₂	47
Tabela 5 – Frequências de análise para monitoramento dos reatores.....	48
Tabela 6 – Caracterização do efluente do processamento de coco.....	52
Tabela 7 – Variação do pH afluente e efluente por fase do RALF ₁	53
Tabela 8 – Variação da concentração do carboidrato afluente e efluente e eficiência de conversão por fase do RALF ₁	55
Tabela 9 – Variação da concentração de DQO afluente e efluente e da eficiência de remoção de DQO por fase do RALF ₁	57
Tabela 10 – Concentração média dos sólidos suspensos voláteis (SSV) afluente e efluente por fase do RALF ₁	59
Tabela 11 – Variação da alcalinidade afluente e efluente por fase do RALF ₁	60
Tabela 12 – Variação dos ácidos voláteis totais (AVT) afluente e efluente por fase do RALF ₁	61
Tabela 13 – Composição média do biogás produzido durante a operação do RALF ₁	63
Tabela 14 – Variação da taxa de produção de hidrogênio (HPR), rendimento de hidrogênio (HY) e eficiência de conversão de cada fase do RALF ₁	64
Tabela 15 – Concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF ₁	66
Tabela 16 – Porcentagem de cada metabólito produzido pelo RALF ₁	68
Tabela 17 – Balanço de massa em termos da DQO para os resultados obtidos na etapa acidogênica (RALF ₁).	71
Tabela 18 – Variação do pH afluente e efluente por fase do RALF ₂	72
Tabela 19 – Variação da DQO afluente e efluente e eficiência de remoção da DQO por fase do RALF ₂	74
Tabela 20 – Variação dos SSV afluente e efluente por fase do RALF ₂	75
Tabela 21 – Variação da alcalinidade afluente e efluente por fase do RALF ₂	77
Tabela 22 – Variação dos AVT afluente e efluente por fase no RALF ₂	78
Tabela 23 – Composição média do biogás produzido durante a operação do RALF ₂	79

Tabela 24 – Valores médios da produção e do rendimento do metano de cada fase do RALF ₂	80
Tabela 25 – Concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF ₂	82
Tabela 26 – Porcentagem de cada metabólito detectado no RALF ₂	83
Tabela 27 – Balanço de Massa em termos da DQO no reator metanogênico (RALF ₂).	85
Tabela 28 – Valores médios dos parâmetros de operação do RALF ₁ e RALF ₂	88
Tabela 29 – Valores máximos obtidos por alguns trabalhos que usaram processo fermentativo de duas fases.	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AI	Alcalinidade Intermediária
AP	Alcalinidade Parcial
APHA	American Public Health Association
AT	Alcalinidade Total
AVT	Ácidos Voláteis Totais
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DOU	Diário Oficial da União
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EtOH	Etanol
FAPEAL	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas
HAc	Ácido Acético
HBu	Ácido Butílico
HCa	Ácido Capróico
HPr	Ácido Propiônico
HPR	Taxa de Produção de Hidrogênio
HY	Rendimento de Hidrogênio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEA	Agência Internacional de Energia
MPR	Taxa de Produção de Metano
MY	Rendimento de Metano
pH	Potencial Hidrogeniônico
RALF	Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado
RALF ₁	Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado para produção de Hidrogênio
RALF ₂	Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado para produção de Metano
RLF	Reator de Leito Fixo
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TCO	Taxa de Carregamento Orgânico
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral.....	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Processo de digestão anaeróbia	20
3.1.1 Hidrólise	20
3.1.2 Acidogênese	21
3.1.3 Acetogênese.....	22
3.1.4 Metanogênese	22
3.2 Rotas metabólicas no processo de digestão anaeróbia	22
3.3 Produção biológica de hidrogênio em reatores anaeróbios	24
3.3.1 Influência do tempo de detenção hidráulica (TDH)	25
3.3.2 Influência da taxa de carregamento orgânico	26
3.3.3 Influência do pH	27
3.3.4 Efeito da temperatura	27
3.3.5 Efeito do inóculo	28
3.4 Produção de hidrogênio utilizando resíduos agroindustriais	29
3.4.1 Resíduo líquido do coco	31
3.5 Produção de metano em reatores anaeróbios	33
3.6 Reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF)	34
3.6.1 Influência do material suporte	35
3.7 Produção biológica de hidrogênio e metano em um sistema fermentativo de duas fases.....	36
3.8 Considerações finais	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 Água residuária agroindustrial proveniente do processamento do coco.....	40
4.2 Material suporte	41
4.3 Inóculo	43
4.4 Reatores anaeróbios de leito fluidificado.....	44

4.5 Operação dos reatores.....	45
4.6 Análises físico-químicas	47
4.7 Cálculo dos principais parâmetros	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 Caracterização do resíduo	52
5.2 Monitoramento do RALF₁.....	53
5.2.1 pH	53
5.2.2 Concentração de carboidrato	54
5.2.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	56
5.2.4 Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	58
5.2.5 Alcalinidade e Ácidos Voláteis Totais	60
5.2.6 Composição do biogás do RALF ₁	62
5.2.7 Produção e rendimento de hidrogênio do RALF ₁	63
5.2.8 Ácidos Orgânicos Voláteis e Álcoois (metabólitos).....	66
5.2.9 Balanço de massa em termos da DQO	69
5.3 Monitoramento do RALF₂.....	72
5.3.1 pH	72
5.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	74
5.3.3 Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	75
5.3.4 Alcalinidade e Ácidos Voláteis Totais	76
5.3.5 Composição do biogás do RALF ₂	78
5.3.6 Produção e rendimento do metano no RALF ₂	80
5.3.7 Ácidos Orgânicos Voláteis e Álcoois (metabólitos).....	82
5.3.8 Balanço de massa em termos da DQO	84
5.4 Parâmetros do sistema fermentativo anaeróbio em duas fases.....	86
6 CONCLUSÕES.....	90
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
8 REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

A crescente conscientização ambiental e a necessidade de diminuição da dependência de fontes fósseis têm conduzido ao desenvolvimento de tecnologias de geração de fontes renováveis. Nesse sentido, a produção biológica de hidrogênio tem sido apontada como uma boa alternativa. Entre os vários processos biológicos que vêm sendo empregados para produzir hidrogênio, os fermentativos apresentam a vantagem de poder utilizar resíduos agroindustriais como substrato, o que os torna atrativos sob os pontos de vista ambiental e econômico.

Os resíduos agroindustriais são gerados no processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, produção de açúcar e álcool, dejetos de animais, etc. As águas residuárias agroindustriais podem ser resultantes de escaldamento, pasteurização, resfriamento ou lavagem do produto, do equipamento de processamento e das instalações (MATOS, 2005).

Tais resíduos agroindustriais apresentam, em geral, grande concentração de material orgânico (MATOS, 2005), de modo que seu lançamento em corpos hídricos pode provocar decréscimo significativo na concentração de oxigênio dissolvido nesses meios, causando a morte dos animais aquáticos aeróbios por asfixia e a eutrofização de rios e lagos em decorrência dos nutrientes contidos nos descartes. Ademais, pode também haver exalação de odores fétidos e gases agressivos.

O resíduo agroindustrial proveniente do processamento do coco é uma matriz interessante para ser aplicada em estudos. Ele apresenta características bem definidas, tal como baixo pH em razão da presença dos ácidos orgânicos existentes no coco. A copra do coco (popularmente conhecida como polpa do coco) é rica em carbono orgânico biodegradável, o que pode favorecer a produção de hidrogênio (CRESPILHO *et al.*, 2004; WHITE, 2011).

Uma vez que os resíduos agroindustriais são ricos em matéria orgânica, eles se tornam potenciais substratos para a produção de hidrogênio e metano. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2014), ocorrerá um acréscimo no consumo energético mundial de cerca de 60% até 2030, fato que poderá causar problemas de ordem ambiental relacionados à escassez de recursos fósseis e ao aquecimento global. Em decorrência dessa problemática, surge a necessidade de encontrar soluções relacionadas à produção e à utilização de fontes alternativas de energia, principalmente as fontes renováveis. Em termos energéticos, a utilização do gás hidrogênio apresenta vantagens em comparação à utilização dos

combustíveis fósseis convencionais, a saber: a combustão do hidrogênio com o oxigênio produz somente vapor d'água; a combustão do hidrogênio em automóveis é 50% mais eficiente do que a da gasolina; em relação a combustíveis convencionais, o hidrogênio apresenta maior rendimento de energia, o qual é cerca de 122 kJ/g (VAN GINKEL *et al.*, 2001). O hidrogênio pode ser obtido através de processos biológicos que apresentam os seguintes pontos positivos: altas velocidades de produção de hidrogênio; não há necessidade de energia solar; baixos custos de implantação do processo (DAS E VEZIROGLU, 2001).

O tratamento anaeróbio de águas residuárias converte os poluentes orgânicos (demanda química de oxigênio – DQO, demanda bioquímica de oxigênio – DBO) em uma pequena quantidade de lodo e uma grande quantidade de biogás (hidrogênio, metano e dióxido de carbono), restando uma fração de difícil degradação. (CHERNICHARO, 1997) Trata-se de um campo de pesquisa que deve ser explorado na busca por um manejo adequado de efluentes e por sistemas de tratamento que promovam benefícios na redução de seu poder poluente.

Na digestão anaeróbia, microrganismos acidogênicos e metanogênicos presentes no meio reacional diferem muito entre si em termos fisiológicos, necessidades nutricionais e cinética de crescimento. A dificuldade em manter o equilíbrio entre esses dois grupos de microrganismos é a causa principal da instabilidade em reatores anaeróbios (LULLIO *et al.*, 2014). Novos métodos estão sendo desenvolvidos para melhorar o desempenho do sistema por meio da separação dos processos em duas fases, usando reatores diferentes para a acidogênese e a metanogênese.

A separação do processo de fermentação em duas fases tem várias vantagens sobre o processo convencional de etapa única. Inicialmente, essa separação permite a seleção de diferentes microrganismos em cada reator, melhorando, dessa forma, a retenção dos microrganismos e a estabilidade do processo. Além disso, promove-se maior remoção de DQO, visto que a primeira fase (produção de hidrogênio) não reduz significativamente o teor de matéria orgânica dos substratos (remoção geralmente em torno de 20%), ao passo que a matéria orgânica restante não degradada é majoritariamente removida na fase subsequente (produção de metano) (PEIXOTO *et al.*, 2012).

Tendo em vista o contexto descrito, este estudo busca alternativas energéticas sustentáveis de atendimento a pequenos sistemas isolados e tecnologias para aproveitamento de novos combustíveis em plantas geradoras. Para tanto, foram utilizados reatores anaeróbios em série destinados à produção de hidrogênio e metano a partir do resíduo agroindustrial do

processamento de coco. Adicionalmente, outro objetivo do presente estudo consiste na busca por um processo de recuperação de energia voltado à sustentabilidade ambiental e econômica no estado de Alagoas.

O estado de Alagoas é carente no que se refere à geração de energia descentralizada para suprir indústrias de pequeno/médio porte e os setores comercial e residencial, dependendo fortemente das linhas de transmissão para levar energia aos diferentes pontos longínquos do estado (SEPLANDE-AL, 2013). Portanto, este trabalho visa contribuir com a criação de uma oportunidade para o desenvolvimento de uma metodologia de geração de energia renovável, que é um tema de interesse social e tecnológico recorrente nos últimos anos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a produção de hidrogênio e metano a partir do resíduo agroindustrial do processamento de coco gerado no estado de Alagoas. Para tanto, foram usados dois reatores anaeróbios de leito fluidificado (RALFs), o primeiro acidogênico e o seguinte metanogênico, dispostos em série.

2.2 Objetivos específicos

1. Avaliar o desempenho do resíduo líquido do processamento do coco na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado;
2. Avaliar a produção de metano em reator anaeróbio de leito fluidificado a partir do reaproveitamento do efluente do reator acidogênico;
3. Avaliar o efeito de diferentes valores de TDH em ambos os reatores sobre a produção de biogases.
4. Realizar o monitoramento das condições operacionais dos reatores a fim de garantir a produção dos biogases.
5. Avaliar a concentração de metabólitos líquidos (ácidos acético, butírico, propiônico, capróico e etanol) detectados em ambos os reatores.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada neste capítulo tratará de aspectos relacionados à produção biológica de hidrogênio e metano, aos parâmetros relevantes analisados durante a operação de reatores anaeróbios, à produção de hidrogênio e metano em RALFs e à produção biológica de hidrogênio e metano em sistema fermentativo de duas fases. Adicionalmente, foram discutidas algumas características relacionadas à água residuária da indústria de processamento do coco, a qual foi utilizada como substrato no presente estudo.

3.1 Processo de digestão anaeróbia

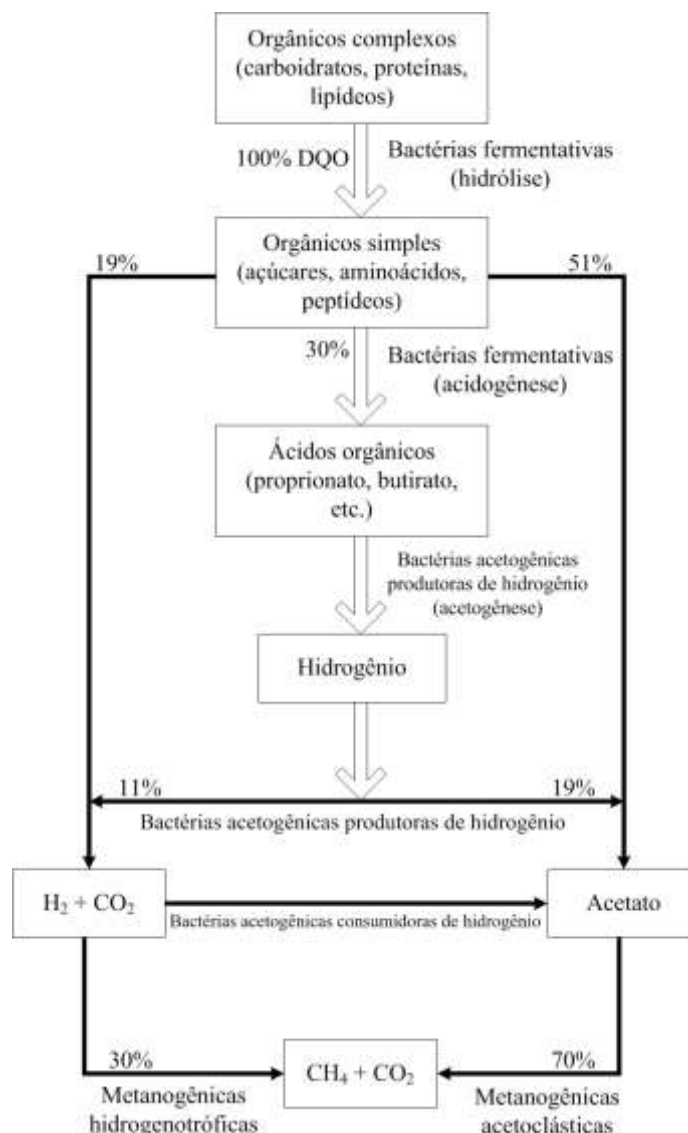
No processo de digestão anaeróbia ocorre a oxidação da matéria orgânica na ausência de oxigênio molecular, através de microrganismos que transformam compostos orgânicos complexos em produtos simples. Nesse processo de digestão vários produtos intermediários são continuamente gerados e imediatamente processados, havendo a necessidade dos vários estágios ocorrerem na mesma sintonia a fim de evitar distúrbios como o acúmulo de ácidos, o que pode resultar na falência do reator. Isso também pode ocorrer se não houver monitoramento de variáveis importantes para o controle da digestão anaeróbia, tais como temperatura, pH, nutrientes, taxa de carregamento orgânico e produção de metano por microrganismos (RAJESHWARI *et al.*, 2000).

O processo de digestão é desenvolvido por uma sequência de estágios bioquímicos consecutivos (reações em cadeia), cada qual realizado por uma gama variável de microrganismos específicos, conforme ilustrado na Figura 1. Nesse processo é possível distinguir quatro fases principais subsequentes: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (PARKIN e OWEN, 1986).

3.1.1 Hidrólise

Nesse processo ocorre a hidrólise do material orgânico particulado complexo (polímeros) em materiais orgânicos dissolvidos mais simples (açúcares, aminoácidos e peptídeos). Essa conversão de materiais particulados em materiais dissolvidos é conseguida através da ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. Existem alguns gêneros de bactérias com capacidade hidrolítica no processo de digestão anaeróbia, entre as quais se destacam *Clostridium*, *Micrococcus*, *Staphylococcus*, *Bacteroides*, *Butyivibrio*, *Bacillus*, *Acetivibrio* e *Eubacterium* (PARKIN e OWEN, 1986; DAS e VEZIROGLU, 2001)

Figura 1 – Esquema das etapas metabólicas e grupos microbianos envolvidos no processo de digestão anaeróbia (as porcentagens referem-se à degradação da matéria).



Fonte: adaptado a partir de McCarty (1964), Chernicharo (1997) e Poulsen (2003).

3.1.2 Acidogênese

Os compostos dissolvidos (açúcares, aminoácidos e ácidos graxos), oriundos da fase de hidrólise, são metabolizados no interior das células das bactérias acidogênicas através do metabolismo fermentativo. Esse processo de acidogênese resulta em diversos compostos mais simples, tais como ácidos orgânicos (acético, propiônico e butírico), álcoois (etanol), cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio, além de novas células bacterianas. Os produtos metabólicos gerados pela atividade das bactérias acidogênicas fermentativas são importantes substratos para as bactérias acetogênicas (PARKIN e OWEN, 1986; McCARTY, 1964).

3.1.3 Acetogênese

Na fase da acetogênese ocorre a conversão dos produtos da acidogênese (propionato e butirato) em compostos que formam os substratos para a produção de metano, que são acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Os organismos acetogênicos são importantes no processo de digestão anaeróbia devido ao fato de que aproximadamente 70% da DQO do substrato original são convertidos em acetato, enquanto o restante da capacidade de doação de elétrons é concentrado no hidrogênio formado (McCARTY, 1964).

3.1.4 Metanogênese

Os microrganismos metanogênicos são responsáveis pela etapa final do processo global de conversão anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono. As arqueias metanogênicas que produzem metano são divididas em dois grupos principais (LETTINGA, 1995; McINERNEY, 1999):

- *Metanogênicas acetoclásticas*, que utilizam o acetato como fonte de carbono e energia, produzindo metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2). A esse grupo pertencem dois gêneros principais: *Methanosarcina* e *Methanosaeta*;
- *Metanogênicas hidrogenotróficas*, que utilizam o gás carbônico como fonte de carbono eceptor de elétrons, e usam o hidrogênio como fonte de energia. A maioria das espécies conhecidas de arqueias metanogênicas é capaz de produzir metano a partir do hidrogênio e do gás carbônico. Os gêneros mais isolados para reatores anaeróbios são *Metanobacterium*, *Methanospirillum*, *Methanobrevibacter*, *Methanoculleus* e *Methanocorpusculum*.

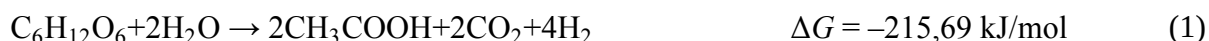
Além das rotas metabólicas descritas anteriormente, o processo de digestão anaeróbia pode incluir a fase sulfetogênese, que é a redução de sulfato. Essa fase depende da composição química do substrato, com significativa presença de sulfato, e das condições do reator.

3.2 Rotas metabólicas no processo de digestão anaeróbia

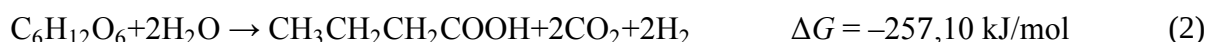
Os microrganismos acidogênicos são os que mais se beneficiam energeticamente (reações 1, 2, 3, 4 e 5). Esses microrganismos possuem baixo tempo mínimo de duplicação (de cerca de 30 minutos) e fermentam a glicose para produzir uma mistura de ácidos acético, propiônico, butírico e etanol (MOSEY, 1983).

A produção de hidrogênio pode ser a partir de diversos compostos contendo matéria orgânica. Os principais indicadores da produção de hidrogênio são ácido acético e o ácido butírico, já que são favoráveis à produção de hidrogênio de acordo com as reações (1) e (2), respectivamente (AMORIM, 2009; REIS, 2010).

Produção do ácido acético:



Produção do ácido butírico:



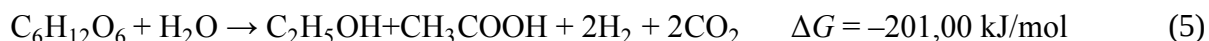
As produções de ácido acético e ácido butírico geram, respectivamente, 4 e 2 mols de hidrogênio. Desse modo, pode-se observar que a formação de ácido acético produz mais hidrogênio do que a formação do ácido butírico. Quanto maior for a produção desses ácidos, maior será a quantidade de hidrogênio obtida (REIS, 2010).

Há várias rotas, além das de ácido acético e butírico, que podem ocorrer na degradação da matéria orgânica. Outros metabólitos que também podem ser produzidos são o ácido propiônico (reação 3) e o etanol (reações 4 e 5). O ácido propiônico é considerado uma substância inibidora da produção de hidrogênio, dado que, na formação do ácido propiônico, há consumo de dois mols de hidrogênio (REIS, 2010). A produção de etanol a partir da glicose pode ocorrer por duas rotas, as quais são apresentadas nas reações (4) e (5). A rota da reação (4) não consome hidrogênio, porém consome o substrato que poderia ser usado na produção de hidrogênio. Por sua vez, a rota da reação (5), apresentada por Hwang *et al.* (2004), mostra uma produção simultânea de etanol e hidrogênio, isto é, sem comprometimento da produção de hidrogênio.

Produção do ácido propiônico:



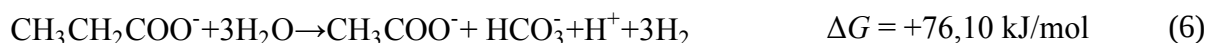
Produção do etanol:



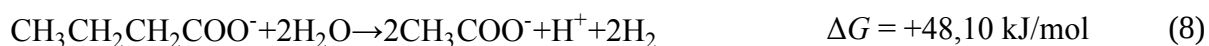
Os microrganismos acetogênicos crescem de forma relativamente lenta, mesmo nas melhores condições de baixas concentrações de hidrogênio dissolvido, com tempos mínimos de duplicação de 1,5 – 4,0 dias. As reações acetogênicas não são termodinamicamente

favoráveis nas condições padrão ($\Delta G > 0$); entretanto, elas ocorrem naturalmente em reatores anaeróbios (MOSEY, 1983). Como o seu nome indica, os microrganismos acetogênicos são responsáveis por converter ácido propiônico (reações 6 e 7), ácido butírico (reação 8) e etanol (reação 9) em ácido acético.

Produção de ácido acético a partir de ácido propiônico:



Produção de ácido acético a partir de ácido butírico:



Produção de ácido acético a partir de ácido etanol:



As arqueias metanogênicas acetoclásticas crescem com tempo mínimo de duplicação de 2–3 dias. Elas são responsáveis pela maior parte do metano produzido no processo de digestão anaeróbica. Essas arqueias normalmente controlam o valor de pH da fermentação por meio da remoção do ácido acético e da formação de dióxido de carbono (MOSEY, 1983), de acordo com a reação (10).

Produção de metano:



As arqueias metanogênicas hidrogenotróficas são coletoras de hidrogênio, controlam o potencial redox do processo de digestão anaeróbia, regulam a taxa de produção total de ácido e a mistura de ácidos que são produzidos pelos microrganismos formadores de ácido. Essas arqueias crescem com tempo mínimo de duplicação de cerca de 6 horas (MOSEY, 1983). Elas obtêm energia para o crescimento a partir da reação (11).

Produção de metano:



3.3 Produção biológica de hidrogênio em reatores anaeróbios

Na produção biológica de hidrogênio em reatores anaeróbios, diversos parâmetros podem influenciar fortemente a produção e, por essa razão, devem ser observados. Alguns desses parâmetros são o pH, a taxa de detenção hidráulica (TDH), a taxa de carregamento

orgânico (TCO), a temperatura e o método de tratamento do inóculo. A seguir serão abordadas as definições desses parâmetros e resultados obtidos em trabalhos anteriores acerca dos respectivos efeitos sobre a produção de hidrogênio.

3.3.1 Influência do tempo de detenção hidráulica (TDH)

O TDH representa o tempo médio de permanência das moléculas de uma substância em uma unidade de tratamento alimentada continuamente. Se a vazão Q (afluente e efluente) e o volume V são constantes, o TDH pode ser calculado de acordo com a Equação (1).

$$TDH = \frac{V}{Q} \quad (\text{Eq. 1})$$

O TDH pode ser manipulado por meio do controle da vazão a fim de observar o comportamento da produção de hidrogênio. Diversos autores (CHEN e LIN, 2003; WU *et al.*, 2003; SHIDA, 2008; AMORIM *et al.*, 2009) observaram que baixos valores de TDH favorecem a produção de hidrogênio, já que essa condição impede o crescimento das arqueias metanogênicas em razão de sua velocidade máxima de crescimento ($0,0167 \text{ h}^{-1}$) ser menor que aquela das bactérias acidogênicas ($0,083 \text{ h}^{-1}$). Sendo assim, baixos valores de TDH contribuem no sentido de carrear os microrganismos metanogênicos dos reatores, impedindo a manutenção de uma população estável de bactérias produtoras de metano (CHEN *et al.*, 2001).

Utilizando sacarose como substrato, Chen e Lin (2003) observaram que, em um reator anaeróbio de fluxo contínuo, a diminuição do TDH de 13,3 para 3h teve como consequência o aumento da produção de hidrogênio de 4,9 para 26,9 L $\text{H}_2/\text{d}/\text{L}_{\text{reator}}$.

Em um RALF, Wu *et al.* (2003) verificaram que, empregando sacarose como substrato, a mais alta produção de hidrogênio alcançada foi de 0,925 L $\text{H}_2/\text{h}/\text{L}_{\text{reator}}$, a qual ocorreu no TDH de 2 h e após tratamento térmico do inóculo.

Shida (2008) notou que, ao diminuir o TDH de 8 h para 1 h em um RALF processando água residuária sintética, o resultado foi o aumento da produção volumétrica de hidrogênio de 0,28 para 1,15 L $\text{H}_2/\text{h}/\text{L}_{\text{reator}}$. Esse autor também notou um aumento do rendimento de produção do hidrogênio de 1,84 a 2,29 mol H_2/mol glicose mediante a redução do TDH de 8 para 2 h.

3.3.2 Influência da taxa de carregamento orgânico

A taxa de carregamento orgânico (TCO) influencia a produção de hidrogênio, haja vista que relaciona a concentração do substrato e o TDH. A taxa de carregamento orgânico é definida pela Equação (2).

$$TCO = \frac{DQO_{\text{afluente}}}{TDH} \quad (\text{Eq. 2})$$

A concentração do substrato geralmente é monitorada em termos da demanda química de oxigênio (DQO). Estudos demonstraram que o aumento da concentração do substrato pode aumentar a capacidade de produção de hidrogênio das bactérias acidogênicas; contudo, concentrações de substrato em níveis demasiadamente elevados podem reduzir ou limitar a capacidade produtiva desses microrganismos (VAN GINKEL et al., 2001; AMORIM, 2009).

Amorim (2009) estudou o efeito da concentração da glicose e da TCO sobre a produção de hidrogênio por meio de quatro RALFs operados sob diferentes concentrações de glicose: 2000, 4000, 10000 e 25000 mg/L. Observou-se que os reatores operados sob as duas mais altas concentrações de glicose (10000 e 25000 mg/L) apresentaram as maiores proporções de solventes como metabólitos solúveis. Nessas situações, o rendimento, a produção volumétrica de hidrogênio e a distribuição dos metabólitos solúveis foram afetados pelo aumento da concentração de glicose. No reator trabalhando sob 25000 mg/L de glicose, o rendimento e a produção volumétrica de H₂ foram limitados.

Estudos mostraram que a produção volumétrica de hidrogênio tem relação linear com a TCO. O aumento da carga orgânica até um certo ponto tende a promover uma maior produção de hidrogênio (SHIDA, 2008; BARROS, 2009; AMORIM, 2009; REIS, 2010).

Amorim (2012) operou um RALF que utilizou manipueira (resíduo líquido do processamento da mandioca) com concentração constante de 4000 mg/L. Constatou-se que o rendimento da produção de hidrogênio sofreu acréscimo de 0,31 para 1,91 mol H₂/mol glicose mediante o aumento da TCO teórica aplicada de 12 para 48 kg/m³/d, o que indica que o aumento da TCO favorece a produção de hidrogênio.

Lin *et al.* (2006) observaram que a produção volumétrica de hidrogênio cresceu gradativamente, com a TCO chegando a 18 g DQO/h/L no valor de TDH de 2,2 h. Por sua vez, Shida (2008) verificou uma produção volumétrica de hidrogênio também gradativa em função da TCO, a qual atingiu 104,2 kg glicose/m³/d no TDH de 1h. Similarmente, para

Amorim *et al.* (2009), essa relação gradativa provocou o aumento da geração de hidrogênio quando a TCO alcançou 116,6 kg DQO/m³/d no TDH de 1h.

3.3.3 Influência do pH

O pH é um fator que tem importância relevante na produção fermentativa de hidrogênio, pois pode influenciar a rota metabólica, bem como a ação da enzima (hidrogenase) que catalisa a redução de algumas substâncias pelo hidrogênio (WANG e WAN, 2009).

Estudos indicaram que o pH em níveis mais elevados pode reduzir a produção de hidrogênio; entretanto, caso o pH seja mantido em uma faixa adequada, há aumento da capacidade das bactérias em produzir hidrogênio. Alguns autores obtiveram valores que variam entre 4,0 e 7,0 (VAN GINKEL *et al.*, 2001; LEE *et al.*, 2003; FAN *et al.*, 2004; AMORIM, 2012).

Van Ginkel *et al.* (2001) obtiveram pH ótimo na faixa entre 5,0 e 6,0 para a produção de hidrogênio usando glicose como substrato e realizando o tratamento térmico do inóculo. Observou-se que baixos valores de pH limitam o crescimento de microrganismos metanogênicos que poderão vir a consumir o hidrogênio.

Lee *et al.* (2003) avaliaram o efeito da porosidade do leito sobre a produção de hidrogênio. Empregou-se sacarose como substrato e pré-tratamento ácido foi realizado para o inóculo. Verificou-se que os valores de pH variaram entre 6 e 7.

Fan *et al.* (2004) observaram que a concentração de substrato inicial e o pH influenciam a produção anaeróbia de hidrogênio. Esses autores obtiveram melhores resultados tanto na produção volumétrica de hidrogênio (90 mL/g sacarose) quanto no rendimento de hidrogênio (5,5 mL/h) com a concentração inicial de sacarose de 4,0 g/L e pH em torno de 5,4.

Amorim (2012) utilizou manipueira como substrato, realizando pré-tratamento térmico para o inóculo e trabalhando com valores de TDH de 8 a 1h. Observou-se que o pH variou entre 4 e 5,58 para a produção de hidrogênio.

3.3.4 Efeito da temperatura

A temperatura é um fator que influencia a atividade dos microrganismos fermentativos da acidogênese na produção de hidrogênio. Duas faixas ótimas de temperatura têm sido

associadas à digestão anaeróbia: a mesofílica (30 a 35°C) e a termofílica (50 a 55°C) (LETTINGA, 1995; POULSEN, 2003).

Elevadas temperaturas podem reduzir atividades desses microrganismos (WANG *et al.*, 2005). Alguns estudos sobre a influência da temperatura na produção de hidrogênio indicaram o intervalo mais adequado abrange a faixa mesofílica (30 a 40°C) (REIS, 2010; BARROS *et al.*, 2011; AMORIM *et al.*, 2014), ao passo que outros apontaram a faixa termofílica como sendo a ideal (McINERNEY, 1999; POULSEN, 2003).

Wang *et al.* (2005) observou que temperaturas entre 33 a 35 °C forneceram condições ótimas para a atividade dos microrganismos acidogênicos quando do uso de sacarose como fonte de carbono.

Mu *et al.* (2006) investigou diferentes temperaturas pertencentes à faixa mesofílica, constatando que o rendimento de hidrogênio aumentou continuamente na faixa de temperaturas de 33 a 39 °C, ao passo que diminuiu quando a temperatura chegou a 41 °C. Constatou-se também que a atividade dos microrganismos acidogênicos atingiu desempenhos mais altos em temperaturas entre 34 e 35,5 °C.

Amorim *et al.* (2014) operou um RALF destinado à digestão de manipueira em temperatura ambiente (28 ± 2 °C), uma vez que condições favoráveis para a atividade das bactérias acidogênicas foram alcançadas nessa condição.

3.3.5 Efeito do inóculo

Existe uma variedade de microrganismos que podem produzir hidrogênio. Os gêneros *Clostridium* e *Bacillus* são identificados como aqueles com mais espécies envolvidas na produção de hidrogênio (LIU *et al.*, 2006; HUNG *et al.*, 2007; AMORIM *et al.*, 2009). Os microrganismos podem ser empregados na forma de culturas puras (LIU *et al.*, 2006) ou na forma de culturas mistas (OH *et al.*, 2003; AMORIM *et al.*, 2009). Objetivando a aplicação em larga escala, as culturas mistas se mostram como o caminho mais viável; entretanto, o emprego de culturas mistas requer certos cuidados a fim de evitar o crescimento indesejável de microrganismos que consomem o hidrogênio no processo de fermentação (FERNANDES, 2008).

Algumas técnicas de tratamento do inóculo são aplicadas a fim de minimizar o crescimento de microrganismo metanogênicos consumidores de hidrogênio. Entre as técnicas

empregadas, destacam-se os tratamentos ácido, alcalino, térmico, com clorofórmio, entre outros.

Mu *et al.* (2007) analisaram os métodos de tratamento térmico, ácido e alcalino para um inóculo proveniente do lodo de culturas anaeróbias mistas. Os melhores resultados foram obtidos com o tratamento térmico. O rendimento de hidrogênio alcançado foi de 2,0 mol H₂/mol glicose.

Maintinguer *et al.* (2008) realizou o pré-tratamento térmico de um inóculo de águas residuárias suínas a 90 °C e por 15 min com a finalidade de promover a ativação das bactérias formadoras de esporos anaeróbios, tais como *Clostridium sp.*

Hu e Chen (2007) testaram três formas de pré-tratamento: térmico, ácido e com clorofórmio em um processo em batelada. Os resultados mostraram que o tratamento com clorofórmio foi o mais eficaz entre os três métodos testados. A produção de metano foi quase que totalmente inibida quando se adicionou 0,05% de clorofórmio no meio de cultura. Em contrapartida, a adição na porcentagem mencionada não afetou a produção de hidrogênio.

Desconsiderando o pré-tratamento, uma alternativa para a obtenção do inóculo a ser usado na produção de hidrogênio é o desenvolvimento da biomassa pelo processo de fermentação natural do efluente, conforme realizado por Leite *et al.* (2008). Tais autores obtiveram microrganismos anaeróbios a partir da fermentação natural de esgoto sintético, o qual também foi utilizado para alimentar o reator após a inoculação. Para que os microrganismos se multiplicassem e aderissem ao meio suporte, 2 L de água residuária sintética foram recirculados no reator anaeróbio de leito horizontal durante 1 semana, período após o qual a operação do reator foi iniciada. O reator foi operado por 366 dias, divididos em 7 fases. A 5ª fase foi a mais interessante para a produção de hidrogênio, apresentando as seguintes características operacionais: 2000 mg/L de glicose, pH entre 3,9 - 4,0 e TDH de 0,5 h.

3.4 Produção de hidrogênio utilizando resíduos agroindustriais

O Brasil é conhecido por seu grande potencial de produção de recursos renováveis, tais como produtos florestais, agrícolas e resíduos. De forma geral, os resíduos agroindustriais do processamento de produtos de origem vegetal (frutas, oleaginosas, fibrosas, madeiras, etc.) e origem animal (laticínios, avicultura de corte, aquicultura, etc.) apresentam diferentes constituintes em suas composições, os quais proporcionam muitas oportunidades de

agregação de valor. Como exemplo, esses resíduos podem ser utilizados como substratos para processos fermentativos, pois a matéria é constituída de carboidratos (ROSA *et al.*, 2011).

Os principais critérios para selecionar os substratos residuais a serem utilizados na produção de hidrogênio são a disponibilidade, o custo, o conteúdo de carboidratos e a biodegradabilidade. Os açúcares simples, tais como glicose, sacarose e lactose, são substratos biodegradáveis e preferenciais para a produção de hidrogênio. Entretanto, essas fontes de carboidratos puros são matérias-primas caras para a produção de hidrogênio. Em contrapartida, a utilização de resíduos agroindustriais para a produção de hidrogênio gera energia de baixo custo com o tratamento de resíduos simultâneo, além de favorecer o ambiente (KAPDAN e KARGI, 2006).

Mohan *et al.* (2008a) utilizaram águas residuárias de laticínio como substrato para a produção de hidrogênio. Os dados experimentais mostraram a viabilidade de geração de hidrogênio utilizando águas residuárias de laticínios como fonte primária de carbono por meio de um processo fermentativo anaeróbio.

Visando produzir hidrogênio, Santos *et al.* (2014) utilizaram a vinhaça como substrato e avaliaram o efeito de altos valores de TCO em dois RALFs. O primeiro reator foi operado com valores de TCO de 60,0; 90,0; 180,0 e 360,0 kg DQO/m³/d e concentração de vinhaça de 15000 mg DQO/L, enquanto o segundo foi operado com valores de TCO de 80,0; 120,0; 240,0 e 480,0 kg DQO/m³/d e concentração de vinhaça de 20000 mg DQO/L. Observou-se a maior produção de hidrogênio (1,49 L H₂/h/L_{reator}) no primeiro reator sob TCO de 360 kg DQO/m³/d.

Tenca *et al.* (2011) investigaram o efeito da proporção de mistura de resíduos de frutas-legumes e dejetos de suínos com o objetivo de maximizar a produção de hidrogênio por fermentação. Usou-se a relação de resíduo fruta-legume/suíno de 35/65, com TDH de 2 d em reatores operados semi-continuamente. A maior taxa de produção de hidrogênio foi de 3,27 L H₂/d/L_{reator}. Zhu *et al.* (2009) também utilizaram resíduos de suínos como substrato, porém suplementados com glicose para a produção fermentativa de hidrogênio. A alimentação do reator foi realizada semi-continuamente, com valores de pH variando de 4,7 a 5,9; temperatura controlada de 35°C e valores de TDH de 16, 20 e 24 h. As maiores produções de hidrogênio variaram de 21,4 – 38,3 L/d/L e foram verificadas no TDH de 16 h e no pH de 5,0.

Cappelletti (2009) estudou o efeito da concentração de manipueira sobre a produção fermentativa de hidrogênio com uma cultura pura de *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824.

Realizaram-se ensaios em biorreatores em batelada de 500 mL, com concentrações de 30, 15, 10, 7,5 e 5 g DQO/L e operados com temperatura de 36°C e pH = 7. Observou-se que não houve consumo total da matéria orgânica e que as concentrações menores, como 10, 7,5 e 5 g DQO/L, resultaram em maiores rendimentos, sendo que o melhor rendimento de hidrogênio se deu na menor concentração de manipueira (5 g DQO/L), alcançando 2,41 mols/mol glicose.

Amorim (2012), Cardoso (2013) e Vilela (2013) também estudaram a produção fermentativa de hidrogênio utilizando a manipueira como substrato. Esses autores empregaram RALFs na realização de seus ensaios e observaram que a manipueira pode ser utilizada para a produção de hidrogênio, o que confirma a habilidade dos microrganismos em fermentar resíduos agroindustriais ricos em carboidratos.

3.4.1 Resíduo líquido do coco

O coco se desenvolve em quase todas as regiões tropicais do mundo. É o fruto da palmeira *Cocos nucifera*, a qual se apresenta em diversas variedades de coqueiros que produzem frutos continuamente ao longo do ano, com pequena variação sazonal. Os cocos variam em cor, forma, tamanho, etc. Em geral, um coco comum, maduro, pesa cerca 1,0 a 1,5 kg e consiste de seis partes, a saber: epiderme, mesocarpo fibroso, endocarpo, albúmen, líquido opalescente e embrião (CALLADO e PAULA JR., 1999; WHITE, 2011).

A indústria do coco no estado de Alagoas tem um papel socioeconômico importante, empregando milhares de trabalhadores em postos que vão desde a plantação de coco até a produção de leite de coco, água de coco, óleo de coco, coco ralado, doces. De acordo com o IBGE (2013), a produção de coco na safra de 2012 do estado de Alagoas foi de 52205 toneladas (por mil frutos).

Segundo Silva (2009b), o processamento do coco seco envolve uma sequência de operações específicas desse fruto, correspondendo a seguinte sequência de operações: recepção; seleção; autoclavagem; retirada da polpa do coco; lavagem; despêliculagem (retirada da película); sanitização da polpa do coco, trituração e prensagem. Essa sequência é realizada para a obtenção do coco ralado úmido e do leite de coco integral, e dos seus derivados.

O processamento industrial do coco gera resíduos sólidos, líquidos e gasosos (FERREIRA *et al.*, 2004). De acordo com Callado e Paula Jr. (1999), os resíduos gerados

numa indústria de processamento de coco são casca de coco, aparas, brotos, rejeitos de polpa de coco, coco seco derramado e águas de lavagem. Esses resíduos devem ser tratados antes de serem lançados no meio ambiente.

Soletti *et al.* (2005) utilizaram efluente de resíduo de coco sintético, preparado pela adição de 1 L de leite de coco para 100 L de água, com pH de 5,25 e DQO de 1052 mg/L, visando o tratamento desse resíduo por meio de floculação (agente floculante: sulfato férrico – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). A unidade piloto de flotação por ar dissolvido foi operada com uma vazão de alimentação de 60 L/h. Observou-se uma redução na DQO de 86%.

Ferreira *et al.* (2004) caracterizaram o efluente líquido gerado na linha de produção de uma indústria de processamento de coco e realizaram o tratamento desse resíduo usando um reator biológico aeróbio em batelada sequencial, operado sob temperatura ambiente. Os valores máximos e mínimos de parâmetros físico-químicos obtidos para o efluente bruto coletado na indústria podem ser visualizados na Tabela 1. O tratamento realizado atingiu eficiências de remoção de DQO de até 73%.

Tabela 1 – Valores dos parâmetros físico-químicos do efluente industrial do processamento de coco.

Parâmetro	Máximo	Mínimo
T (°C)	31	28
DQO (mg/L)	4624,2	1803,2
ST (mg/L)	4220,0	2124,0
SF (mg/L)	1596,0	1208,0
SV (mg/L)	2624,0	916,0
SS (mg/L)	11,0	5,1
pH (mg/L)	6,20	5,52
AI (mg CaCO_3 /L)	16,2	0,0
AT (mg CaCO_3 /L)	97,3	54,1
AP (mg CaCO_3 /L)	81,1	54,1
AV (mg CaCO_3 /L)	201,2	130,1
N-NH $_4^+$ (mg/L)	1,8	0,8

Legenda: temperatura (T), demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio na forma de amônio (N-NH $_4^+$), sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos fixos (SF), alcalinidade total (AT), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade parcial (AP), ácidos voláteis (AV) e potencial hidrogeniônico (pH).

Fonte: Ferreira *et al.* (2004).

3.5 Produção de metano em reatores anaeróbios

Processos biológicos realizados em ambiente anaeróbio para a produção de metano são influenciados por uma série de fatores. Similarmente à produção de hidrogênio, alguns dos fatores mais importantes são as concentrações de substrato, nutrientes, temperatura, pH, TDH e o teor de sólidos.

A maioria dos microrganismos produtores de metano cresce em valores de pH entre 7 e 8. Além do crescimento microbiano, o pH também pode influenciar a solubilidade e a dissociação de importantes compostos, tais como sulfureto. A faixa de pH ótima para um reator de produção de metano operando em temperatura mesofílica entre 30 – 40 °C é 6,7 – 7,4. O reator não funcionará bem se o pH for inferior a 6 ou superior a 8. Baixos valores de TDH também podem resultar na lavagem das arqueias metanogênicas caso o TDH seja inferior à taxa de multiplicação dos microrganismos. Se o reator possuir material suporte para uma maior aderência da biomassa, pode-se diminuir o TDH do reator, a depender do sistema (POULSEN *et al.*, 2003).

Weber (2006) avaliou a produção de metano em RALF com decantador acoplado ao topo, a partir do efluente da fabricação de refrigerante e em temperatura mesofílica. A eficiência do sistema foi avaliada em cargas orgânicas de 0,09 a 4,00 kg DQO/m³/d. Quando a cultura de bactérias foi exposta a um aumento da carga aplicada de 3,0 para 4,0 kg DQO/m³/d, o sistema sofreu uma carga orgânica de choque. Obtiveram-se produções de biogás que variaram de 0,16 a 45,60 L CH₄/g DQO/d mediante cargas orgânicas de 0,09 a 3,0 kg DQO/m³/d.

Riaño *et al.* (2011) avaliaram a produção de metano por co-digestão anaeróbia de dejetos de suíno com água residuária de vinícola com reator operando em batelada e de modo semi-contínuo sob condições mesofílicas. Os experimentos em batelada revelaram que o maior rendimento de metano foi de 348 mL CH₄/g DQO/d, obtido com adição de 85% de água residuária de vinícola e 0,7 g DQO/g sólidos voláteis. A produção de metano a partir dos dejetos de suínos sem adição de água residuária de vinícola foi de 27 mL CH₄/g DQO/d. A operação com o reator no modo semi-contínuo revelou produções máximas de 635 mL CH₄/g DQO/d e 256 mL CH₄/g DQO/d com adição de 40% de água residuária de vinícola e sem adição, respectivamente.

Wong *et al.* (2014) avaliaram a produção de metano a partir da degradação do resíduo do processamento de óleo de palma em reator anaeróbio com agitador contínuo e sob

temperatura mesofílica de 35 °C. O reator foi operado em diferentes vazões de alimentação: 375, 450, 560, 750 e 1125 mL por dia, que correspondem a valores de TDH de 12, 10, 8, 6 e 4 dias. Observou-se que a degradação anaeróbia no reator metanogênico alcançou uma redução de DQO de 66% e uma taxa de produção de metano de 532,06 mL CH₄/d no TDH de 12 dias.

A resolução N° 8 da ANP, de 30 de janeiro de 2015, publicada no DOU de 2 de fevereiro de 2015 (ANP, 2015), aborda a especificação do biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais, destinado ao uso veicular (GNV) e às instalações residenciais e comerciais. Conforme essa resolução, o biometano atende à definição de biocombustíveis estabelecida na Lei nº12.490/2011. Nos cenários de curto e longo prazos, tendo em vista os incentivos que têm sido dados à inserção de biocombustíveis na matriz energética brasileira, o metano produzido por via biológica certamente terá um papel de destaque.

3.6 Reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF)

O RALF está inserido no grupo dos sistemas de alta taxa. Os sistemas de alta taxa têm como principal característica a capacidade de reter grandes quantidades de biomassa por elevado período de tempo, mesmo com a aplicação de baixos valores de TDH. Os reatores desse sistema podem ser classificados de acordo com o tipo de crescimento de biomassa, podendo ser reatores de crescimento microbiano disperso ou de crescimento microbiano aderido. O RALF corresponde ao sistema de alta taxa com crescimento microbiano aderido. Nesse reator são realizadas a expansão e a fluidificação do leito, as quais permitem a redução de problemas de entupimento, aumento da retenção de biomassa e do contato com o substrato, de modo que o TDH exigido é reduzido em relação ao reator de leito fixo (McINERNEY, 1999; ZHANG *et al.*, 2007; REIS, 2010).

Diversos estudos empregaram RALFs para a produção de hidrogênio em razão das vantagens que o processo anaeróbio fluidificado do meio permite (WU *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2007; AMORIM *et al.*, 2009; BARROS *et al.*, 2011; AMORIM *et al.*, 2014).

Wu *et al.*(2003) observaram que o RALF pode ser operado com TDH igual ou inferior a 2 horas, ou seja, que pode estabilizar em valores de TCO elevados. Esses autores obtiveram produção volumétrica e rendimento máximo de hidrogênio máximo de 0,93 L/h/L e 2,67 mol H₂/mol sacarose, respectivamente, quando operaram o reator com TDH de 2 h.

Amorim *et al.* (2009) utilizaram água residuária sintética à base de glicose para avaliar a produção de hidrogênio em RALF. Tais autores operaram o reator com TDH variando entre 8 e 1 h. Observou-se que o rendimento da produção de hidrogênio aumentou de 1,41 a 2,49 mol H₂/mol glicose quando o TDH diminuiu de 8 para 2 h.

Barros *et al.* (2011) avaliaram a produção de hidrogênio em RALF utilizando como materiais suportes polietileno e pneu inservível. Esses autores encontraram o melhor desempenho quando da utilização do pneu. Nessa situação, o rendimento máximo de hidrogênio foi de 2,25 mol H₂/mol glicose, verificado no TDH de 2 horas.

Amorim *et al.* (2014) utilizaram um RALF alimentado com água residuária do processamento de mandioca a fim de avaliar a produção de hidrogênio. Tais autores operaram o reator com TDH variando entre 8 e 1 h (28 a 161 kg DQO/m³/d). Observou-se que o rendimento de produção de hidrogênio aumentou 0,13 a 1,91 mol H₂/mol glicose quando o TDH diminuiu de 8 para 2 h. A taxa de produção de hidrogênio, por sua vez, aumentou de 0,20 até 2,04 L/h/L quando o TDH diminuiu de 8 para 1 h.

3.6.1 Influência do material suporte

A sobrevivência e o crescimento dos microrganismos no ambiente de um digestor anaeróbio dependem de fatores como temperatura, disponibilidade de nutrientes e estratificação. Esses microrganismos superam a instabilidade do ambiente em que vivem pela adesão a uma superfície. Essa forma de imobilização microbiana, através da adesão, pode se dar em superfície fixas (processo anaeróbio de leito fixo) ou em superfícies móveis (processo anaeróbio de leito fluidificado) (KINDZIERSKI *et al.*, 1995).

De acordo com Peixoto (2011), a maioria dos reatores anaeróbios de leito fluidificado produtores de hidrogênio são operados sob baixos valores de TDH. Por essa razão, o uso de materiais suporte para adesão da biomassa se torna importante para conservar concentrações satisfatórias de microrganismos nos sistemas.

Os principais requisitos que o material suporte deve apresentar para permitir boa aderência da biomassa anaeróbia sobre as partículas são: ser estruturalmente resistente à abrasão; ser biologicamente e quimicamente inerte; permitir maior aderência de sólidos biológicos; possuir porosidade elevada; ser suficientemente leve para facilitar a fluidificação; ser de baixo custo (viabilizando o processo não apenas tecnicamente, mas também economicamente) (KINDZIERSKI *et al.*, 1995).

Dentre os materiais suportes mais frequentemente empregados em reatores anaeróbios, tem-se argila expandida (cinasita) (SHIDA, 2008; AMORIM *et al.*, 2009; LEITE *et al.*, 2008; CHANG *et al.*, 2002; AMORIM *et al.*, 2013), pneu inservível triturado e PET (BARROS *et al.*, 2010), carvão ativado (LEE *et al.*, 2003), polietileno de baixa densidade, espuma de poliuretano e cerâmica especial (sílica aluminosa) (PEIXOTO, 2011), concha de Sururu (SILVA, 2009a; AMORIM *et al.*, 2013).

Chang *et al.* (2002) examinaram três materiais suporte (carvão ativado, argila expandida e espuma de poliuretano) em ensaio em batelada visando a produção de hidrogênio. Observou-se que o carvão ativado e a argila expandida acarretaram melhores desempenhos. As produções de hidrogênio foram de 1010 mL (carvão ativado), 980 mL (argila expandida) e 190 mL (espuma de poliuretano).

Leite *et al.* (2008) observaram o desempenho da argila expandida em reator anaeróbio horizontal de leito fixo alimentado com água residuária sintética à base de glicose e operado com tempos de retenção hidráulica de 0,5 a 2 h. Segundo esses autores, a argila expandida permitiu boa aderência da biomassa anaeróbia sobre as partículas do reator, produzindo com sucesso hidrogênio e ácidos orgânicos em todo o período de funcionamento.

Amorim *et al.* (2013) avaliaram a produção de hidrogênio e metano em um processo fermentativo em sistema de duas fases operando com reatores anaeróbios. Argila expandida foi usada como material suporte para a produção de hidrogênio no RALF (produção máxima de 2,04 L/h/L) e conchas de Sururu para a produção de metano no reator de leito fixo (produção máxima de 42,463 L/h/L). Constatou-se que a concha de Sururu atuou como neutralizador do pH no reator.

3.7 Produção biológica de hidrogênio e metano em um sistema fermentativo de duas fases

Os sistemas de digestão anaeróbia de duas fases podem apresentar vantagens no tratamento de águas residuárias, pois são mais estáveis em comparação aos sistemas de fase única. Sistemas fermentativos de duas fases permitem a seleção de diferentes microrganismos em cada reator, melhorando a retenção de sólidos e a estabilidade do processo, uma vez que a fase acidogênica (primeira fase) tem uma melhor capacidade de assimilar choques de cargas orgânicas, variações de temperatura e pH (McINERNEY, 1999; DEMIREL *et al.*, 2005; PEIXOTO, 2011).

Sistemas de tratamento anaeróbio de duas fases são particularmente adequados para águas residuárias contendo altas concentrações de sólidos orgânicos em suspensão, tais como águas residuárias de indústrias alimentícias e agrícolas. O desempenho de um reator acidogênico é de grande importância especialmente durante a estabilização anaeróbia de duas fases, uma vez que esse reator deve fornecer o substrato mais adequado para o reator metanogênico na fase subsequente (DEMIREL *et al.*, 2005).

Outra vantagem que merece destaque é o uso do sistema de digestão anaeróbia em duas fases para a obtenção de bioenergia. Na fase acidogênica/acetogênica podem ser obtidos o biohidrogênio e outros metabolitos de interesse (tais como etanol e ácidos orgânicos), enquanto na fase metanogênica o biometano pode ser obtido. Deve-se destacar também que uma das etapas mais importantes (que torna a operação em duas fases vantajosa) é a possibilidade de controlar o pH entre as etapas (LULLIO *et al.*, 2014).

O controle do pH e do TDH permite otimizar o crescimento dos microrganismos dos reatores separadamente. As bactérias acidogênicas/acetogênicas (na primeira fase) crescem a um pH mais baixo (pH entre 4 e 6) e um TDH mais curto (tipicamente de 1 h a 2 d, dependendo do mecanismo do reator), enquanto as arqueias metanogênicas (na segunda fase) tem crescimento mais lento e necessita de um TDH maior (tipicamente de 12 h a 20 d, dependendo do mecanismo do reator), exigindo um pH mais neutro (COONEY *et al.*, 2007).

Mohan *et al.* (2008b) avaliaram a produção simultânea de hidrogênio e metano em dois reatores anaeróbios em batelada. Esses autores usaram água residuária sintética no biorreator acidogênico (carga orgânica de 4,75 kg DQO/m³/d) em condições acidófilas (pH = 6,0) para a produção de hidrogênio. O efluente desse reator alimentou o biorreator metanogênico (pH = 7,0) para gerar metano. Após 60 dias, o biorreator acidogênico mostrou uma produção de 16,91 mmol H₂/d, com remoção de DQO de 36,56%, ao passo que o biorreator metanogênico apresentou uma remoção de DQO de 54,44%. A produção de metano variou de 1,79 e 11,89 mmol CH₄/d durante os 65 dias de operação. Os autores concluíram que a integração dos reatores parece ser uma abordagem promissora e sustentável para a geração de hidrogênio com águas residuárias. Nesse sentido, verificou-se que o sistema integrado alcançou uma eficiência significativa de remoção de DQO.

Venetsaneas *et al.* (2009) estudaram soro de queijo como substrato para a produção de hidrogênio e metano em um sistema de duas fases contínuo e sob temperatura mesofílica. A produção de hidrogênio (primeira fase) foi investigada em um TDH de 24 h por meio de um reator de tanque agitado continuamente (CSTR) de 500 mL. Obtiveram-se uma produtividade

de 2,90 L H₂/L/d e um rendimento de 0,78 mol H₂/mol glicose quando a alcalinidade foi completada. Quando utilizado um controlador automático de pH para manter um valor constante de pH de 5,2; a produtividade foi de 1,9 L H₂/L/d e o rendimento foi de 0,61 mol H₂/mol glicose. O efluente do CSTR de produção de hidrogênio foi utilizado para alimentar o reator metanogênico (segunda fase), que consistia de um CSTR de 3 L com TDH de 20 d. A produtividade do metano foi de 1 L CH₄/L/d. A redução da matéria orgânica foi de 95%, demonstrando que o soro de queijo pode ser utilizado para a produção de hidrogênio e metano em um processo de duas fases.

Peixoto (2011) avaliou a produção de hidrogênio com posterior geração de metano a partir do efluente acidogênico em reatores anaeróbios contínuos e em batelada. Tal autor utilizou esgoto sanitário, água de parboilização de arroz e vinhaça como substratos. Observou-se que a vinhaça foi o substrato associado ao melhor desempenho na produção sequencial de hidrogênio e metano, atingindo produção máxima de hidrogênio de 0,84 mL/h e rendimento máximo de metano de 255,44 mL CH₄/g DQO nos reatores em batelada.

Amorim *et al.* (2013) avaliaram a produção de hidrogênio a partir da manipueira com geração de metano posteriormente ao processo acidogênico em um processo contínuo. Um RALF foi empregado para a produção de hidrogênio e um reator de leito fixo para a produção de metano. Obtiveram-se os seguintes valores de produção máxima: hidrogênio de 2,04 L/h/L (TDH = 1 h) e metano de 61,898 L/h/L (TDH = 12 h).

3.8 Considerações finais

Por meio da revisão bibliográfica realizada, obteve-se um delineamento dos conhecimentos necessários para o desenvolvimento do presente trabalho, de forma a promover o alcance dos objetivos.

A produção biológica de hidrogênio por fermentação em reatores anaeróbios se destaca por sua eficiência, sem geração significativa de gases poluentes que contribuam para o aumento do aquecimento global, por sua tecnologia simples e de baixo custo, pela possibilidade de produção contínua (não necessita da presença de luz) e de utilização de resíduos industriais ricos em carboidratos como substrato (MIZUNO *et al.*, 2000). A produção biológica de metano, por sua vez, contribui para aumentar a viabilidade econômica do processo de digestão anaeróbica, já que também se trata de um gás com potencial para ser utilizado como combustível. Nesse sentido, a já mencionada resolução N° 8 da ANP

especifica a participação do metano obtido por digestão anaeróbia na matriz energética nacional, de modo a estimular a demanda de energia desse gás em diferentes setores.

A operação do sistema em duas fases se torna vantajosa pela possibilidade de controlar o pH e o TDH separadamente. Além disso, esse sistema permite que a carga orgânica seja reduzida adicionalmente em comparação ao sistema de uma única fase.

Atualmente, a utilização de resíduos agroindustriais ricos em carboidratos como substrato para a produção de hidrogênio vem chamando a atenção de pesquisadores, já que fontes puras de carboidratos, tais como glicose, sacarose e lactose, podem tornar o processo economicamente inviável.

De acordo com Ferreira *et al.* (2004), o resíduo agroindustrial do processamento do coco é constituído por ácidos graxos, apresentando DQO entre 4624 mg/L e 1803 mg/L e pH ácido no intervalo de 5,5 a 6,2; o que favorece a produção de hidrogênio.

No contexto descrito, o presente estudo objetiva analisar o comportamento do resíduo industrial do processamento do coco como substrato em RALFs destinados à produção de hidrogênio e metano em um sistema de duas fases.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para facilitar a identificação, os reatores anaeróbios de leito fluidificado foram nomeados com as siglas RALF₁ (produção de hidrogênio) e RALF₂ (produção de metano). O RALF₁ foi alimentado com o resíduo agroindustrial bruto do processamento do coco, ao passo que o RALF₂ foi alimentado pelo efluente do RALF₁.

4.1 Água residuária agroindustrial proveniente do processamento do coco

A água residuária agroindustrial proveniente do processamento do coco foi obtida numa indústria alimentícia especializada em processamento de coco seco localizada no município de Maceió, estado de Alagoas. A Figura 2 mostra o tanque onde eram realizadas as coletas do efluente antes que esse fosse conduzido para a estação de tratamento de efluente da indústria.

Figura 2 – Tanque de coleta do efluente do processamento industrial de coco.



Fonte: autoria própria.

A opção pelo efluente gerado numa indústria de processamento de coco é justificada pelo fato desse resíduo apresentar características mais realísticas em comparação às aquelas do efluente produzido sinteticamente, de modo que o efluente sintético poderia não representar com segurança a água residuária obtida do processo industrial real.

O resíduo do processamento do coco foi coletado com frequência de uma vez por semana ao longo de todo o período de operação dos reatores, sendo armazenado em recipientes de 10 e 20 L que foram mantidos em freezer a -20°C, o que induziu o congelamento do líquido. Para a alimentação do reator, o resíduo era descongelado sob

temperatura ambiente e acrescido de 2 g de glicose para cada litro do resíduo a fim de suplementar seu conteúdo de carboidratos.

4.2 Material suporte

O material suporte escolhido para oferecer adesão à biomassa no RALF₁ foi a argila expandida (cinasita) em decorrência de seu bom desempenho em trabalhos anteriores (SHIDA, 2008; LEITE *et al.*, 2008; CHANG *et al.*, 2002; AMORIM, 2009; AMORIM *et al.*, 2014), pela sua facilidade de aquisição e pelo seu baixo custo. A argila expandida possui as características físicas fornecidas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características físicas da argila expandida (cinasita).

Características	Valor
Densidade real (g/cm ³)	1,50
Densidade aparente (g/cm ³)	1,06
Diâmetro médio do poro (µm)	0,19

Fonte: Ortega et al. (2001).

A argila expandida foi adquirida no diâmetro entre 1,6 e 2,2 cm como pedras para uso de jardinagem, conforme pode ser observado na Figura 3. Inicialmente a argila expandida foi triturada e peneirada para que sua granulometria fosse reduzida à faixa entre 2,8 e 3,35 mm.

Em seguida, foi lavada e colocada em um recipiente contendo água para o teste de seleção das partículas de argila. Por meio desse teste, as partículas de argila selecionadas como material suporte para o RALF₁ foram as que apresentaram densidade maior em comparação à da água (isto é, as que afundaram no recipiente foram as partículas de argilas utilizadas no reator). A Figura 4 mostra o processo pelo qual a argila passou até chegar à faixa granulométrica desejada para o reator.

Figura 3 – À esquerda, argila expandida antes de ser triturada; à direita, argila expandida após o processo de redução granulométrica.



Fonte: autoria própria.

Figura 4 – Processo de redução granulométrica da argila expandida: (a) trituração no moinho; (b) trituração manual; (c) e (d) peneiramento; (e) argila expandida na faixa granulométrica desejada (2,8–3,35mm) após o peneiramento.



Fonte: autoria própria.

O material suporte usado para a aderência da biomassa do RALF₂ foi a concha de sururu triturada. De acordo com Silva (2009a), o sururu (*Mytella falcata*) é um molusco lamelibrânquio da família *Mytilidae* amplamente distribuído na América Latina. No estado de Alagoas, o sururu tem como um dos habitats a lagoa Mundaú, especialmente nas partes mais rasas da lagoa, onde se encontra em colônias numerosas. A sobrevivência do sururu está intimamente relacionada à salinidade da água, que deve estar entre 5 e 15%. A Tabela 3 mostra a composição química média da concha de sururu.

Tabela 3 – Composição química média da concha de sururu.

Substância	%
Óxido de Silício (SiO ₂)	0,80
Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃)	2,43
Óxido de Cálcio (CaO)	43,12
Óxido de Magnésio (MgO)	3,52
Óxido de Sódio (Na ₂ O)	0,47
Óxido de Potássio (K ₂ O)	0,02
Resíduo Insolúvel	0,34
Perda ao Rubro	47,36
Outras substâncias não detectadas	1,94

Fonte: Gomes *et al.* (2004) *apud* Silva (2009a).

A concha de sururu foi escolhida para atuar como material suporte do reator metanogênico em razão de seu potencial neutralizador de pH, o qual foi verificado em Silva (2009a) e Amorim *et al.* (2013). A Figura 5 apresenta uma amostra de concha de sururu utilizada na pesquisa.

Figura 5 – Concha de sururu triturada.



Fonte: autoria própria.

4.3 Inóculo

Os microrganismos anaeróbios usados na inoculação do RALF₁ foram obtidos a partir da fermentação natural da água residuária do processamento do coco. O procedimento de inoculação do reator foi adaptado do trabalho de Leite *et al.* (2008), no qual o efluente coletado na indústria (15 L) ficou exposto ao ambiente por 72 horas e, em seguida, foi suplementado com 2 g/L de glicose e bombeado para o RALF₁, passando a recircular durante 48 horas entre o barrilete e o reator a fim de promover o contato do material suporte com os microrganismos. De acordo com Amorim (2009), a velocidade mínima de fluidificação para a argila expandida é de 1,24 cm/s. Essa velocidade foi considerada como base para regular a vazão da bomba responsável pela recirculação. Sendo assim, a vazão de recirculação foi de 32 cm³/s, correspondendo a uma velocidade de recirculação de 1,45 cm/s. Após o procedimento de inoculação do sistema, o RALF₁ foi alimentado com água residuária do processamento do coco suplementada com a já mencionada solução aquosa da glicose a 2 g/L.

O RALF₂ foi inoculado com lodo de um reator UASB usado no tratamento de esgoto sanitário. A vazão de recirculação foi ajustada de modo que as conchas de sururu trituradas circulassem a uma velocidade 30% superior à velocidade mínima de fluidificação no reator. Sendo assim, a vazão de recirculação foi de 42,83 cm³/s, correspondendo a uma velocidade de recirculação de 1,94 cm/s. Definida a vazão de recirculação, colocou-se em um recipiente 15 L de uma mistura do efluente do RALF₁ (substrato) e do resíduo do reator UASB (inóculo). Sendo a proporção da mistura composta por 10% do inóculo e 90% do substrato, para cada litro dessa mistura foram adicionados 1,25 g de bicarbonato de sódio. Essa mistura foi

recirculada durante 9 d entre o recipiente e o reator, similarmente a um processo em batelada. A cada 2 d de recirculação na fase de inoculação eram adicionados 15g de glicose a fim de que fosse mantida a alimentação dos microrganismos. Essa recirculação promoveu a adaptação da população microbiana no reator, utilizando-se a casca de sururu para a adesão. Após o período de 9 d de recirculação, o reator foi operado com alimentação contínua do efluente do RALF₁.

4.4 Reatores anaeróbios de leito fluidificado

Os reatores anaeróbios de leito fluidificado empregados no presente estudo foram construídos em acrílico transparente, com altura de 190 cm, diâmetro interno de 5,3 cm, espessura de 5 mm e volume total de 4192 cm³. Esses reatores foram equipados com separadores gás-líquido que permitiram a realização das análises das frações gasosa e líquida, as quais foram coletadas separadamente. A Figura 6 mostra o RALF₁ e o RALF₂ em operação, com destaque para os separadores gás-líquido.

Figura 6 – Fotografia do RALF₁ e do RALF₂ em operação, com destaque para os separadores gás-líquido de ambos os reatores.



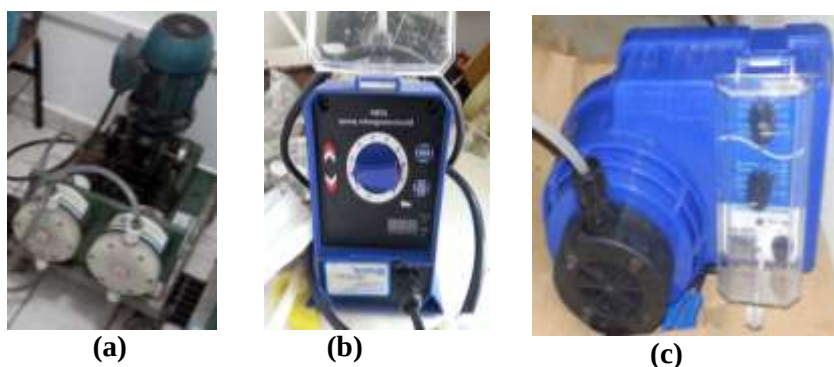
Fonte: autoria própria.

O RALF₁ foi preenchido com a argila expandida até uma altura de 90 cm da base do reator, de acordo com o procedimento aplicado por Amorim (2009), correspondendo a uma massa de aproximadamente de 1,150 kg e a um volume de 743,33 mL do conteúdo do reator.

O RALF₂, por sua vez, foi preenchimento com a concha de sururu triturada até uma altura de 90 cm da base do reator, correspondendo a uma massa aproximadamente de 1,293 kg e a um volume de 612 mL do interior reator.

A cada reator foram acopladas duas bombas: uma para recirculação do efluente e outra para alimentação do reator. A bomba responsável por recircular a água residuária foi da marca ECOSAN, com vazão de 10 a 200 L/h e pressão de 6 kg/cm² (Figura 7a), de acordo com o fornecedor. As bombas utilizadas para alimentação dos reatores foram da marca DOSITEC, modelo JCM1, com vazão máxima de 3,8 L/h e pressão máxima de 7,6 bar (RALF₁), e dosadora da marca EXATTA, de modelo EX0507, com vazão máxima de 5 L/h e pressão máxima de 7 bar (RALF₂), de acordo com o fornecedor (Figuras 7b e 7c).

Figura 7 – (a) Bomba de recirculação; (b) bomba de alimentação RALF₁; (c) bomba de alimentação RALF₂.



Fonte: autoria própria.

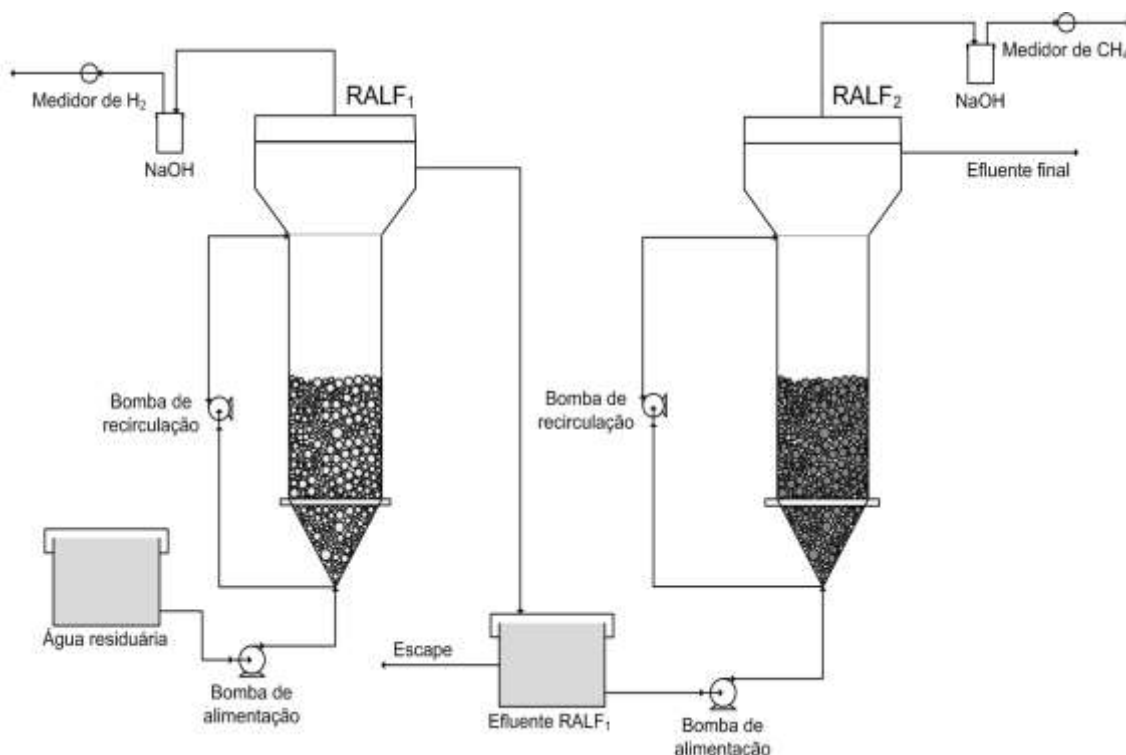
O esquema de instalação e operação em série dos reatores anaeróbios de leito fluidificado (RALF₁ e RALF₂) para a produção de hidrogênio e metano pode ser observado na Figura 8.

4.5 Operação dos reatores

Os reatores foram operados continuamente, sob temperatura ambiente. A variação da temperatura foi acompanhada por um termômetro que registrou valores entre 26 e 32 °C.

Durante a operação dos reatores, avaliou-se o efeito da taxa de carregamento orgânico (TCO) através da variação progressiva do tempo de detenção hidráulica (TDH) à qual os reatores foram submetidos. Dessa forma, analisou-se os desempenhos quanto à produção de hidrogênio utilizando o efluente do processamento de coco no RALF₁ e à produção de metano utilizando o efluente acidogênico do RALF₁ no RALF₂.

Figura 8 – Esquema de instalação e operação do RALF₁ e RALF₂.



Fonte: autoria própria.

Os tempos de operação dos reatores foram de 186 dias para o RALF₁ e 121 dias para o RALF₂. A vazão em cada fase experimental foi estabelecida em função do TDH correspondente, sendo obtida pela razão entre o volume útil do reator e o TDH. O RALF₁ foi operado com volume útil de 3448,67 mL, enquanto o RALF₂ trabalhou com volume útil de 3580 mL. Os dados médios de vazão, TDH e TCO operados em cada fase experimental e referentes aos dois reatores podem ser visualizados na Tabela 4.

A alimentação do RALF₂ se deu pelo efluente do RALF₁, da seguinte maneira: os efluentes do RALF₁ associados aos valores de TDH 6 e 4 h alimentaram a fase correspondente a 32 h do RALF₂, ao passo que o efluente do RALF₁ gerado no TDH de 2 h alimentou as fases correspondentes aos valores de TDH de 24 e 12 h do RALF₂.

Durante a operação dos reatores, optou-se por não controlar o pH com a finalidade de observar o comportamento do sistema e reduzir os custos operacionais dos mesmos. Ao longo do experimento, a média do pH efluente do RALF₁ foi próxima a $4,0 \pm 0,38$, ao passo que o valor correspondente ao RALF₂ foi de $7,10 \pm 0,37$.

Tabela 4 – Vazão, TDH e TCO adotados em cada fase experimental no RALF₁ e no RALF₂.

RALF ₁					
Fase experimental	Tempo de operação (d)	TDH (h)	Vazão (mL/h)	TDH real (h)	TCO real (kg/m ³ /d)
1	24	7	496,80 ± 22,3	6,91 ± 0,32	28,41 ± 7,8
2	36	6	569,33 ± 11,3	6,02 ± 0,12	36,48 ± 13,8
3	45	4	855,40 ± 9,0	4,00 ± 0,04	47,65 ± 15,9
4	67	2	1713,49 ± 20,0	2,00 ± 0,02	83,76 ± 46,5
5	13	1	3433,64 ± 21,3	1,00 ± 0,01	253,60 ± 73,9
RALF ₂					
Fase experimental	Tempo de operação (d)	TDH (h)	Vazão (mL/h)	TDH real (h)	TCO real (kg/m ³ /d)
1	61	32	107,36 ± 4,9	33,41 ± 1,47	3,70 ± 0,9
2	50	24	150,93 ± 13,4	23,90 ± 2,08	4,78 ± 1,2
3	10	12	295,79 ± 2,8	12,10 ± 0,11	9,49 ± 1,6

Fonte: autoria própria.

4.6 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram realizadas periodicamente. O monitoramento dos reatores foi avaliado a partir de diversos parâmetros, a saber: demanda química de oxigênio (DQO), pH, sólidos, alcalinidade, ácidos voláteis totais, carboidrato (glicose), conteúdo do biogás, ácidos orgânicos voláteis e álcoois. As metodologias e frequências de realização de medição de cada parâmetro e análise estão apresentadas na Tabela 5. Além dos parâmetros citados na Tabela 5, a temperatura, a altura do leito e a vazão do reator também foram monitoradas com frequência diária.

Os métodos empregados para caracterização do efluente industrial foram executados em conformidade com Dubois et al. (1956) para carboidratos, Dillalo e Albertson (1961) para ácidos voláteis totais e Ripley et al. (1986) para alcalinidade. Para os demais parâmetros, as análises foram realizadas de acordo com APHA: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998).

As medições de absorvância das amostras de DQO foram realizadas usando o espectrofotômetro da Hach – DR 2500, a fim de avaliar a degradação da matéria orgânica.

A determinação do pH foi realizada eletronicamente com a utilização do medidor de pH da marca TECNAL, modelo TEC-2, para monitorar as condições acidogênicas da população microbiana do RALF₁, pois é necessário evitar o crescimento de microrganismos

que inibam a produção de hidrogênio, principalmente os metanogênicos. O monitoramento do pH do RALF₂ foi realizado no mesmo medidor a fim de verificar a neutralidade desse parâmetro, condição que favorece a população microbiana metanogênica.

Para as determinações de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV), empregaram-se membranas de fibra de vidro de porosidade de 1,2 µm. Os SSV serviram para estimar a fração de microrganismos presentes no reator.

Tabela 5 – Frequências de análise para monitoramento dos reatores.

Análises/parâmetro	Frequência	Metodologia
pH	5x semana	APHA: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998)
DQO	2x semana	
Sólidos (SSF, SST, SSV)	2x semana	
Ácidos voláteis totais	2x semana	Dillalo e Albertson (1961)
Alcalinidade	2x semana	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Carboidrato	2x semana	Dubois <i>et al.</i> (1956)
Conteúdo do biogás	2x semana	MilliGascounter (Ritter); Cromatografia gasosa (SHIMADZU GC-2010 Plus)
Ácidos orgânicos voláteis e álcoois	1x semana	Adorno <i>et al.</i> (2014), por cromatografia gasosa (SHIMADZU GC-2010 Plus)

Fonte: autoria própria.

As taxas de produção de hidrogênio e metano foram medidas por meio de um MilliGas-Counter da Ritter (Type TG1; Ritter Inc., Germany). Entre o reator e o medidor volumétrico MilliGas-Counter, acoplou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 5 mol/L para que o CO₂ presente no biogás fosse retido, de modo que apenas os gases hidrogênio e metano de cada reator fossem medidos. A Figura 9 mostra o medidor volumétrico do biogás MilliGas-Counter da Ritter acoplado à solução de NaOH.

O procedimento de medição da vazão volumétrica do biogás foi baseado no trabalho de Peixoto (2008) e realizado através da quantificação da vazão do gás medido pelo MilliGas-Counter por 10 vezes consecutivas, registrando-se seu volume e tempo correspondentes. A média aritmética das vazões foi considerada.

Figura 9 – Medidor de gás MilliGas-Counter acoplado à solução de NaOH.



Fonte: autoria própria.

A composição do biogás (H_2 , CH_4 e CO_2) produzido durante a produção fermentativa do RALF₁ e do RALF₂ foi monitorada em função do tempo por meio da técnica de cromatografia gasosa, em conformidade com o método aplicado por Maintinguer *et al.* (2008). Utilizando um cromatógrafo Shimatzu modelo GC 2010 (software *GC Solution*), com um detector de condutividade térmica e como gás de transporte o árgon. As temperaturas do injetor, detector e coluna foram mantidas a 30 °C, 200 °C e 230 °C, respectivamente.

Os metabólitos solúveis (ácidos orgânicos voláteis e álcoois) produzidos durante a produção fermentativa dos reatores foram monitorados também em função do tempo por meio da técnica de cromatografia gasosa (cromatógrafo Shimatzu modelo GC 2010, software *GC Solution*) com detector de ionização de chama (FID) e coluna HP-INNOWAX de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, com hidrogênio como gás de arraste, de acordo com o método descrito por Adorno *et al.* (2014).

Os ácidos orgânicos voláteis (acético, propiônico, butírico e capróico) foram determinados pelo método de extração com éter etílico. As condições cromatográficas para a separação e quantificação dos ácidos foram:

- Rampa de temperatura: 100 °C (1') 8 °C/min, 150 °C (1') 35 °C/min, 200 °C (1');
- Temperatura do injetor: 250 °C;
- Temperatura do detector: 300 °C;
- Razão de Split: 10;
- Fluxo do gás de arraste (H_2): 30 mL/min;

- Fluxo do gás auxiliar (N₂): 30 mL/min;
- Fluxo do gás da chama (ar sintético): 300 mL/min;
- Tempo total de análise: 12 min (aproximadamente).

Condições de injeção das amostras:

- Armazenamento da amostra em freezer: 30 min;
- Volume injetado: 1 µL, seringa *gastight* de vidro, mantida em freezer por 15 min antes da injeção.

Os álcoois (etanol) foram determinados pelo método por headspace com injeção manual. As condições cromatográficas para a determinação do etanol foram:

- Rampa de temperatura: 35 °C (0') 2 °C/min, 38 °C (0') 10 °C/min, 75 °C (0') 35 °C/min, 120 °C (1') 10 °C/min, 170 °C (2');
- Temperatura do injetor: 250 °C;
- Temperatura do detector: 280 °C;
- Razão de Split: 1,0;
- Fluxo do gás de arraste (H₂): 30 mL/min;
- Fluxo do gás auxiliar (N₂): 30 mL/min;
- Fluxo do gás da chama (ar sintético): 300 mL/min;
- Tempo total de análise: 15min (aproximadamente).

Condições de injeção das amostras:

- Tempo de aquecimento da amostra: 13 min em uma placa aquecedora a 100 °C;
- Volume injetado: 400 µL, seringa mantida na estufa a ±90 °C por 15 min antes da injeção.

4.7 Cálculo dos principais parâmetros

As definições matemáticas dos principais parâmetros aplicados neste trabalho estão descritas a seguir: rendimento do hidrogênio (HY), na Equação (3); taxa de produção de H₂ (HPR), na Equação (4); conversão de glicose, na Equação (5); taxa de produção de CH₄ (MPR), na Equação (6); rendimento de CH₄ (MY), na Equação (7); taxa de carregamento

orgânico real aplicada (TCO real), na Equação (8); balanço de massa em termos da demanda química de oxigênio teórica total ($DQO_{\text{teórica total}}$), na Equação (9); demanda química de oxigênio dos metabólitos, na Equação (10).

$$HY = \frac{\text{Quantidade de H}_2 \text{ produzido(mol)}}{\text{Quantidade de glicose consumida(mol)}} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$HPR = \frac{\text{Quantidade de H}_2 \text{ produzido(L)}}{TDH \text{ (h)} \times \text{Volume útil do reator(L)}} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\text{Conversão da glicose} = 100 \times \frac{(\text{Glicose}_{\text{afluente}} - \text{Glicose}_{\text{efluente}})}{\text{Glicose}_{\text{afluente}}} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$MPR = \frac{\text{Quantidade de CH}_4 \text{ produzido (L)}}{TDH \text{ (h)} \times \text{Volume útil do reator(L)}} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$MY = \frac{\text{Quantidade de CH}_4 \text{ produzido(L)}}{\text{Quantidade de DQO consumida (g)}} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$TCO \text{ real} = \frac{DQO_{\text{afluente}}}{\text{Volume útil do reator (L)} \div \text{Vazão}} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$DQO_{\text{Teórica Total}} = DQO_{\text{Teórica da Glicose}} + DQO_{\text{Teórica da Biomassa}} + DQO_{\text{Teórica dos Metabólitos}} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\begin{aligned} DQO_{\text{Teórica dos Metabólitos}} = & C_{\text{HAc}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times DQO_{\text{Teórica do Acético}} \left(\frac{\text{g O}_2}{\text{g HAc}} \right) + \\ & C_{\text{HBu}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times DQO_{\text{Teórica do Butírico}} \left(\frac{\text{g O}_2}{\text{g HBu}} \right) + \\ & C_{\text{HCa}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times DQO_{\text{Teórica do Capróico}} \left(\frac{\text{g O}_2}{\text{g HCa}} \right) + \\ & C_{\text{HPr}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times DQO_{\text{Teórica do Propiônico}} \left(\frac{\text{g O}_2}{\text{g HPr}} \right) + \\ & C_{\text{EtoH}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times DQO_{\text{Teórica do Etanol}} \left(\frac{\text{g O}_2}{\text{g EtoH}} \right) + \end{aligned} \quad (\text{Eq. 10})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta pesquisa através de gráficos e tabelas, mostrando o desempenho dos reatores anaeróbio de leito fluidificado utilizando no RALF₁ o resíduo de processamento do coco para produção de hidrogênio e no RALF₂ o efluente do RALF₁ para produção de metano. O comportamento de cada parâmetro foi apresentado de acordo com cada fase de operação em função do tempo de detenção hidráulica.

5.1 Caracterização do resíduo

A Tabela 6 apresenta a caracterização do efluente do processamento de coco coletado na indústria de derivados alimentícios de coco.

Tabela 6 – Caracterização do efluente do processamento de coco.

Parâmetro	Unidade	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
pH	–	5,45	4,45	7,23	0,75
DQO	mg/L	6454,74	2997,05	11014,96	2101,07
DBO	mg/L	2869,36	2742,75	3034,64	980,55
Carboidrato/glicose	mg/L	1555,70	996,43	2356,97	436,61
Nitrogênio total	mg/L	18,12	12,78	26,97	5,71
Alcalinidade intermediária	mg CaCO ₃ /L	52,80	6,34	147,84	40,58
Alcalinidade parcial	mg CaCO ₃ /L	16,66	0,00	76,03	25,44
Ácidos voláteis totais	HAc (mg/L)	165,97	67,90	362,11	102,78
Ácidos graxos/óleos	mg/L	1919,00	1100,00	2485,00	570,73
Sólidos suspensos voláteis	mg/L	1777,29	628,00	3626,00	1101,36
Sólidos suspensos fixos	mg/L	46,43	22,00	72,00	19,06

Fonte: autoria própria

Pode-se notar que o resíduo apresentou variação significativa em algumas de suas características, o que ocorre em razão de se tratar de um resíduo gerado em uma indústria que fabrica diferentes produtos derivado do coco (leite de coco, coco seco, coco úmido e outros). Os resultados de caracterização obtidos refletem situações em que a indústria está fabricando um produto específico ou realizando a higienização de seus maquinários, o que explica as variações observadas para o efluente final.

5.2 Monitoramento do RALF₁

5.2.1 pH

Na Tabela 7 podem ser observados os dados da variação do pH afluente e efluente com seus respectivos mínimo (Mín) e máximo (Máx) de cada fase de operação do RALF₁. Os dados indicam que o pH não sofreu grande variação. O pH efluente médio de operação do RALF₁ oscilou em torno de 4,00; dentro da faixa que, segundo a literatura especializada (VAN GINKEL *et al.*, 2001; FAN *et al.*, 2004; AMORIM, 2009; AMORIM, *et al.* 2014), é adequada para a produção de hidrogênio.

Tabela 7 – Variação do pH afluente e efluente por fase do RALF₁.

Fase	TDH (h)	Afluente		Efluente	
		Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
1	7	4,80 ± 0,53	4,0–5,63	3,80 ± 0,41	3,29–4,84
2	6	4,17 ± 0,43	3,46–5,39	3,77 ± 0,24	3,48–4,35
3	4	4,35 ± 0,44	3,57–5,75	4,04 ± 0,25	3,53–4,57
4	2	4,30 ± 0,55	3,02 – 6,15	3,95 ± 0,34	3,39–4,77
5	1	4,72 ± 0,35	4,18 – 5,19	4,33 ± 0,15	4,05 – 4,56

Fonte: autoria própria

Da presente seção em diante, e alguns resultados serão apresentados em forma de diagrama de caixa (*boxplots*), que são gráficos baseado em quantidades estatísticas. A construção desses gráficos em envolve a determinação da mediana e dos quartis inferior e superior do conjunto de dados em questão. Em suma, a reta horizontal vermelha representa a mediana dos dados; as extremidades de cima e de baixo da caixa azul correspondem, respectivamente, aos quartis inferior e superior; as retas horizontais pretas de cima e de baixo são, respectivamente, os limites inferior e superior do *whisker*, que fornece informações sobre a dispersão dos dados; e o símbolo de cruz vermelha representa o outlier.

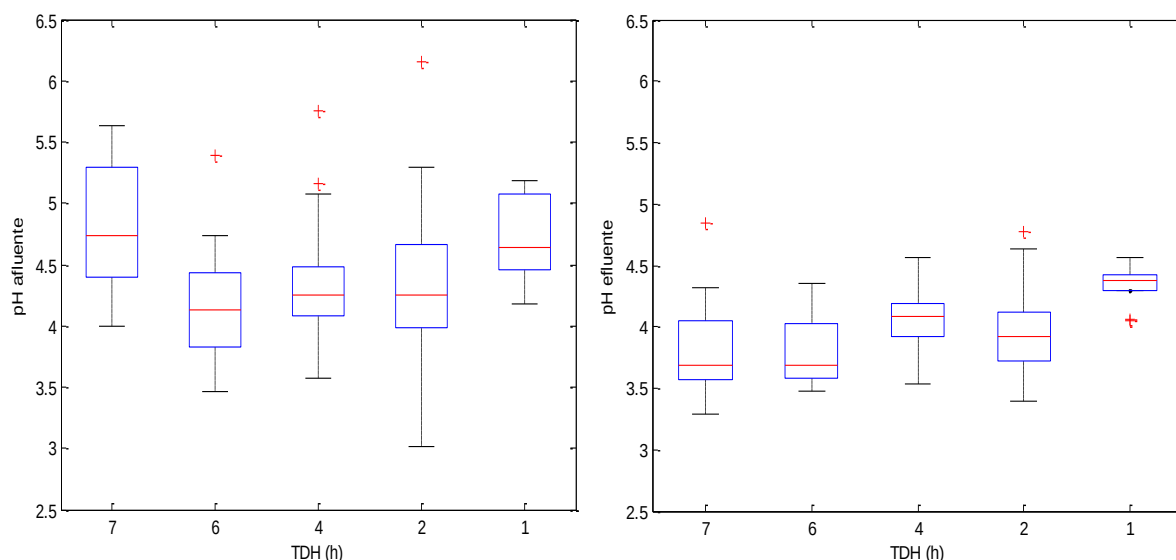
A caixa representa 50% de todos os valores observados, concentrados na tendência central dos valores, eliminando os 25% menores valores e 25% maiores valores, os quais são abrangidos pelo *whisker*. Os *outliers* são determinados quando se realiza o cálculo dos limites do *whisker*, de modo que os valores além desses limites são classificados como *outliers*, os quais são dados que diferem significativamente dos demais.

A Figura 10 apresenta diagramas de caixa para os valores de pH afluente e efluente por fase operacional. O pH afluente das fases que representam os valores de TDH de 6 e 2 h

apresentou um *outlier* em cada uma dessas fases. Os *outliers* do pH afluente das fases 2 e 4 correspondem aos valores máximos medidos nessas fases, que são 5,39 e 6,15, respectivamente, conforme a Tabela 7. A fase 3 (TDH de 4 h) apresentou dois *outliers* em seu pH afluente, um correspondendo ao valor máximo medido nessa fase (5,75) e o outro a um valor bem próximo ao limite de identificação de *outliers* (5,16), de acordo com o conjunto de dados medidos nessa fase.

O diagrama de caixa dos valores de pH efluente (Figura 10) apresentou *outliers* nas fases 1, 4 e 5, um em cada fase. Nas fases 1 (TDH de 7 h) e 4 (TDH de 2 h), os *outliers* corresponderam aos valores máximos de pH efluente dessas fases. Na fase 5 (TDH de 1h), por sua vez, o outlier correspondeu ao valor mínimo do pH efluente dessa fase.

Figura 10 – Diagramas de caixa (boxplots) para os valores de pH afluente e efluente do RALF₁.



Fonte: autoria própria

5.2.2 Concentração de carboidrato

A Tabela 8 apresenta os valores médios das concentrações de carboidratos totais (na forma de glicose) das correntes afluente e efluente, além das eficiências de conversão do sistema em função das fases. E a Figura 11 apresenta os gráficos de variabilidade das concentrações de carboidratos afluente e efluente no sistema.

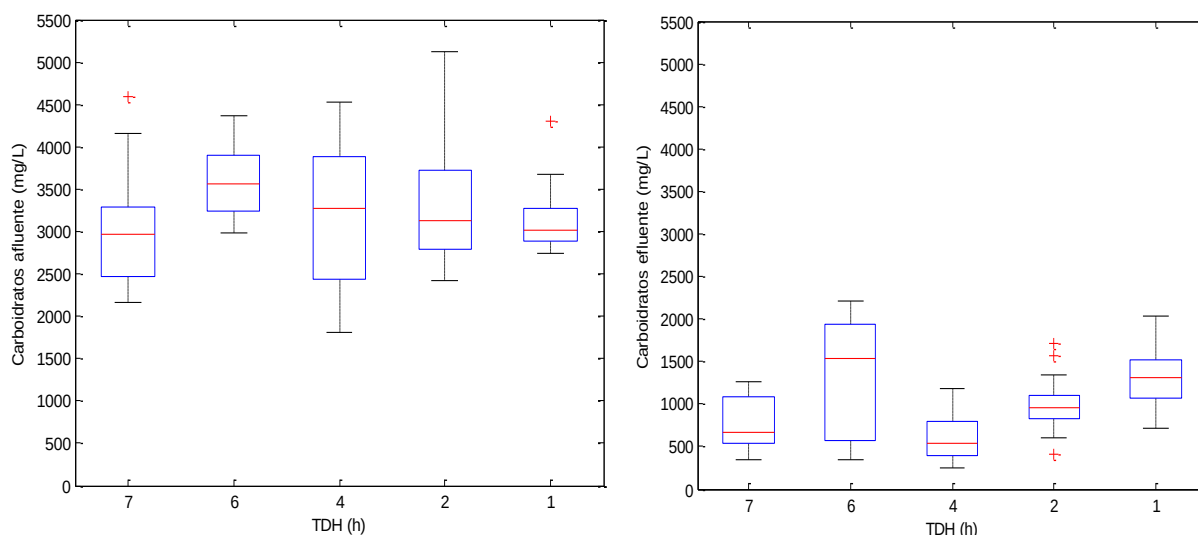
A concentração de entrada (afluente) de carboidratos para o sistema teve mínimo de 1813 mg/L e máximo de 5117 mg/L. As médias das concentrações de carboidratos afluentes variaram em torno de 3030 mg/L (TDH de 7 h) a 3600 mg/L (TDH de 6 h). Dessa forma, as médias de carboidratos afluentes para o sistema não exibiram grandes variações.

Tabela 8 – Variação da concentração do carboidrato afluente e efluente e eficiência de conversão por fase do RALF₁.

TDH (h)	Afluente (mg/L)		Efluente (mg/L)		Eficiência (%)
	Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx	Média
7	3030,05 ± 740	2156–4591	766,37 ± 321	340–1269	74 ± 12
6	3620,22 ± 441	2979–4364	1264,13 ± 734	339–2213	65 ± 20
4	3184,46 ± 855	1813–4533	604,09 ± 276	255–1183	80 ± 9
2	3432,15 ± 855	2416–5117	1006,36 ± 308	417–1720	69 ± 11
1	3175,83 ± 484	2738–4309	1303,42 ± 258	708–2038	59 ± 7

Fonte: autoria própria

Figura 11 – Diagramas de caixa para os valores das concentrações de carboidratos afluente e efluente do RALF₁.



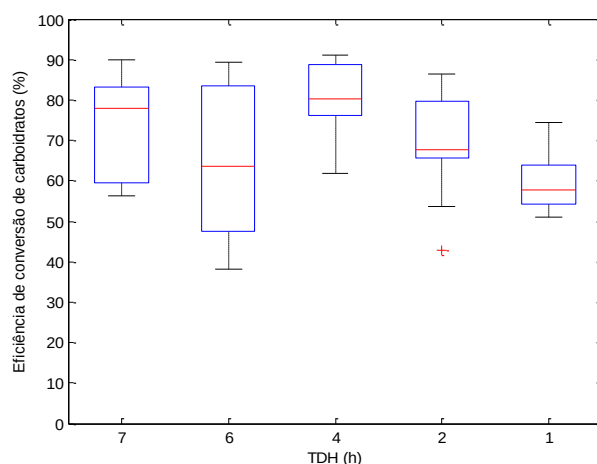
Fonte: autoria própria

A concentração de carboidratos efluente apresentou mínimo de 255 mg/L (TDH de 4 h) e máximo de 2213 mg/L (TDH de 6 h). Em comparação à média das concentrações afluente, a média das concentrações efluente mostrou uma maior variação entre os valores de TDH estudados. As menores médias efluente ocorreram nos valores de TDH de 4 h (604 mg/L) e 7 h (766 mg/L), os quais apresentaram as maiores eficiências de conversão (80% no TDH de 4 h e 74% no TDH de 7 h) e menores concentrações médias de carboidratos afluente. As maiores médias de concentração de carboidrato efluente foram verificadas nos valores de TDH de 1 h (1303 mg/L) e 6 h (1264 mg/L), os quais estão associados às menores eficiência de conversão (59% e 65%, respectivamente). Tais informações podem ser visualizadas na Figura 12.

Pode-se perceber que o aumento da concentração de carboidratos afluyente e/ou a diminuição do TDH coincidem com a redução da eficiência de conversão de carboidratos. Tal fato pode ser observado no TDH de 6 h, que alcançou a maior média afluyente de carboidratos (3620,22 mg/L), e nos valores de TDH de 2 e 1 h, que têm maior fluxo de alimentação de carboidratos por menor tempo de permanência no reator. Essa constatação demonstra que a sobrecarga de carboidratos pode ser prejudicial para o sistema.

As concentrações de carboidratos afluentes nos valores de TDH de 7 e 1 h apresentaram *outliers* que correspondem aos máximos medidos nesses nos dois valores de TDH citados. No diagrama de caixa da concentração de carboidratos efluente, o TDH de 2 h apresentou 3 *outliers*, os quais correspondem aos dois valores máximos e ao valor mínimo obtidos nessa fase.

Figura 12 – Diagrama de caixa para os valores da eficiência de conversão de carboidratos do RALF₁.



Fonte: autoria própria

5.2.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Tabela 9 apresenta os valores médios de DQO afluyente e efluente em cada fase, bem como da eficiência de remoção da DQO no RALF₁.

A DQO apresentou variação significativa em seus valores: a DQO afluyente oscilou entre 3636 mg/L (TDH de 4 h) e 17156 mg/L (TDH de 2 h), enquanto a DQO efluente variou de 1137 mg/L (TDH de 4 h) a 9283 mg/L (TDH de 6 h). As médias dos valores de DQO em todas as fases foi de aproximadamente 8901 mg/L (afluyente) e 4568 mg/L (efluente), com uma eficiência de remoção de DQO média de 48%. Essa variação dos valores

de DQO ocorreu devido ao efluente ser oriundo de uma indústria na qual flutuações dos parâmetros operacionais são frequentes.

Em comparação aos valores de DQO verificados por Amorim (2012), que utilizou a manipueira como substrato para um RALF destinado à produção de hidrogênio, os valores de DQO obtidos no presente trabalho apresentaram desvios padrões que são superiores de cerca de uma ordem de grandeza. Entretanto, o resíduo utilizado por Amorim (2012) foi cedido por uma pequena fábrica de farinha de mandioca, cujo processo produtivo certamente apresentou variações menos expressivas dos parâmetros operacionais. Isso pode ser a explicação para os menores desvios padrões constatados por Amorim (2012).

A eficiência média de remoção de DQO apresenta valores bastante similares para as diferentes fases, variando entre 42% (valores de TDH de 7 e 2 h) e 48% (valores de TDH de 4 e 1 h). Esses valores foram superiores àquele que teoricamente é encontrado na acidogênese, na qual 30% da DQO inicial é convertida a hidrogênio. Dessa forma, é provável que os valores de eficiência média de remoção de DQO estejam associados à geração de metano e gás carbônico. Nesse sentido, de acordo com o esquema da Figura 1 (vide pág. 21), esses gases podem ser produzidos quando a referida eficiência excede 30%.

Tabela 9 – Variação da concentração de DQO afluyente e efluente e da eficiência de remoção de DQO por fase do RALF₁.

TDH (h)	Afluente (mg/L)		Efluente (mg/L)		Eficiência (%)
	Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx	Média
7	8177,15 ± 2736	5842–16055	4511,89 ± 856	3318–6072	42 ± 12
6	9149,00 ± 3544	4694–16701	4790,92 ± 1666	2489–9283	45 ± 17
4	7950,46 ± 2908	3636–12822	3938,46 ± 1451	1137–6800	48 ± 19
2	8687,48 ± 3568	3809–17156	4536,73 ± 915	2989–6266	42 ± 20
1	10541,42 ± 3128	5886–14908	5060,42 ± 1402	3542–8069	48 ± 12

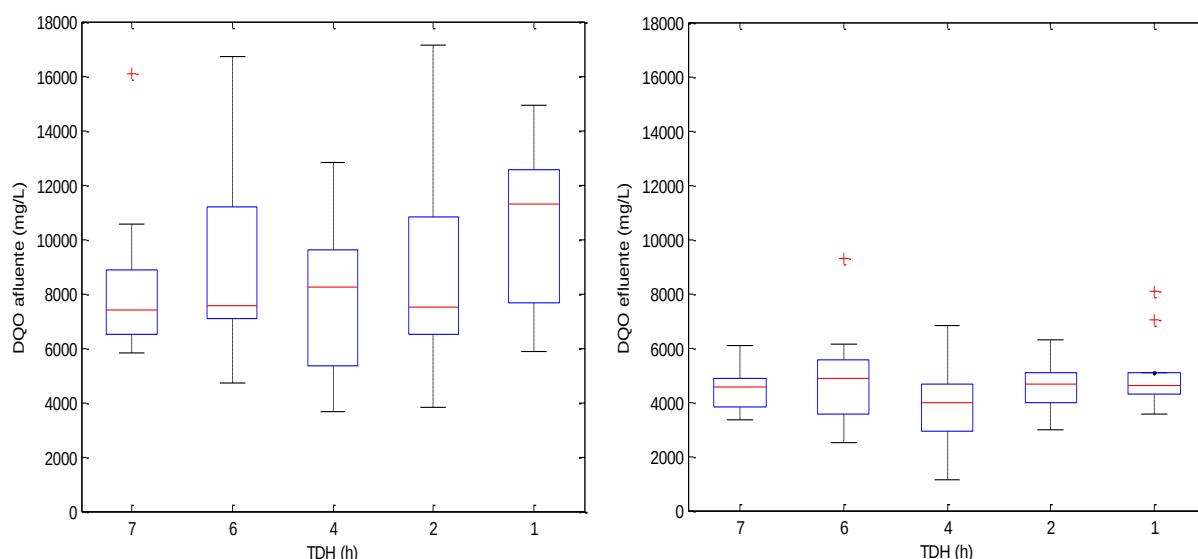
Fonte: autoria própria

A Figura 13 apresenta os diagramas de caixa referentes à variabilidade da DQO afluyente e efluente no RALF₁ em função dos valores de TDH. Analogamente, a Figura 14 mostra o diagrama de caixa da eficiência de remoção de DQO.

Na Figura 13, pode-se notar um *outlier* para a DQO afluyente no TDH de 7 h, o qual correspondeu ao valor máximo obtido dessa DQO na referida fase (16055 mg/L). O diagrama da DQO efluente apresentou um *outlier* no TDH de 6 h, o qual está associado ao maior valor obtido para essa DQO em todas as fases (9283 mg/L). A DQO efluente também apresentou

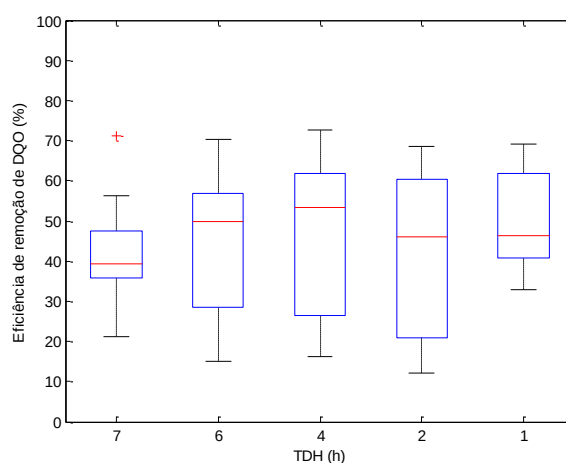
dois *outliers* no TDH de 1 h que, quando desconsiderados, provocam a redução da eficiência de remoção de DQO de 48% para 44% no respectivo TDH. Dessa forma, o TDH de 4 h implica o melhor desempenho do RALF₁ no que diz respeito à eficiência de redução da DQO, que é de 48% e pode ser visualizado na Figura 14.

Figura 13 – Diagramas de caixa para os valores da DQO afluyente e efluyente do RALF₁.



Fonte: autoria própria

Figura 14 – Diagrama de caixa para os valores de eficiência de remoção de DQO do RALF₁.



Fonte: autoria própria

5.2.4 Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

A Tabela 10 apresenta os valores de concentração média dos sólidos suspensos voláteis (SSV) nas amostras afluyente e efluyente ao longo do experimento para o RALF₁. A variabilidade dos valores de SSV afluyente e efluyente, por sua vez, é mostrada na Figura 15.

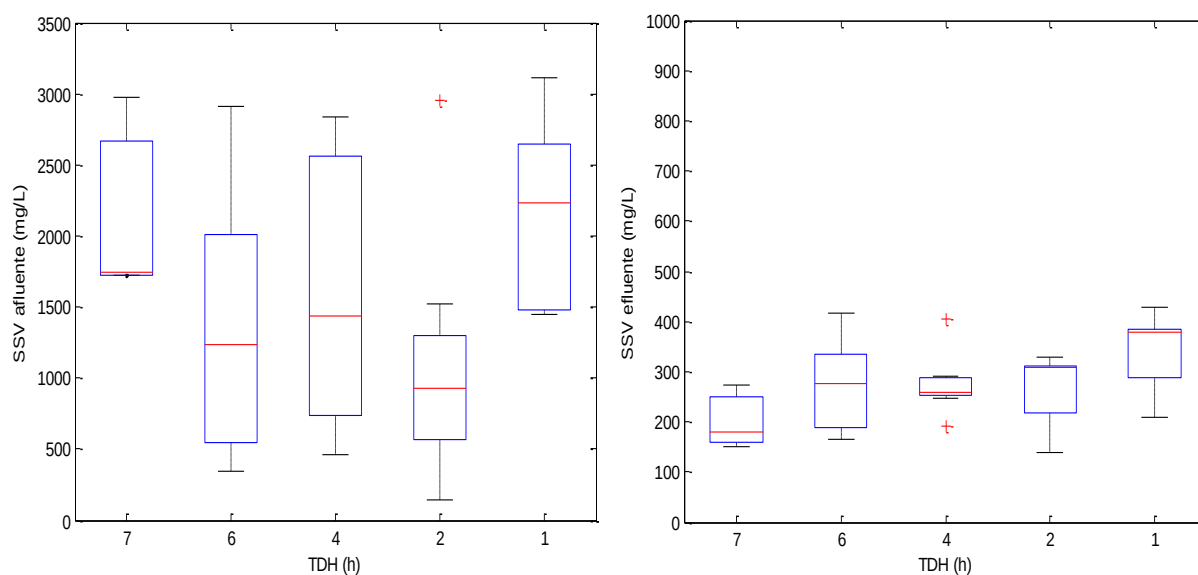
Por meio do parâmetro SSV pode ser estimada a quantidade de biomassa desprendida das partículas do material suporte, as quais podem ser liberadas juntamente com o efluente do reator.

Tabela 10 – Concentração média dos sólidos suspensos voláteis (SSV) afluente e efluente por fase do RALF₁.

Fase	TDH (h)	Afluente (mg/L)		Efluente (mg/L)	
		Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
1	7	2145,33 ± 716	1724–2972	201,33 ± 63	152–272
2	6	1382,67 ± 900	344–2916	276,19 ± 86	164–416
3	4	1595,25 ± 973	462–2840	274,50 ± 60	192–404
4	2	1089,23 ± 828	148–2954	270,38 ± 69	138–330
5	1	2192,12 ± 681	145–3118	344,85 ± 80	209–427

Fonte: autoria própria

Figura 15 – Diagramas de caixa para os valores do SSV afluente e efluente do RALF₁.



Fonte: autoria própria

Os valores de SSV afluente e efluente atingiram mínimos de, respectivamente, 148 e 138 mg/L (ambos no TDH de 2 h) e máximos de 3118 e 427 mg/L (ambos no TDH de 1 h). Os valores médios de SSV afluente e efluente não mostraram grande variação entre as diferentes fases de operação. Os valores de SSV médios associados ao afluente variaram de 1089 (TDH de 2 h) a 2192 mg/L (TDH 1 h). Já os valores de SSV médios do efluente de oscilaram entre 201 (TDH de 7 h) a 344 mg/L (TDH de 1 h). Pode-se notar que a média dos valores de SSV afluente está na casa dos milhares, ao passo que os correspondentes de SSV efluente é da ordem de centenas. Tais valores indicam que não houve perda significativa da

biomassa pelo reator, pois apontam para a provável produção de polímeros pela população de microrganismos presente no reator, o qual foi capaz de garantir a aderência da biomassa ao material suporte.

5.2.5 Alcalinidade e Ácidos Voláteis Totais

A Tabela 11 apresenta a variação dos valores de alcalinidade afluente e efluente do RALF₁ para cada fase de operação. A Figura 16 mostra a variabilidade dos valores da alcalinidade afluente e efluente por meio de diagramas de caixa.

Os valores médios de alcalinidade afluente apresentaram variação de 21,16 (TDH de 6 h) a 75 mg/L (TDH de 1 h), enquanto os valores médios de alcalinidade efluente exibiram variação de 0,96 (TDH de 6 h) a 27,54 mg/L (TDH de 1 h).

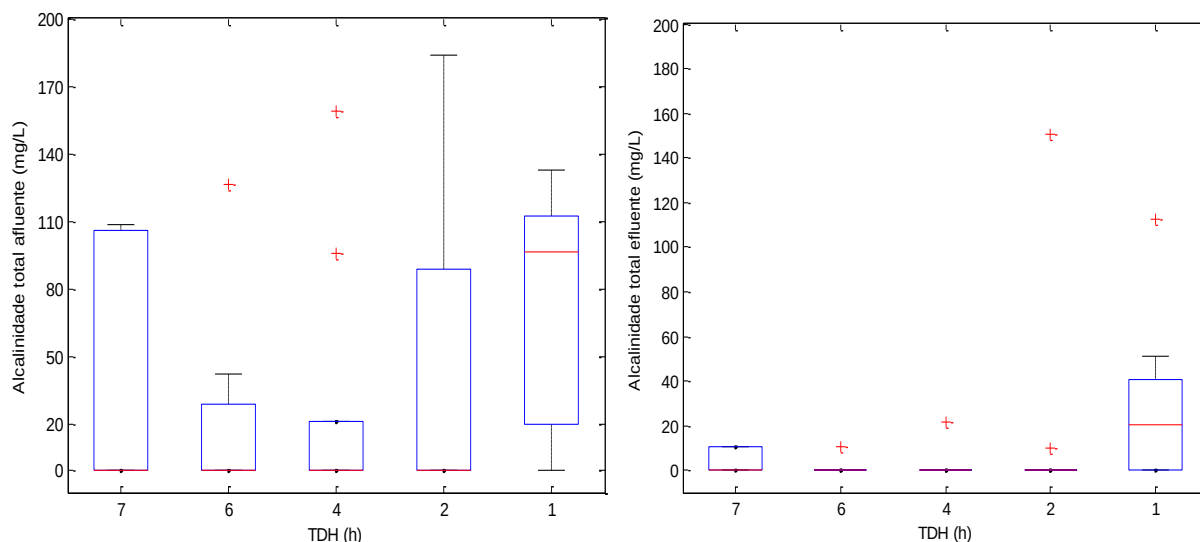
Tabela 11 – Variação da alcalinidade afluente e efluente por fase do RALF₁.

Fase	TDH (h)	Afluente (mg/L)		Efluente (mg/L)	
		Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
1	7	42,87 ± 59	0,00–109	4,22 ± 6	0,00–11
2	6	21,16 ± 38	0,00–127	0,96 ± 3	0,00–11
3	4	24,81 ± 50	0,00–159	3,56 ± 8	0,00–21
4	2	47,92 ± 70	0,00–184	10,04 ± 38	0,00–150
5	1	75,48 ± 49	0,00–133	27,54 ± 35	0,00–112

Fonte: autoria própria

Para o RALF₁, pode-se perceber que, na maioria das amostras analisadas, não foi detectada a presença de alcalinidade durante sua operação (a ausência de alcalinidade é denotada pelo valor zero). Isso se deve ao fato do pH do resíduo industrial utilizado neste trabalho ser ácido. A Tabela 11 evidencia que todos os valores mínimos foram zero e que a maioria dos valores máximos são os *outliers* vistos no diagrama de caixa da Figura 16. Esses *outliers* foram os responsáveis pelos aumentos nos valores médios de alcalinidade.

Os diagramas de caixa relativos às alcalinidades afluente e efluente, mostrado na Figura 16, apresentam as médias nos valores de TDH de 7, 6, 4 e 2 h iguais a zero, o que decorre do já mencionado fato da maioria dos valores de alcalinidade total serem zero ou próximo a zero. Em particular, o TDH de 1 h apresentou maiores valores de alcalinidade em relação aos outros valores de TDH devido ao aumento do pH nessa fase.

Figura 16 – Diagramas de caixa para os valores de alcalinidade afluente e efluente do RALF₁.

Fonte: autoria própria

A Tabela 12 e a Figura 17 apresentam as variações das concentrações de ácidos voláteis totais (AVT) afluente e efluente obtidas durante a operação do RALF₁.

Os valores médios de AVT afluente exibiram variação de 238,01 (TDH de 7 h) a 411,85 mg/L (TDH de 2 h), ao passo que os valores médios de AVT efluente oscilaram de 748,21 (TDH de 7h) a 910,258 mg/L (TDH de 2 h).

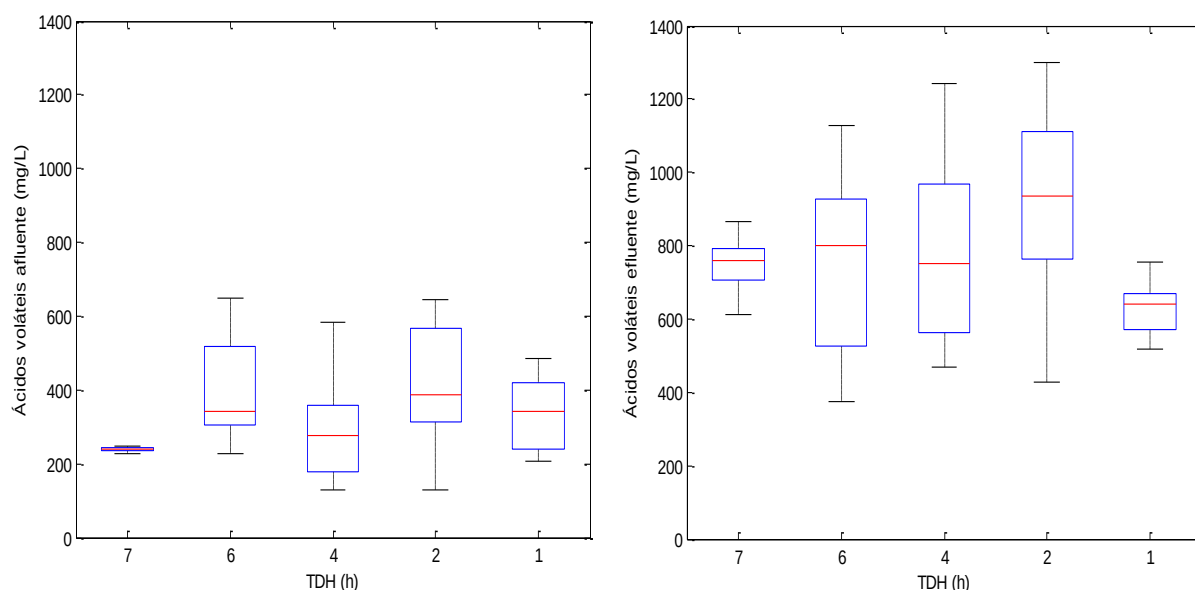
As médias de AVT efluente aumentaram com a diminuição do TDH, exceto quando o TDH passou 2 para 1 h, situação em que houve decréscimo. Sob os valores de TDH de 7, 6 e 4 h, obtiveram-se concentrações médias de AVT bastante próximas. De modo geral, pode-se observar que as concentrações de AVT efluente foram superiores às de AVT afluente, evidenciando a capacidade de acidificação do RALF₁ e a formação de ácidos orgânicos decorrente da degradação dos carboidratos presentes no substrato. Por conseguinte, verifica-se a adequação do meio reacional para produzir hidrogênio.

Tabela 12 – Variação dos ácidos voláteis totais (AVT) afluente e efluente por fase do RALF₁.

Fase	TDH (h)	Afluente(mg/L)		Efluente(mg/L)	
		Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
1	7	238,01 ± 8	226–249	748,21 ± 92	611–867
2	6	410,57 ± 151	228–650	753,75 ± 247	376–129
3	4	287,42 ± 128	130–585	782,47 ± 254	468–1242
4	2	411,85 ± 167	130–645	910,67 ± 258	428–1300
5	1	336,19 ± 108	205–486	634,02 ± 75	518–756

Fonte: autoria própria

Figura 17 – Diagramas de caixa para os valores dos ácidos voláteis totais afluente e efluente do RALF₁.



Fonte: autoria própria

5.2.6 Composição do biogás do RALF₁

A Tabela 13 e a Figuras 18 apresentam os resultados médios obtidos na avaliação do biogás produzido durante a operação do RALF₁. Observa-se que há uma relação entre a composição do biogás e a diminuição do TDH. Quando o TDH diminui de 7 para 2 h, o percentual de hidrogênio no biogás aumenta de 17,55 a 33,82%, ao passo que a próxima diminuição até o TDH de 1 h acarreta um decréscimo desse percentual para 27,05%. O percentual do metano diminui gradativamente até chegar a produção nula quando o TDH diminuiu de 7 para 1h.

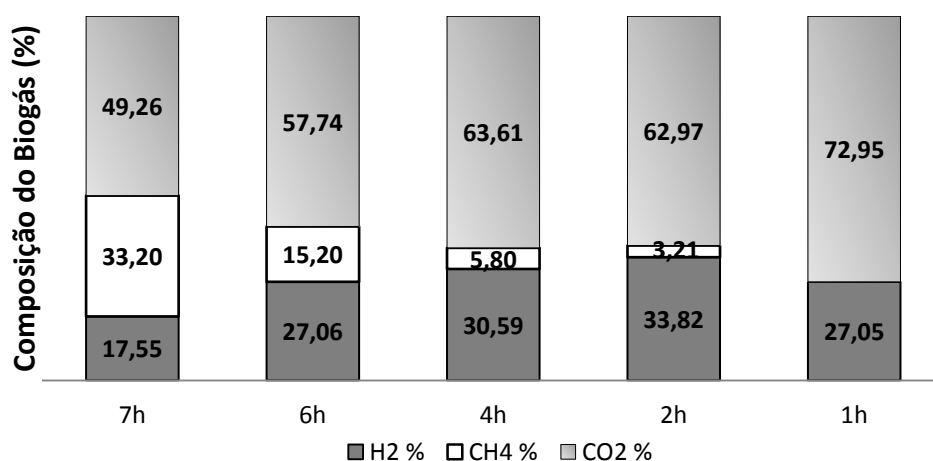
Segundo Chen *et al.* (2001), o arraste das metanogênicas se dá pelo fato de sua velocidade específica máxima de crescimento ($\mu_{\text{máx}} = 0,0167 \text{ h}^{-1}$) ser significativamente inferior em comparação àquela dos microrganismos acidogênicos ($\mu_{\text{máx}} = 0,083 \text{ h}^{-1}$). Sendo assim, menores valores de TDH impossibilitam a reprodução e a manutenção das condições de equilíbrio das metanogênicas, fazendo com que essas arqueias sejam carregadas para fora do reator.

Ademais, o gás carbônico obteve maiores valores de porcentagem no biogás produzido pelo RALF₁, atingindo médias maiores que 49% em todas as fases de operação.

Tabela 13 – Composição média do biogás produzido durante a operação do RALF₁.

TDH (h)	H ₂ (%)		CH ₄ (%)		CO ₂ (%)	
	Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
7	17,55 ± 2	16 – 20	33,20 ± 4	31–38	49,26 ± 6	42–53
6	27,06 ± 10	18 – 38	15,20 ± 9	5–22	57,74 ± 19	40–77
4	30,59 ± 11	19 – 43	5,80 ± 7	0–17	63,61 ± 17	40–81
2	33,82 ± 9	18 – 48	3,21 ± 10	0–32	62,97 ± 12	39–82
1	27,05 ± 11	13 – 44	0	0	72,95 ± 11	56–87

Fonte: autoria própria

Figura 18 – Composição média do biogás produzido em cada fase operacional do RALF₁.

Fonte: autoria própria

5.2.7 Produção e rendimento de hidrogênio do RALF₁

A eficiência de conversão na avaliação de um resíduo como potencial substrato a produção de hidrogênio é um critério determinante. Essa eficiência de conversão consiste no número de mols de hidrogênio produzidos em relação à quantidade teórica que poderia ser obtida caso houvesse a conversão de todo o substrato para a produção de hidrogênio. Esse critério foi utilizado por Cappelletti (2009), Reis (2010) e Amorim (2012). A partir da reação de produção do ácido acético (reação 1, vide pág. 23), pode-se observar que a produção teórica máxima de hidrogênio é de 4 mols H₂/mol glicose.

Na Tabela 14 podem ser observados os valores médios e por fase da taxa de produção de hidrogênio (HPR), do rendimento de hidrogênio (HY) e da eficiência de conversão em hidrogênio do resíduo do processamento do coco suplementado com glicose. Uma vez que a

produção máxima de hidrogênio é 4 mols H_2 /mol glicose (em razão da estequiometria da reação 1, vide pág. 23), esse valor foi considerado o máximo valor de HY.

Tabela 14 – Variação da taxa de produção de hidrogênio (HPR), rendimento de hidrogênio (HY) e eficiência de conversão de cada fase do RALF₁.

Fase	TDH (h)	HPR (L H_2 /h/L _{reator})		HY (mol H_2 /mol glicose)		Eficiência (%)
		Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx	Média
1	7	0,12 ± 0,02	0,10–0,15	1,53 ± 0,36	1,16–2,08	74 ± 12
2	6	0,12 ± 0,03	0,08–0,18	2,08 ± 0,56	1,40–2,71	65 ± 20
3	4	0,20 ± 0,03	0,16–0,24	2,20 ± 0,56	1,46–3,23	80 ± 9
4	2	0,41 ± 0,08	0,19–0,53	2,45 ± 0,82	1,31–3,86	69 ± 11
5	1	0,57 ± 0,12	0,35–0,76	2,09 ± 0,61	1,18–2,78	59 ± 7

Fonte: autoria própria

Pode-se observar na Tabela 14 que a melhor HPR média ocorreu na fase correspondente ao TDH de 1 h (0,57L/h/L) e que o menor valor de HPR está associado aos valores de TDH de 7 e 6 h (0,12 L/h/L).

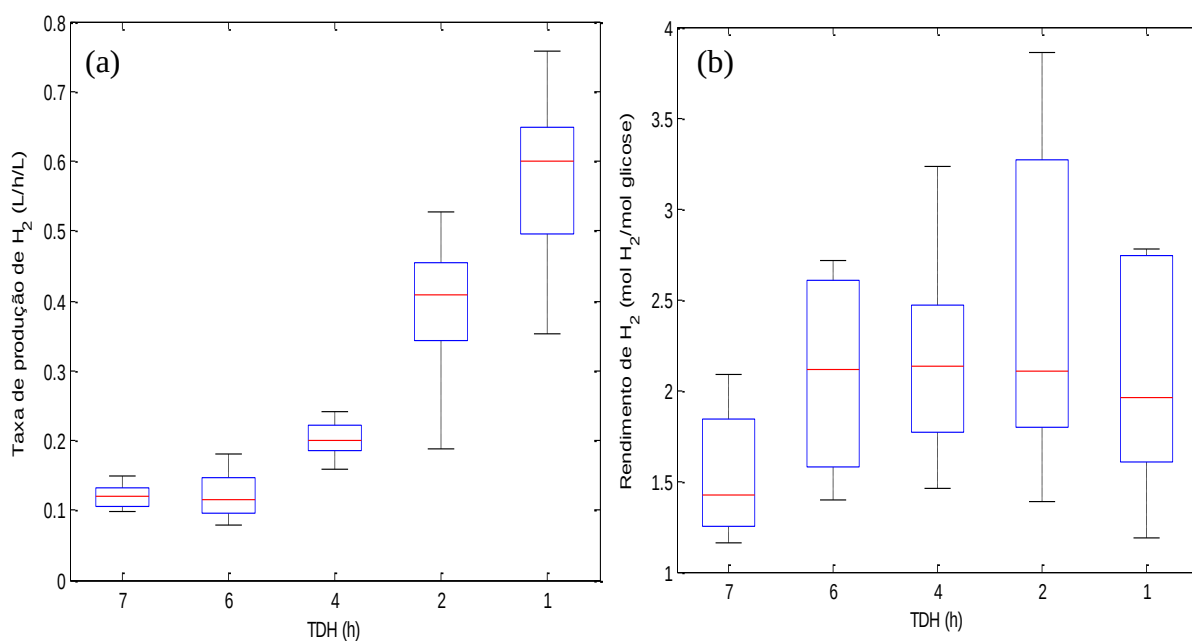
A Figura 19 apresenta a variabilidade da taxa de produção de hidrogênio e o rendimento de hidrogênio em função dos valores de TDH considerados. A Figura 20, por sua vez, apresenta a variação da taxa de produção de hidrogênio e a eficiência de conversão ao longo da operação do RALF₁.

Observando-se a Figura 19(a) e a Figura 20, pode-se notar que a HPR cresce quando o TDH decresce de 7 para 1 h. Comportamento similar foi observado por Amorim (2009), Barros (2009) e Amorim (2012). Tal comportamento pode ter ocorrido devido ao aumento de 497 mL/h (TDH de 7 h) para 3434 mL/h (TDH de 1 h) da vazão de alimentação. De acordo com Chen *et al.* (2001), o aumento da vazão de alimentação promove condições favoráveis à reprodução dos microrganismos acidogênicos e desfavoráveis à reprodução das arqueias metanogênicas, as quais tendem a ser eliminadas do reator.

O rendimento de hidrogênio se comportou de forma semelhante a estudos anteriores (AMORIM, 2009; BARROS, 2009; AMORIM, 2012), nos quais se observou o aumento de HY até certo ponto, que, no presente estudo, consistiu na passagem do TDH de 7 h (1,53 mol H_2 /mol glicose) para o de 2 h (2,45 mol H_2 /mol glicose). Em seguida, observou-se um decréscimo ao reduzir o TDH para 1 h (2,09 mol H_2 /mol glicose). Essa verificação pode ser

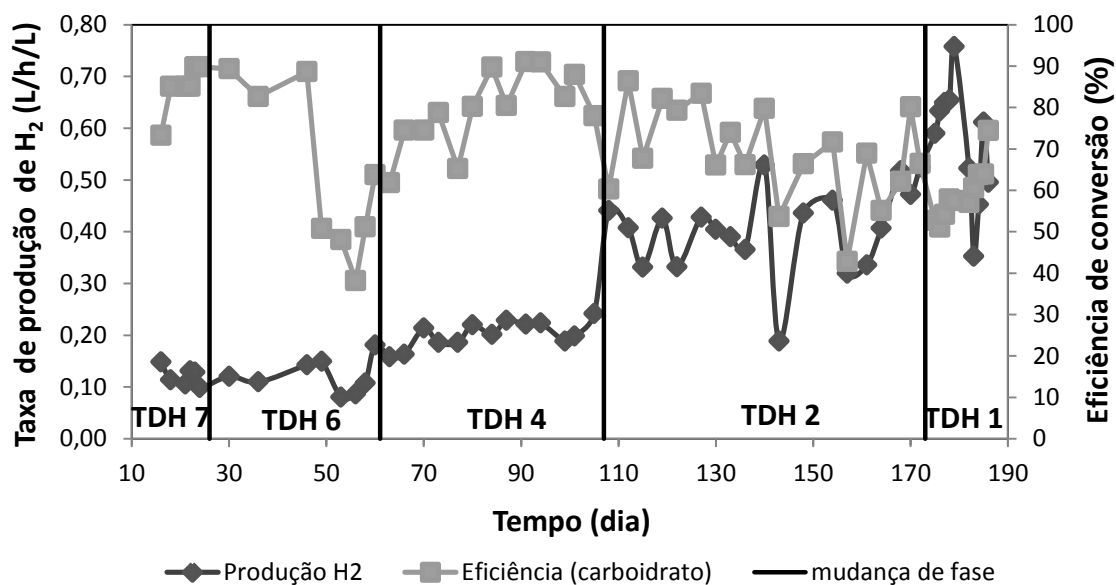
devida às sobrecargas causadas pela elevada TCO da fase correspondente ao TDH de 1 h (253,60kg/m³/d) ou por limitações cinéticas.

Figura 19 – Diagramas de caixa para os valores de (a) taxa de produção e (b) rendimento do H₂ do RALF₁.



Fonte: autoria própria

Figura 20 – Variação da taxa de produção de hidrogênio e da eficiência de conversão ao longo da operação do RALF₁.



Fonte: autoria própria

5.2.8 Ácidos Orgânicos Voláteis e Álcoois (metabólitos)

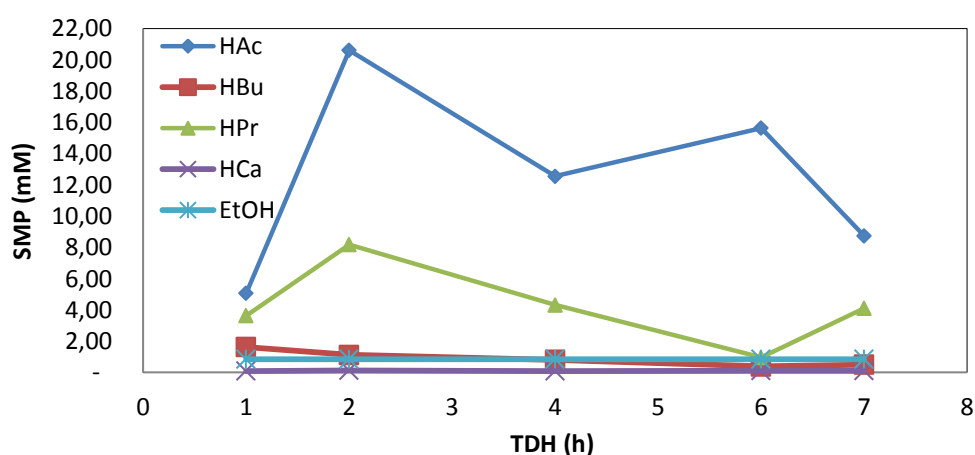
A Figura 21 apresenta o gráfico das concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF₁. Observou-se a presença de ácido acético (HAc), ácido butírico (HBu), ácido propiônico (HPr), ácido capróico (HCa) e etanol (EtOH). Todos os metabólitos mencionados foram detectados em todas as fases operacionais às quais o RALF₁ foi submetido. O ácido acético foi encontrado em maiores concentrações em todas as fases, seguido do ácido propiônico. Os demais metabólitos se apresentaram em concentrações menores em comparação às dos dois ácidos mencionados. Em suma, as concentrações dos diversos ácidos são mostradas na Tabela 15.

Tabela 15 – Concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF₁.

TDH (h)	Ácido Acético		Ácido Butírico		Ácido Propiônico		Ácido Capróico		Etanol	
	mg/L	mM	mg/L	mM	mg/L	mM	mg/L	mM	mg/L	mM
7	524,96	8,74	44,07	0,50	303,87	4,10	11,72	0,10	38,74	0,84
6	938,65	15,63	33,86	0,38	70,76	0,96	11,96	0,10	38,73	0,84
4	753,44	12,55	70,31	0,80	319,74	4,32	9,86	0,08	38,69	0,84
2	1.237,75	20,61	98,84	1,12	605,52	8,17	14,95	0,13	38,70	0,84
1	304,24	5,07	143,26	1,63	269,05	3,63	10,07	0,09	38,68	0,84

Fonte: autoria própria

Figura 21 – Concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF₁.



Fonte: autoria própria

Os ácidos acético e butírico são considerados indicadores da produção de hidrogênio (reações 1 e 2, respectivamente, vide pág. 23). Esses ácidos apresentaram suas maiores e menores concentrações nos valores de TDH de 2 (1237,75 mg/L e 20,61 mM) e 1 h (143,26

mg/L e 1,63 mM), respectivamente. O TDH de 2 h exibiu o mais elevado rendimento de hidrogênio e a maior participação de hidrogênio na composição do biogás. Em contrapartida, o TDH de 1 h está associado à maior taxa de produção de hidrogênio.

Em seu estudo, Shida (2008) usou glicose como substrato e obteve valores de produção de ácido acético entre 0,30 (TDH = 8 h) e 0,49 g/L (TDH = 2 h). Por comparação ao presente trabalho, verifica-se que resultados qualitativamente similares foram alcançados quanto à produção de ácido acético, pois esse parâmetro variou de aproximadamente 0,52 (TDH = 7 h) a 1,24 mg/L (TDH = 2 h), o que evidencia aumento do conteúdo de HAc no efluente do RALF₁ como consequência da diminuição do TDH entre os valores mencionados. Entretanto, o decréscimo do TDH para 1 h provocou a redução da produção de HAc, tendência que condiz com o comportamento observado para o rendimento de hidrogênio.

As concentrações do etanol em todas as fases se mantiveram praticamente constantes (aproximadamente 39 mg/L e 0,84 mM). A presença do etanol indica a possibilidade de produção de hidrogênio através da rota metabólica que produz etanol e hidrogênio simultaneamente (reação 5, vide pág. 23).

O ácido propiônico foi o segundo metabólito mais presente durante os experimentos, com maior concentração no TDH de 2 h (605 mg/L e 8,17mM) e menor no TDH de 6 h (70,76 mg/L e 0,96 mM). Essa ocorrência pode ser justificada pelo fato da rota metabólica que gera esse ácido ser mais favorável em relação às demais detectada, conforme evidenciado por seu maior valor da energia livre de Gibbs (reação 3, vide pág. 23). Ademais, apesar da elevada quantidade de ácido propiônico verificada no TDH de 2 h, a produção de hidrogênio não foi inibida, haja vista que o maior rendimento de hidrogênio aconteceu nesse TDH.

O ácido capróico apresentou os menores valores de concentração em todas as fases de operação em relação aos outros metabolitos, chegando à concentração máxima de 14,95 mg/L (0,13 mM) no TDH de 2 h.

Na Tabela 16 e na Figura 22 podem ser observadas as porcentagens de cada metabólito produzido. Tais porcentagens foram obtidas por meio do quociente da concentração molar do metabólito em questão pela soma das concentrações molares de todos os metabolitos detectados no efluente do RALF₁.

O ácido acético apresentou o maior percentual em todas as fases investigadas. Por outro lado, o metabólito que apresentou o menor percentual em todas as fases foi o ácido

capróico, o qual não alcançou a fração molar de 1% em nenhum dos valores de TDH considerados.

Tabela 16 – Porcentagem de cada metabólito produzido pelo RALF₁.

Fase	TDH (h)	HAc/SMP %	HBu/SMP %	HPr/SMP %	HCa/SMP %	EtOH/SMP %	SMP (mM)
1	7	61,19	3,50	28,71	0,71	5,89	14,29
2	6	87,26	2,15	5,33	0,57	4,69	17,91
3	4	67,51	4,29	23,22	0,46	4,52	18,59
4	2	66,76	3,63	26,47	0,42	2,72	30,88
5	1	45,03	14,45	32,28	0,77	7,46	11,25

HAc: acetato; HBu: butirato; HPr: propionato; HCa: hexanoato (ácido capróico); EtOH: etanol;

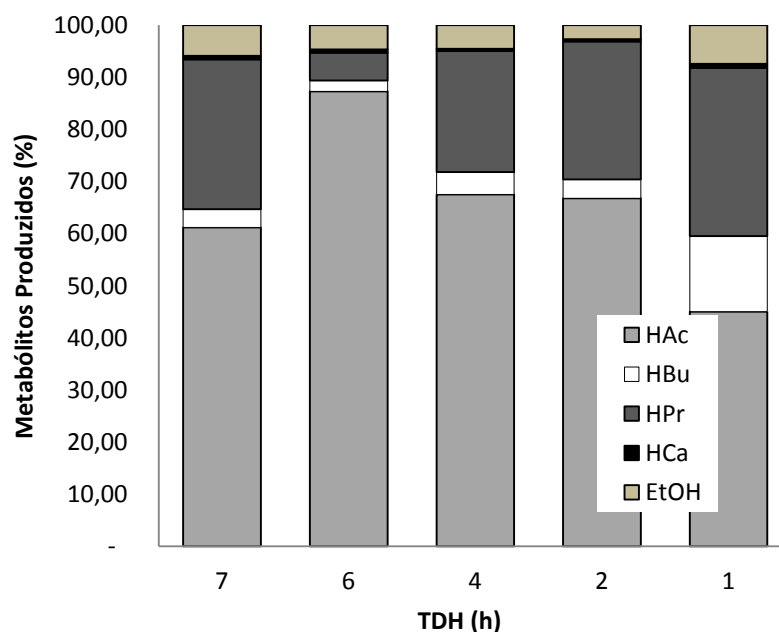
SMP = HAc + HBu + HPr + HCa + EtOH;

SMP = metabólitos totais produzidos (baseado na concentração molar).

Fonte: autoria própria

Observando-se a Tabela 16, é possível notar que as somas das concentrações molares dos metabólitos aumentaram (14,29 até 30,88 mM) com a diminuição do TDH de 7 a 2 h. Em seguida, constatou-se um decréscimo dessa soma ao reduzir o TDH para 1 h (11,25 mM).

Figura 22 – Gráfico do desempenho em porcentagem dos metabólitos detectados durante a operação do RALF₁.



Fonte: autoria própria

Na Figura 22, verificam-se picos de máximo e mínimo associados ao HAc e ao HPr, respectivamente, na fase 2 (TDH = 6 h). A seguir, o percentual de HAc passou a decrescer, ao

passo que o percentual de HPr aumentou. Sabe-se que as gerações de HAc e HPr estão ligadas à produção e ao consumo de hidrogênio, respectivamente (reações 1 e 3, vide pág. 23); entretanto, esses picos não tiveram relação direta com o rendimento e a produção de hidrogênio, haja vista que, conforme já comentado, os máximos desses parâmetros não acontecem na fase 2.

5.2.9 Balanço de massa em termos da DQO

Para determinar o balanço de massa, foram usadas as relações estequiométricas de oxidação da glicose, da biomassa, do ácido acético, do ácido butírico, do ácido propiônico, do ácido capríco e do etanol para calcular a DQO efluente teórica, de acordo com as reações abaixo.

Glicose:



Biomassa:



Ácido acético:



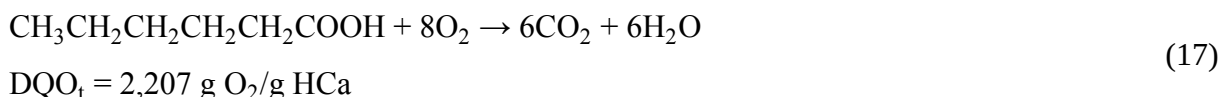
Ácido butírico:



Ácido propiônico:



Ácido capróico:



Etanol:



A Tabela 17 apresenta o balanço de massa em termos dos valores médios da DQO teórica efluente realizado para o RALF₁ a fim de confirmar a plausibilidade dos resultados obtidos experimentalmente para a DQO efluente.

A Tabela 17 indica que a diferença entre a DQO efluente medida e a DQO teórica total variou de 1017,92 (TDH = 6 h) a 1562,63 mg/L (TDH = 7 h). Utilizando glicose como substrato, Amorim (2012) encontrou uma diferença que variou de 0 a 810 mg/L. Já Amorim (2009) encontrou uma diferença que variou entre 25 e 1259 mg/L quando utilizou glicose sob concentração de 4000 mg/L. Por sua vez, Reis (2010), utilizando o mesmo substrato, obteve uma diferença máxima de 1602 mg/L no balanço de massa do sistema.

Os resultados apresentados na Tabela 17 mostram que houve uma diferença considerável entre a DQO medida e a DQO teórica, pois a falta de equivalência no balanço da DQO alcançou a 40% no TDH de 7 h. Segundo Peixoto (2011), a principal razão para o déficit no balanço de massa pode ser atribuída à formação de metabólitos não monitorados ou a presença de outros sumidouros de elétrons envolvidos no processo anaeróbio, como o metano, que foi detectado no biogás. Entretanto, é mais provável que os valores equivalentes faltantes sejam metabólitos solúveis que não foram monitorados (por exemplo, alguns ácidos graxos, ácidos isobutírico, isovalérico, evalérico, acetona, metanol e isobutanol) tenham contribuído para a falta de equivalência.

Além de a literatura indicar a formação de outros metabólitos (LEE *et al.*, 2003; SHIDA, 2008; PEIXOTO *et al.*, 2012), as análises cromatográficas realizadas apresentaram outros picos além dos monitorados no presente trabalho (ácidos acético, ácido butírico, ácido propiônico, ácido capróico e etanol).

Tabela 17 – Balanço de massa em termos da DQO para os resultados obtidos na etapa acidogênica (RALF₁).

Fase	TDH (h)	DQO _t Glicose mg/L	DQO _t Biomassa mg/L	DQO _t HAc mg/L	DQO _t HBu mg/L	DQO _t HPr mg/L	DQO _t HCa mg/L	DQO _t EtOH mg/L	DQO _t Soma mg/L	DQO _{eff} mg/L	DQO _{eff} – DQO _t Soma mg/L	Eq. equivalência (%)
1	7	940,18	226,97	559,61	80,13	459,91	25,87	80,96	2373,62	3936,25	1562,63	40
2	6	2003,15	393,05	1000,60	61,57	107,09	26,39	80,94	3672,79	4690,71	1017,92	22
3	4	855,48	369,32	803,17	127,82	483,93	21,75	80,86	2742,34	4283,01	1540,67	36
4	2	1300,90	428,17	1319,44	179,69	916,45	32,99	80,88	4258,53	5299,72	1041,19	20
5	1	1429,14	463,13	324,32	260,45	407,21	22,22	80,84	2987,32	4413,95	1426,64	32

DQO_t: Demanda química oxigênio teórica;

HAc: acetato; HBu: butirato; HPr: propionato; HCa: hexanoato (ácido capróico) EtOH: etanol;

DQO_t Soma: soma de todas as DQO_t;

DQO_{eff}: DQO efluente medida do RALF₁;

Eq. equivalência = $(1 - \text{DQO}_t \text{ Soma})/\text{DQO}_{\text{eff}}$

Fonte: autoria própria

5.3 Monitoramento do RALF₂

5.3.1 pH

Na Tabela 18 podem ser observados os valores médios, máximos (Máx) e mínimos (Mín) de pH afluente e efluente relativos a cada fase de operação do RALF₂. Os dados indicam que o pH não sofreu grandes variações. O pH efluente médio de operação do RALF₂ foi de cerca de 7,00 (próximo à neutralidade), valor situado dentro da faixa reportada como a ideal na literatura que trata da produção biológica de metano (COONEY *et al.*, 2007; MOHAN *et al.*, 2008b; VENETSANEAS *et al.*, 2009; PEIXOTO *et al.*, 2012; AMORIM, *et al.* 2013). A observação do pH efluente quase neutro no RALF₂ é devida ao fato da concha de sururu (material suporte utilizado nesse reator) agir como um neutralizador de pH. Nesse sentido, ao longo da operação do RALF₂, a concha de sururu era submetida a perda de massa, o que implicou a adição de carbonato de cálcio (alcalinizante) ao meio reacional.

A média do pH afluente variou entre 3,87 (TDH = 32 h) e 5,41 (TDH = 12 h). O pH efluente teve mínimo de 6,27 (TDH = 24 h) e máximo de 8,03 (TDH = 32 h) na fase metanogênica, ou seja, manteve-se nas proximidades do pH neutro, o qual é adequado à produção de metano. Valores de pH abaixo de 6,5 ou acima de 8,3 podem diminuir a taxa de produção de gás metano (SPEECE, 1996).

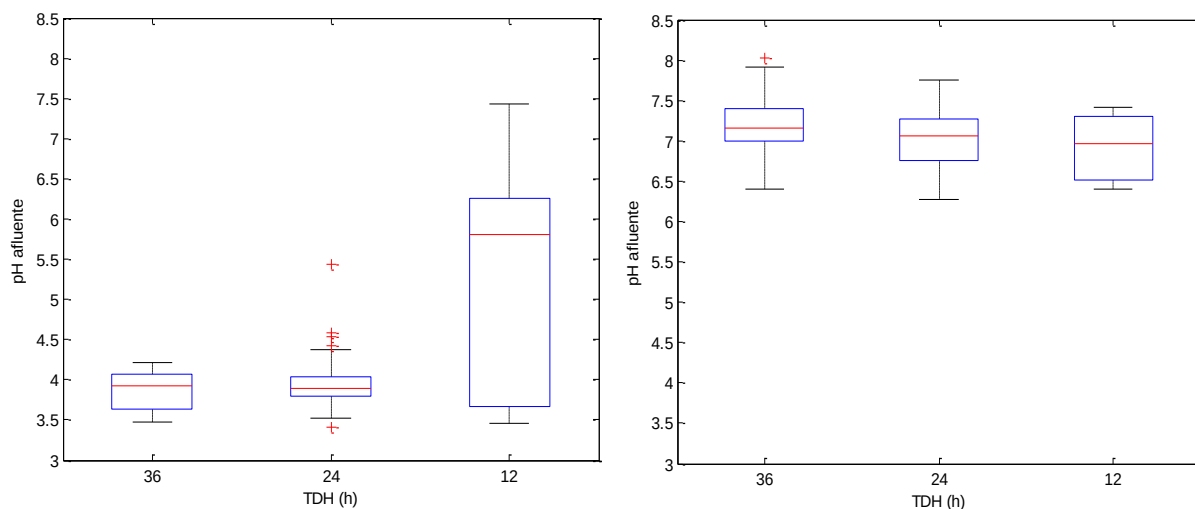
Tabela 18 – Variação do pH afluente e efluente por fase do RALF₂.

Fase	TDH (h)	Afluente		Efluente	
		Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
1	32	3,87 ± 0,24	3,47–4,22	7,19 ± 0,33	6,40–8,03
2	24	3,97 ± 0,36	3,41–5,43	7,01 ± 0,38	6,27–7,75
3	12	5,41 ± 1,55	3,46–7,43	6,93 ± 0,41	6,40–7,41

Fonte: autoria própria

A Figura 23 apresenta os diagramas de caixa para os valores de pH afluente e efluente por fase operacional. Por observação dessa figura, nota-se um aumento do pH afluente entre as fases associadas aos valores de TDH de 24 e 12 h. Tal aumento aconteceu como consequência da adição externa de bicarbonato de sódio ao afluente, pois o leito de conchas de sururu do RALF₂ sofreu empacotamento (isto é, deixou de fluidificar) e acumulou-se na parte superior do reator, conforme mostrado na Figura 24(b). Dessa forma, tendo em vista que a capacidade neutralizante das conchas foi prejudicada em razão do empacotamento do leito, justifica-se o acréscimo de bicarbonato de sódio a fim de alcalinizar o meio reacional.

Figura 23 – Diagramas de caixa para os valores de pH afluente e efluente do RALF₂.



Fonte: autoria própria

Figura 24 – RALF₂: (a) Leito fluidificando normalmente e (b) empacotamento do leito.



Fonte: autoria própria

O empacotamento do leito foi verificado no sétimo dia de operação (durante a terceira fase, no TDH = 12 h) e pode ter sido causado pela formação excessiva de polímeros que, em conjunção com o baixo TDH e a geração de biogás, provocaram uma elevação de pressão no interior do reator. Essa elevação de pressão forçou a abertura das presilhas que tampavam as saídas laterais do RALF₂, de modo que a operação desse reator foi encerrada depois de somente 10 d de vigência do TDH de 12 h.

5.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Tabela 19 apresenta os valores médios de DQO afluente e efluente em cada fase, bem como a eficiência de remoção de DQO no RALF₂. A Figura 25 mostra os diagramas de caixa referentes à variabilidade dos valores de DQO afluente e efluente. A Figura 26, por sua vez, apresenta o gráfico da eficiência de remoção de DQO em função dos valores de TDH.

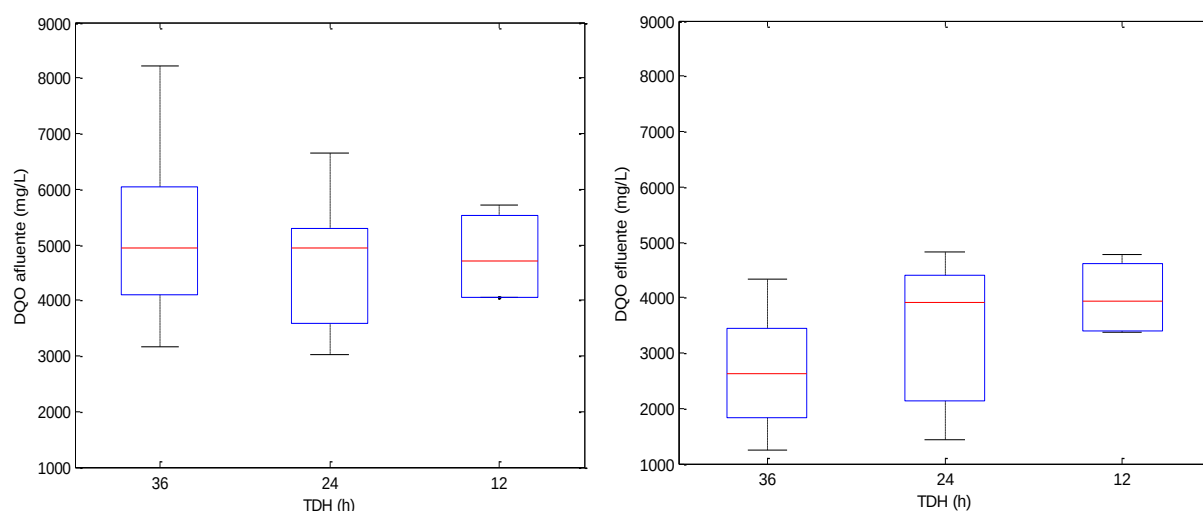
Os valores de DQO não apresentaram ampla variação em comparação aos do RALF₁. A DQO afluente variou entre 3023 (TDH =24 h) e 8215 mg/L (TDH =32 h), ao passo que a DQO efluente variou entre 1252 (TDH = 32 h) e 4824 mg/L (TDH = 24 h), conforme a Tabela 19. A média dos valores de DQO de todas as fases foi de aproximadamente 4902 mg/L para o afluente e 3359 mg/L para o efluente, com uma eficiência média de remoção de 32%.

Tabela 19 – Variação da DQO afluente e efluente e eficiência de remoção da DQO por fase do RALF₂.

TDH (h)	Afluente (mg/L)		Efluente (mg/L)		Eficiência (%)
	Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx	Média
32	5154,80 ± 1394	3164–8215	2664,20 ± 997	1252–4333	49 ± 12
24	4762,65 ± 1129	3023–6654	3403,67 ± 1157	1441–4820	30 ± 12
12	4787,10 ± 862	4045–5710	4009,16 ± 706	3384–4767	16 ± 0,5

Fonte: autoria própria

Figura 25 – Diagramas de caixa para os valores de DQO afluente e efluente do RALF₂.

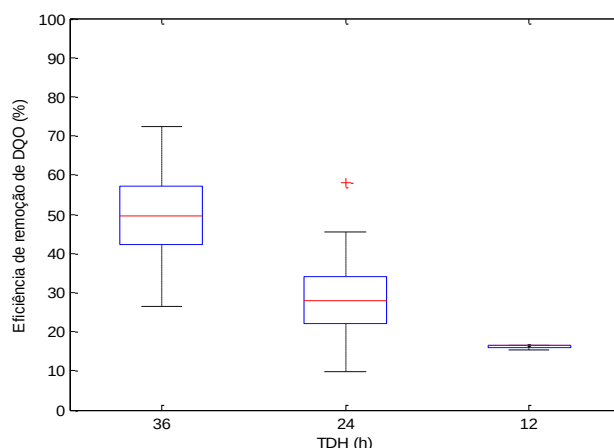


Fonte: autoria própria

Na Figura 26 é possível observar que o melhor desempenho do RALF₂, no que diz respeito à eficiência de redução de DQO, aconteceu no TDH de 32 h (49%). Comparativamente, nos valores de TDH de 24 e 12 h, ocorreram reduções da eficiência de

remoção de DQO para 30 e 16%, respectivamente. Os resultados obtidos demonstram que a diminuição do TDH provoca a redução do desempenho do reator em termos da remoção de DQO. Wong *et al.* (2014) obtiveram essa mesma tendência ao avaliarem a produção de metano a partir da degradação do resíduo de óleo de palma, operando sob os valores de TDH de 12, 10, 8, 6 e 4 d, observando que a eficiência de remoção de DQO decresceu gradativamente de 66 a 47% quando da redução do TDH.

Figura 26 – Diagrama de caixa para os valores de eficiência de remoção de DQO do RALF₂.



Fonte: autoria própria

5.3.3 Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

A Tabela 20 apresenta as concentrações médias dos sólidos suspensos voláteis (SSV) nas amostras afluentes e efluentes para o RALF₂, acompanhadas das respectivas faixas cujos extremos são os máximos e mínimos. O diagrama de caixa com as variabilidades dos valores de SSV afluente e efluente, por sua vez, está apresentado na Figura 27.

Tabela 20 – Variação dos SSV afluente e efluente por fase do RALF₂.

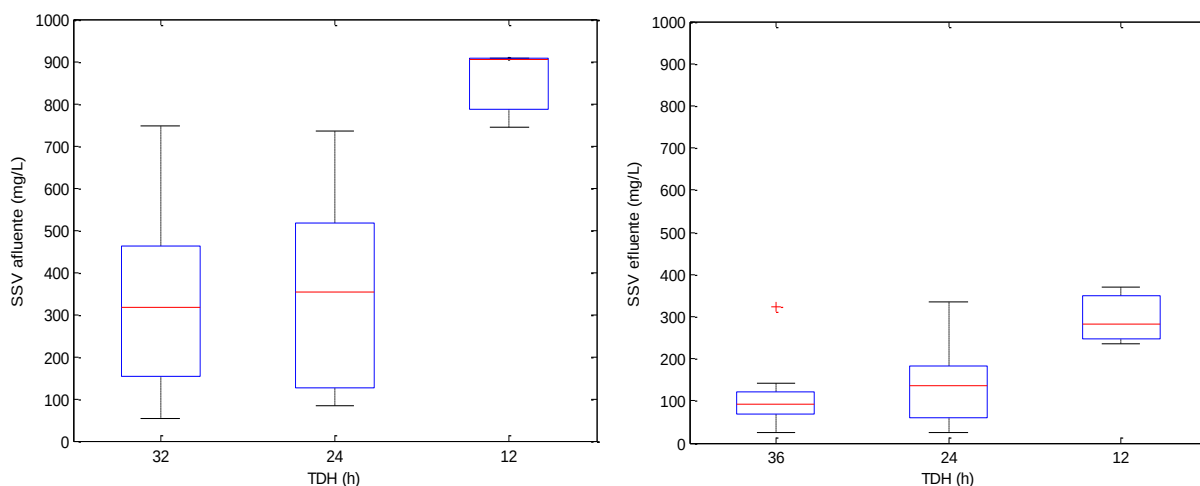
Fase	TDH (h)	Afluente (mg/L)		Efluente (mg/L)	
		Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
1	32	342,27 ± 221	54–748	102,53 ± 69	24–324
2	24	351,05 ± 239	84–736	140,48 ± 102	26–336
3	12	853,33 ± 93	745–909	296,36 ± 68	236–371

Fonte: autoria própria

Os valores médios de SSV afluente referentes aos valores de TDH de 32 e 24 h foram semelhantes (342,27 e 351,05 mg/L, respectivamente). Por outro lado, a média dos valores de SSV afluente no TDH de 12 h (853,33 mg/L) foi mais que duas vezes superior frente às

médias nos outros valores de TDH, o que ocasionou um grande aumento da biomassa teórica (SSV efluente) no TDH de 12 h (296,36 mg/L contra 102,53 mg/L em 32 h e 140,48 mg/L em 24 h, respectivamente). Essa variação nos valores de SSV entre os valores TDH pode ser melhor observada na Figura 27.

Figura 27 – Diagramas de caixa para os valores de SSV afluente e efluente do RALF₂.



Fonte: autoria própria

Examinando-se os valores obtidos, pode-se notar que a média afluente dos valores de SSV é maior que a média efluente correspondente, o que evidencia que não houve perda de biomassa do reator em nenhum dos valores de TDH considerados. Ademais, o maior valor de SSV no TDH de 12 h pode ter provocado uma maior produção de polímeros pela população de microrganismos presente no reator, facilitando a agregação das conchas de sururu. Sendo assim, esse pode ter sido um dos fatores que causou o empacotamento do leito.

Mais especificamente, o aumento do valor de SSV detectado para o TDH de 12 h pode ter provocado uma maior formação de agregados entre a biomassa e o material suporte nessa condição, fazendo com que as conchas de sururu se aglomerassem em pedaços com menor razão da massa pelo volume. Dessa forma, a formação desses agregados pode ter induzido a diminuição da densidade e, conseqüentemente, a ascensão do leito até a parte superior do reator (isto é, o empacotamento do leito).

5.3.4 Alcalinidade e Ácidos Voláteis Totais

A Tabela 21 apresenta a variação dos valores de alcalinidade afluente e efluente do RALF₂ em função dos valores de TDH. Já a Figura 28 apresenta a variabilidade dos valores de alcalinidade total afluente e efluente por meio de diagramas de caixa.

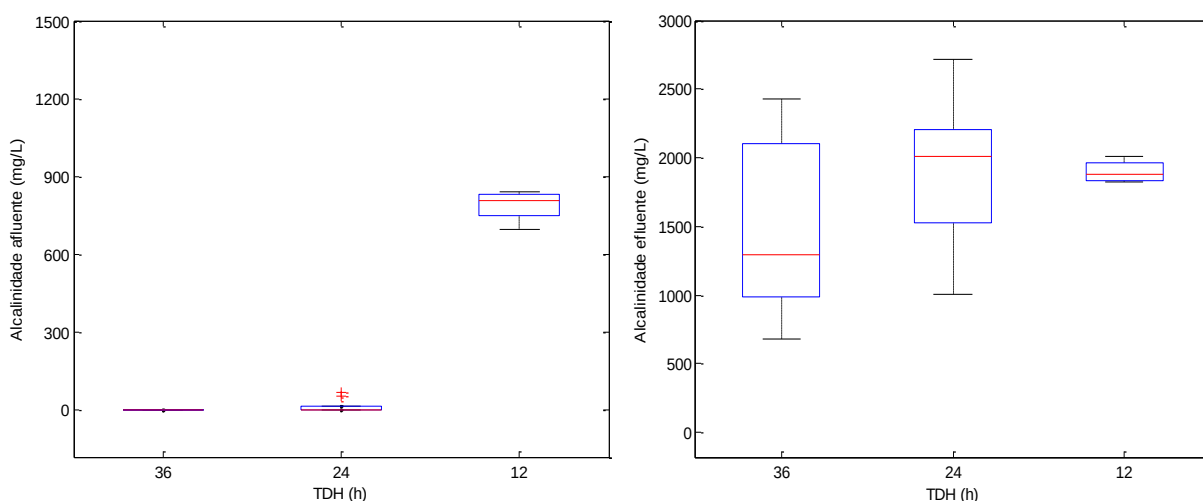
Os valores médios da alcalinidade afluyente apresentaram variação desde 0 (TDH = 32 h) a 788,48 mg/L (TDH = 12 h), enquanto os valores médios do efluente mostraram variação de 1491 a 1899,52 mg/L (valores de TDH de 32 e 1 h, respectivamente).

Tabela 21 – Variação da alcalinidade afluyente e efluente por fase do RALF₂.

Fase	TDH (h)	Afluyente (mg/L)		Efluente (mg/L)	
		Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
1	32	0	0	1491,11 ± 630	677–2429
2	24	13,64 ± 27	0–68	1874,83 ± 554	1004–2714
3	12	788,48 ± 64	696–840	1899,52 ± 84	1823–2007

Fonte: autoria própria

Figura 28 – Diagramas de caixa para os valores de alcalinidade total afluyente e efluente do RALF₂.



Fonte: autoria própria

Durante a operação na fase 1, não foi detectada a presença de alcalinidade na entrada do reator; entretanto, isso não impediu que o efluente apresentasse alcalinidade de cerca de 1491 mg/L. Na fase 2 foi detectada uma máxima alcalinidade de 68 mg/L, porém a maioria dos valores desse parâmetro foram iguais ou próximos a 0, o que não impediu que a alcalinidade do efluente na fase 2 alcançasse um máximo de 2714 mg/L, evidenciando a capacidade de alcalinização das conchas de sururu no RALF₂. A fase 3 apresentou alcalinidade afluyente devida principalmente à adição de bicarbonato nessa fase (pelo motivo já comentado no item 5.3.1, que trata do pH). Tal comportamento pode ser observado na Figura 28.

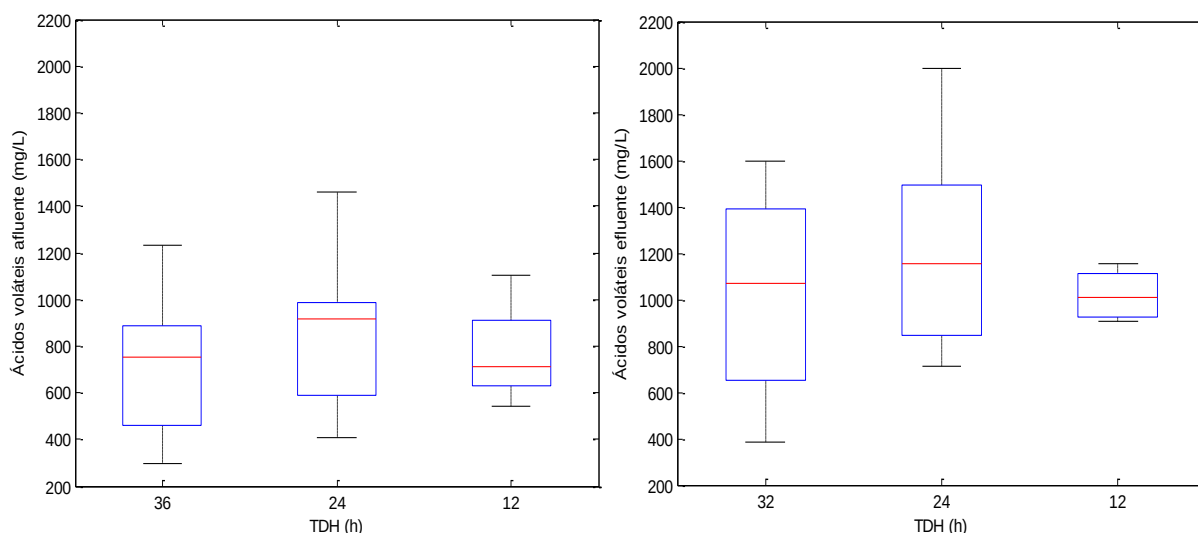
A Tabela 22 e a Figura 29 (contendo diagramas de caixas) apresentam as variações das concentrações de ácidos voláteis totais (AVT) afluyente e efluente obtidas durante a operação do RALF₂.

Tabela 22 – Variação dos AVT afluyente e efluente por fase no RALF₂.

Fase	TDH (h)	Afluyente (mg/L)		Efluente (mg/L)	
		Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
1	32	720,45 ± 312	297–1232	1031,56 ± 433	388–1597
2	24	870,17 ± 318	408–1459	1221,73 ± 443	714–1999
3	12	767,55 ± 237	541–1102	1018,44 ± 117	905–1154

Fonte: autoria própria

Figura 29 – Diagramas de caixa para os valores de AVT afluyente e efluente do RALF₂.



Fonte: autoria própria

Os valores médios de AVT afluyente e efluente foram de 786 mg/L e 1090 mg/L ao longo da operação do RALF₂. Para a produção de metano, Wong *et al.* (2014) obtiveram valores de AVT efluentes próximos aos valores de alcalinidade, similarmente ao que se verifica no presente estudo. Esses autores explicaram que essa produção elevada de AVT pode ter prejudicado a produção de metano, a qual alcançaram um máximo de 532,06 mL CH₄/d no TDH de 12 d.

5.3.5 Composição do biogás do RALF₂

A Tabela 23 e a Figura 30 apresentam os resultados médios obtidos na avaliação do biogás produzido durante a operação do RALF₂. Constata-se que o gás carbônico respondeu

pelos maiores valores percentuais no biogás produzido no RALF₂, atingindo médias maiores que 47% em todas as fases de operação.

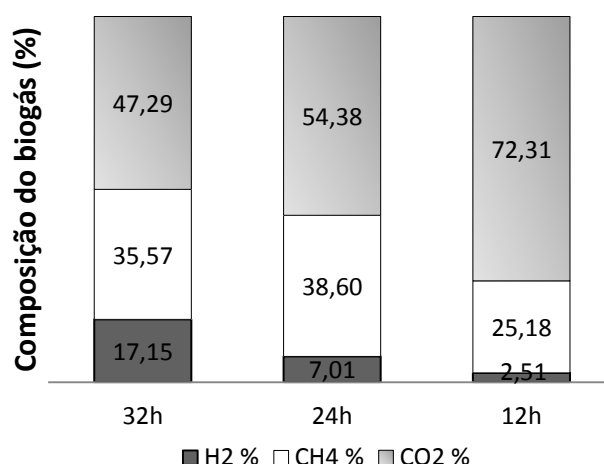
Na Figura 30, pode-se observar que o valor percentual do hidrogênio no biogás decresce à medida que os valores de TDH diminuem. Já o valor percentual do gás carbônico aumentou quando da diminuição dos valores de TDH. Essas relações estabelecem uma tendência bem definida da composição do biogás em função do TDH.

Tabela 23 – Composição média do biogás produzido durante a operação do RALF₂.

TDH (h)	H ₂ (%)		CH ₄ (%)		CO ₂ (%)	
	Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
32	17,15 ± 13	0–35	35,57 ± 16	16–56	47,29 ± 7	37–56
24	7,01 ± 8	0–20	38,60 ± 9	19–54	54,38 ± 15	34–75
12	2,51 ± 4	0–8	25,18 ± 12	17–39	72,31 ± 11	61–81

Fonte: autoria própria

Figura 30 – Composição média do biogás produzido em cada fase operacional do RALF₂.



Fonte: autoria própria.

Quando o TDH diminuiu de 32 para 24 h, o percentual de metano aumentou de 35,57 a 38,60%. Contudo, o aumento da participação do CO₂ no biogás foi cerca de 2,5 vezes (7,09%) mais significativo do que o do metano (3,03%). Em oposição, do TDH de 24 h para o de 12 h, houve um decréscimo do percentual de metano para 25,18% e um aumento expressivo do percentual de CO₂, o qual pode ter ocorrido por causa do empacotamento do leito até a parte superior do reator. Dessa forma, sob o ponto de vista da composição do biogás o TDH de 32 h pode ser considerado o mais adequado, tendo em vista que o percentual de CO₂ nesse TDH foi o menor e o crescimento do percentual de metano até o TDH de 24 h foi pouco expressivo.

5.3.6 Produção e rendimento do metano no RALF₂

A Tabela 24 apresenta os valores médios referentes à produção de metano (MPR), ao rendimento de metano (MY) e à eficiência de remoção da DQO de cada fase do RALF₂. A Figura 31 exibe os gráficos de variabilidade da taxa de produção e do rendimento de metano em função dos valores de TDH considerados. Por sua vez, a Figura 32 mostra as variações da taxa de produção de metano e da eficiência de remoção de DQO ao longo da operação do RALF₂.

Tabela 24 – Valores médios da produção e do rendimento do metano de cada fase do RALF₂.

Fase	TDH (h)	MPR (L CH ₄ /h/L)		MY (L CH ₄ /g DQO)		Eficiência (%)
		Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx	Média
1	32	0,85 ± 0,39	0,35 – 1,68	0,046 ± 0,01	0,029 – 0,062	49 ± 12
2	24	1,56 ± 0,32	1,15 – 2,00	0,090 ± 0,02	0,073 – 0,113	30 ± 12
3	12	–	–	–	–	16 ± 0,5

Fonte: autoria própria

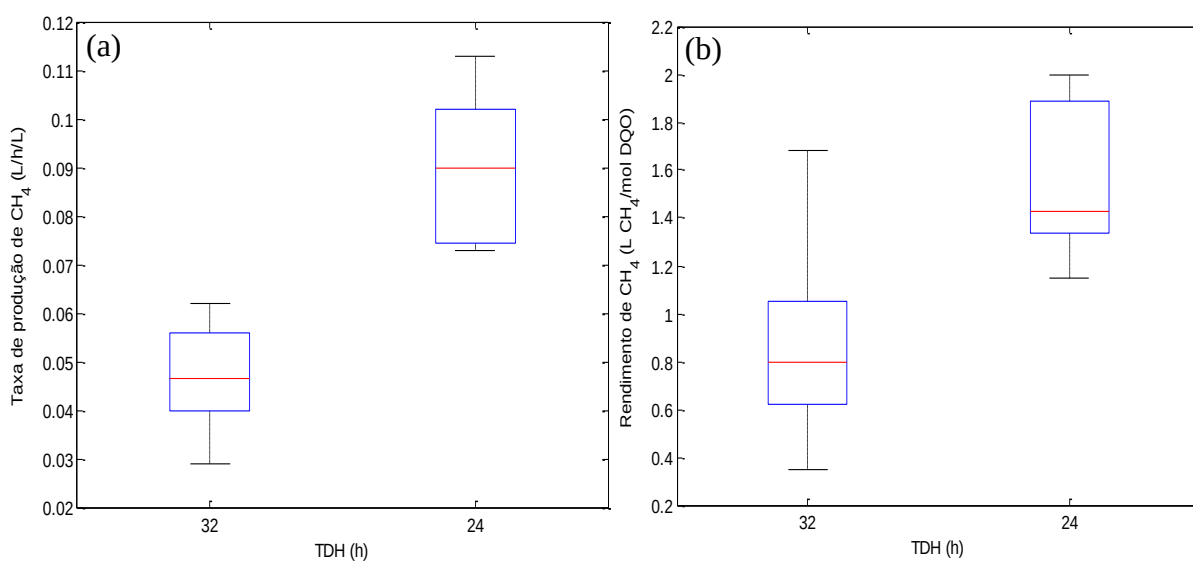
Na Tabela 24, pode-se observar que a maior produção e o maior rendimento de metano médio ocorreram na fase correspondente ao TDH de 24 h, com valores de 1,56 L/h/L e 0,09 L CH₄/g DQO, respectivamente.

Nota-se que a MPR e o MY cresceram quando o TDH decresceu de 32 para 24 h na Figura 31. Tal comportamento é similar àquele observado por Wong *et al.* (2014) quando da diminuição do TDH de 12 para 4 d, sendo que esses autores obtiveram valores de MPR de 532 a 766 mL CH₄/d. De modo semelhante, mediante a utilização do efluente de um reator acidogênico, Koutrouli *et al.* (2009) obtiveram valores de MPR de 0,64 a 1,13 L/d/L quando o TDH foi reduzido de 20 para 10 d.

A produção de metano não foi detectada pelo MilliGas-Counter ligado ao reator metanogênico no TDH de 12 h provavelmente em razão da restrição física que se estabeleceu na parte superior do reator (isto é, o empacotamento do leito nesse TDH). Essa restrição dificultou a passagem do biogás para o MilliGas, de modo que a pressão do biogás na parte superior do reator era baixa em decorrência da maior compactação do leito empacotado. Portanto, o MilliGas acoplado ao topo do reator não foi capaz de detectar metano, visto que a medição por meio desse sistema depende da pressão e da vazão do biogás serem suficientemente altas para mover seu dispositivo mecânico (cujo movimento indica a presença de gás).

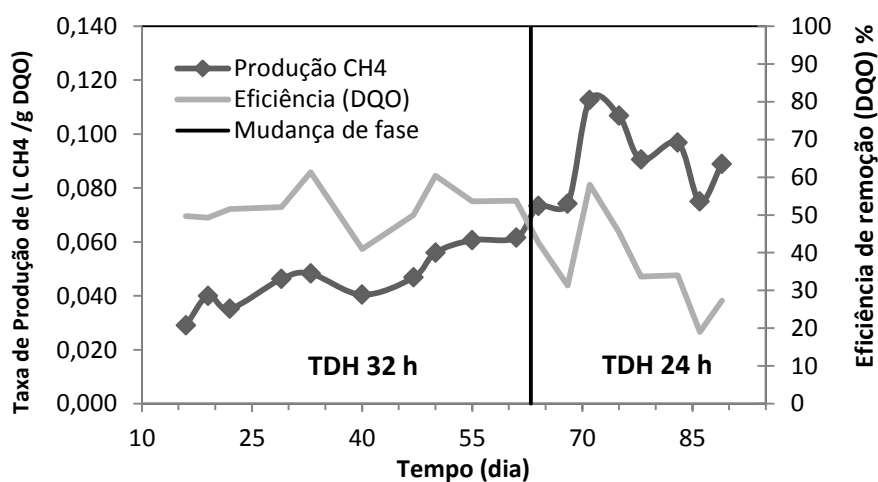
Ressalta-se que foi possível obter valores da composição do biogás no TDH de 12 h devido ao método utilizado ter sido a cromatografia gasosa, a qual é realizada por meio da injeção de uma amostra de biogás extraída do reator em um cromatógrafo. Nesse método, a composição do biogás é determinada independentemente de sua pressão. Portanto, explica-se a detecção do biogás por cromatografia gasosa e não pelo MiliGas acoplado ao reator.

Figura 31 – Diagrama de caixa para os valores (a) da taxa de produção e (b) do rendimento do CH_4 no RALF_2 .



Fonte: autoria própria

Figura 32 – Variação da taxa de produção de metano e da eficiência de remoção da DQO ao longo da operação do RALF_2 .



Fonte: autoria própria

Na Figura 32, pode-se observar o comportamento da produção de metano em relação à eficiência de remoção de DQO nos valores de TDH de 32 e 24 h. Nota-se que, quando o TDH decresceu de 32 para 24 h, a eficiência de remoção de DQO diminuiu (49 para 30%) e, em contrapartida, a produção de metano aumentou.

5.3.7 Ácidos Orgânicos Voláteis e Álcoois (metabólitos)

A Tabela 25 e a Figura 33 apresentam as concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF₂. Verificou-se a presença de ácido acético (HAc), ácido butírico (HBu), ácido propiônico (HPr), ácido capróico (HCa) e etanol (EtOH) em todas as fases de operação do RALF₂.

Tabela 25 – Concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF₂.

TDH (h)	Ácido Acético		Ácido Butírico		Ácido Propiônico		Ácido Capróico		Etanol	
	mg/L	mM	mg/L	mM	mg/L	mM	mg/L	mM	mg/L	mM
32	325,19	5,42	52,80	0,60	338,64	4,57	11,91	0,10	38,67	0,84
24	693,14	11,54	146,20	1,66	661,55	8,93	20,03	0,17	38,67	0,84
12	570,88	9,51	294,70	3,34	464,51	6,27	35,38	0,30	38,66	0,84

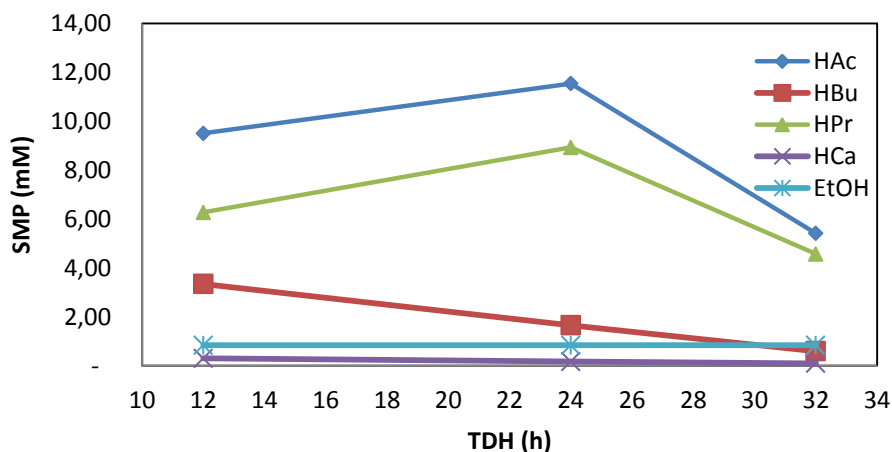
Fonte: autoria própria

Observando a Figura 33 e a Tabela 25, nota-se que o ácido acético foi encontrado em maiores concentrações em todas as fases operacionais. Esse ácido é considerado um indicador da produção de metano. As arqueias metanogênicas acetoclásticas são responsáveis pela maior parte do metano produzido no processo anaeróbio, uma vez que esses microrganismos consomem ácido acético (reação 10, vide pág. 24) para produzir metano e gás carbônico. Ademais, as arqueias acetoclásticas convertem ácido propiônico, ácido butírico e etanol em ácido acético (reações 6, 7, 8 e 9, respectivamente, vide pág. 24).

O ácido capróico apresentou os menores valores de concentração em todas as fases de operação em comparação aos outros metabólitos. Na Tabela 25, pode-se notar que as concentrações desse ácido aumentam quando da diminuição do TDH, variando de 11,91 a 35,38 mg/L quando o TDH passa de 32 para 12 h. Esse mesmo comportamento foi observado para as concentrações de ácido butírico, que variaram de 52,80 a 294,70 mg/L mediante a diminuição do TDH de 32 para 12 h. Para as concentrações do etanol em todas as fases de

operação do reator, verificou-se que praticamente não houve variação, sendo que os valores dessa foram de cerca de 39 mg/L (0,84 mM).

Figura 33 – Concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF₂.



Fonte: autoria própria

Na Figura 33, constata-se que as concentrações dos ácidos acético e propiônico apresentaram tendências similares, com maiores valores no TDH de 24 h. Esse mesmo TDH exibiu a maior produção e rendimento do metano. Na Tabela 26 e na Figura 34 podem ser observadas as porcentagens de cada metabólito detectado no efluente do RALF₂.

Tabela 26 – Porcentagem de cada metabólito detectado no RALF₂.

Fase	TDH (h)	HAc/SMP (%)	HBu/SMP (%)	HPr/SMP (%)	HCa/SMP (%)	EtOH/SMP (%)	SMP (mM)
1	32	46,98	5,20	39,65	0,89	7,28	11,53
2	24	49,87	7,17	38,59	0,74	3,63	23,14
3	12	46,91	16,50	30,94	1,50	4,14	20,27

HAc: acetato; HBu: butirato; HPr: propionato; HCa: hexanoato (ácido capróico) EtOH: etanol;

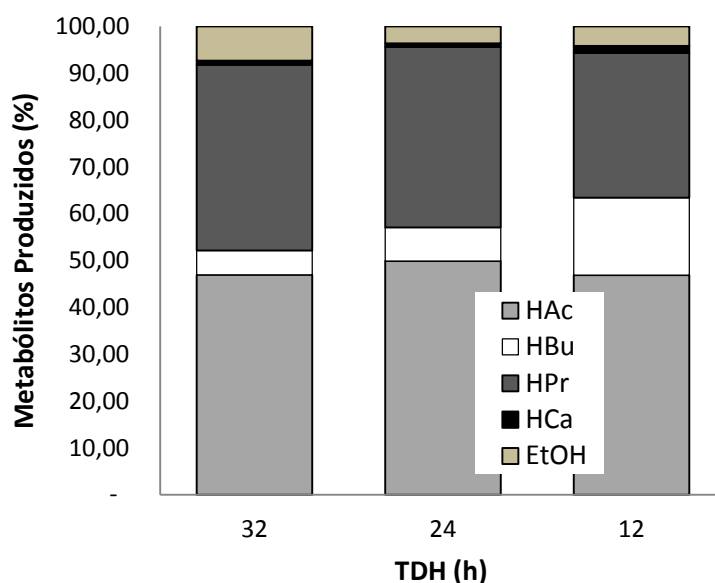
SMP = HAc + HBu + HPr + HCa + EtOH;

SMP = metabólitos totais produzidos (base na concentração molar).

Fonte: autoria própria

O ácido acético apresentou o maior percentual em todas as fases de operação do RALF₂, seguido do ácido propiônico. Por outro lado, o metabólito que apresentou o menor percentual em todas as fases foi o ácido capróico. Este último ácido alcançou maiores frações molares nas fases que forneceram menor conteúdo de biogás (TDH de 32 e 12 h).

Figura 34 – Porcentagens dos metabólitos detectados durante a operação do RALF₂.



Fonte: autoria própria

5.3.8 Balanço de massa em termos da DQO

Para determinar o balanço de massa do RALF₂, foram usadas as mesmas relações estequiométricas de oxidação do RALF₁ para calcular a DQO efluente teórica, porém desconsiderando a oxidação da glicose, pois foi assumido que o RALF₁ consome todo conteúdo de glicose do efluente bruto.

A Tabela 27 apresenta o balanço de massa em termos dos valores médios da DQO teórica efluente para o RALF₂. Esse balanço de massa foi realizado para confirmar a coerência dos valores de DQO efluente obtidos experimentalmente.

Na Tabela 27, pode-se observar que a diferença entre a DQO efluente medida e a DQO teórica total variou de 896,43 (TDH de 32 h) a 1740,43 mg/L (TDH de 12 h). Os resultados contidos nessa tabela mostram que houve uma diferença considerável entre a DQO medida e a DQO teórica, evidenciando falta de coerência no balanço da DQO, a qual variou de 35% a 42% (valores de TDH de 24 e 12 h, respectivamente). A razão desse alto déficit no balanço de massa pode ser atribuída à formação de outros metabólitos não monitorados no presente estudo. Outra razão foi sugerida por Peixoto (2011), que estudou o potencial de alguns substratos para a produção de hidrogênio e metano em reatores em batelada operando em duas fases (acidogênica e metanogênica). Esse autor propôs que o referido déficit tenha se originado na fase acidogênica do experimento.

Tabela 27 – Balanço de Massa em termos da DQO no reator metanogênico (RALF₂).

Fase	TDH (h)	DQO _t Biomassa mg/L	DQO _t HAc mg/L	DQO _t HBu mg/L	DQO _t HPr mg/L	DQO _t HCa mg/L	DQO _t EtOH mg/L	DQO _t Soma mg/L	DQO _{efl} mg/L	DQO _{efl} – DQO _t Soma mg/L	Eq. equivalência (%)
1	32	187,57	346,66	95,99	512,53	26,28	80,83	1.249,85	2.146,28	896,43	41
2	24	254,27	738,88	265,79	1.001,26	44,20	80,81	2.385,21	3.650,24	1.265,03	35
3	12	352,84	608,56	535,76	703,04	78,07	80,81	2.359,09	4.099,52	1.740,43	42

DQO_t: Demanda química de oxigênio teórica;

HAc: acetato; HBu: butirato; HPr: propionato; HCa: hexanoato (ácido capróico); EtOH: etanol;

DQO_t soma: soma de todas as DQO_t;

DQO_{efl}: DQO efluente medida do RALF₂;

Eq. equivalência = $[(1 - \text{DQO}_{t,\text{soma}})/\text{DQO}_{\text{efl}}]$

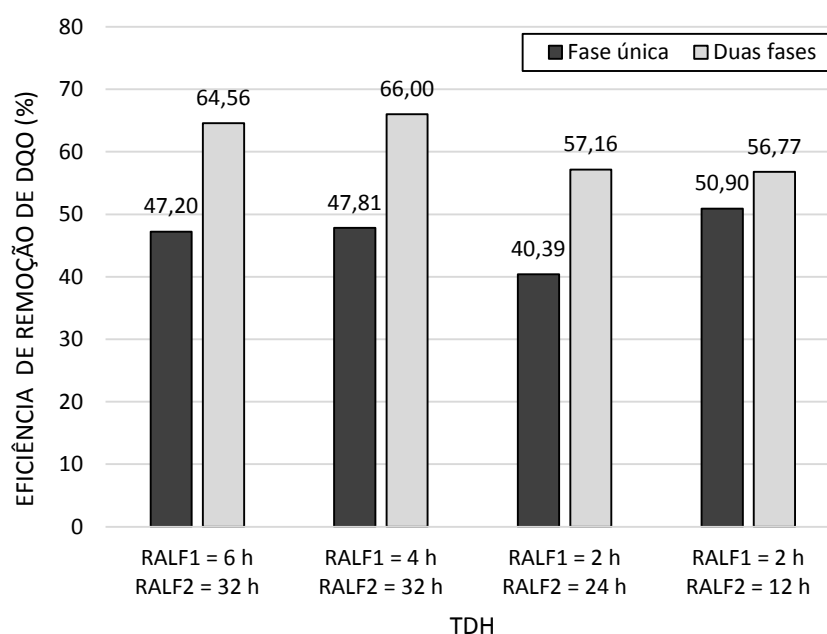
Fonte: autoria própria

5.4 Parâmetros do sistema fermentativo anaeróbio em duas fases

A Figura 35 apresenta uma comparação entre as médias das eficiências de remoção de DQO para o sistema de fase única (somente com o RALF₁, desconsiderando o RALF₂) e o sistema de duas fases (considerando o RALF₁ e o RALF₂). Essa comparação foi realizada do seguinte modo: para o sistema de fase única, o valor da eficiência foi calculado por meio dos valores de DQO na entrada e na saída do RALF₁; já no sistema de duas fases, a eficiência foi determinada por consideração dos valores de DQO na entrada do RALF₁ e na saída do RALF₂.

O eixo horizontal da Figura 35 mostra os valores de TDH adotados para ambos os RALFs nos sistemas de fase única e duas fases. O par de barras mais à esquerda mostra a situação em que o sistema de fase única foi operado sob TDH de 6 h, ao passo que o sistema de duas fases foi operado sob valores de TDH de 6 h e 32 h para o RALF₁ e o RALF₂, respectivamente, sendo que a partida do RALF₂ foi dada depois de algum tempo desde o início da operação do RALF₁. Isso explica a possível diferença entre os valores de eficiência de remoção de DQO apresentados na Figura 35 e na Tabela 9 para o sistema de fase única, uma vez foram usados dados correspondentes no tempo a fim de construir a Figura 35. O mesmo raciocínio é válido para os demais pares de barras da Figura 35.

Figura 35 – Comparação entre as médias das eficiências de remoção de DQO entre o sistema de fase única (RALF₁) e o sistema de duas fases (RALF₁ + RALF₂).



Fonte: autoria própria

Quanto à eficiência de remoção de DQO, a Figura 35 demonstra que o sistema de duas fases apresentou maiores valores em comparação ao sistema de fase única em todas as fases operadas. Na situação em que o RALF₁ foi operado sob TDH de 4 h e o RALF₂ sob TDH de 32 h, observou-se uma diferença de aproximadamente 18% entre os sistemas de duas fases e fase única. Essa foi a fase de operação associada à maior eficiência de remoção de DQO para o sistema de duas fases.

A Tabela 28 expõe um resumo dos valores médios dos parâmetros de operação do RALF₁ e RALF₂. Já a Tabela 29 apresenta os valores máximos obtidos de alguns trabalhos anteriores que utilizaram processo de fermentação em duas fases combinadas para a produção de hidrogênio e metano, incluindo os valores máximos obtidos neste trabalho.

Os metabólitos detectados nos reatores deste estudo são similares àqueles gerados em diversos trabalhos (LEE *et al.*, 2003; SHIDA, 2008; ANTONOPOULOS, 2008; REIS, 2010; AMORIM, 2012; PEIXOTO *et al.*, 2012) que também abordaram a produção de hidrogênio e/ou metano em reatores anaeróbios. Contudo, as composições desses metabólitos no biogás variam significativamente entre os trabalhos a depender da natureza do substrato empregado.

Embora os diferentes trabalhos mencionados na Tabela 29 tenham usado substratos e condições operacionais distintas uns dos outros, é possível realizar uma comparação qualitativa entre seus desempenhos de produção de biogás. Examinando a referida tabela, verifica-se que o rendimento de hidrogênio alcançado no presente trabalho foi o mais alto entre aqueles obtidos pelos trabalhos citados. Verifica-se também que, em termos do hidrogênio, a composição do biogás gerado no RALF₁ deste trabalho foi similar àquela alcançada nos demais trabalhos.

No que se refere à produção de metano, a análise da Tabela 29 revela que o presente trabalho obteve maiores valores em comparação aos obtidos em Antonopoulou *et al.* (2008), Venetsaneas *et al.* (2009) e Koutrouli *et al.* (2009). Por outro lado, a composição em termos do metano contido no biogás gerado no RALF₂ deste trabalho foi a menor entre aquelas obtidas em todos os trabalhos citados.

Tabela 28 – Valores médios dos parâmetros de operação do RALF₁ e RALF₂.

Parâmetros	RALF ₁ (Biohidrogênio)					RALF ₂ (Biometano)		
TDH (h)	7	6	4	2	1	32	24	12
Vazão (ml/h)	496,80	569,33	855,44	1713,49	3433,64	107,36	150,93	295,79
TCO (kg/m ³ d)	28,41	36,48	47,65	83,76	253,60	3,70	4,78	9,49
pH*	3,80	3,77	4,04	3,95	4,33	7,19	7,01	6,93
Carboidrato (mg/L)*	766,37	1264,13	604,09	1006,36	1303,42	#	#	#
Eficiência de conversão (%)	74	65	80	69	59	#	#	#
DQO (mg/L)*	4511,89	4790,92	3938,46	4536,73	5060,42	2664,20	3403,67	4009,16
Eficiência de remoção da DQO (%)	42	45	48	42	48	49	30	16
SSV (mg/L)*	201,33	276,19	274,50	270,38	344,85	102,53	140,48	296,36
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)*	4,22	0,96	3,56	10,04	27,54	1491,11	1874,83	1899,52
AVT(HAc mg /L)*	748,21	753,75	782,47	910,67	634,02	1031,56	1221,73	1018,44
Biogás – Hidrogênio (%)	17,55	27,06	30,59	33,82	27,05	17,15	7,01	2,51
Biogás – Metano (%)	33,20	15,20	5,80	3,21	0	35,57	38,60	25,18
Biogás – Gás Carbônico (%)	49,26	57,74	63,61	62,97	72,95	47,29	54,38	72,31
Taxa de Produção (L/h/L)	0,12	0,12	0,20	0,41	0,57	0,85	1,56	-
Rendimento - RALF ₁ (mol H ₂ /mol glicose), RALF ₂ (L CH ₄ /g DQO)	1,53	2,08	2,20	2,45	2,09	0,046	0,090	-
HAc (mM)*	8,74	15,63	12,55	20,61	5,07	5,45	11,54	9,51
HBu (mM)*	0,50	0,38	0,80	1,12	1,63	0,60	1,66	3,34
HPr (mM)*	4,10	0,96	4,32	8,17	3,63	4,57	8,93	6,27
HCa (mM)*	0,10	0,10	0,08	0,13	0,09	0,10	0,17	0,30
EtOH (mM)*	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84

(*) Valores correspondente aos efluente dos reatores

(-) Valores não detectados

(#) Analises não realizada

Fonte: autoria própria

Tabela 29 – Valores máximos obtidos por alguns trabalhos que usaram processo fermentativo de duas fases.

Autores	Condições	Máximos (Biohidrogênio)			Máximos (Biometano)		
		Produção	Rendimento	H ₂ (%)	Produção	Rendimento	CH ₄ (%)
Antonopoulou <i>et al.</i> , 2008	Substrato: Sorgo sacarino; 35°C; CSTR; Variação do TDH no CSTR acidogênico.	2550 (mL/d) (TDH 6 h)	0,86 (mol H ₂ /mol glicose) (TDH 12 h)	40,5 (TDH 8 h)	0,73 (L CH ₄ /d) (TDH 20 d)	29 (L CH ₄ /kg de sorgo sacarino) (TDH 20 d)	64 (TDH 20 d)
Venetsaneas <i>et al.</i> , 2009	Substrato: Soro de queijo; 35°C; CSTR; Controle de pH por adição de 20g NaHCO ₃ /L	2,9 (L/h/L) (TDH 24 h)	0,78 (mol H ₂ /mol glicose) (TDH 24 h)	23,8 (TDH 24 h)	1,47 (L/d) (TDH 20 d)	-	68,1 (TDH 20 d)
Koutrouli <i>et al.</i> , 2009	Substrato: resíduo do processamento de oliva; 35°C; CSTR; Variação de TDH.	231 (mL/d) (TDH 7,5 h)	0,32 (mol H ₂ /kg oliva) (TDH 28,7 h)	34,1 (TDH 28,7 h)	1,13 (L/d/L) (TDH 10 d)	0,16 (L CH ₄ /kg DQO) (TDH 20 d)	67 (TDH 10 d)
Amorim <i>et al.</i> , 2013	Substrato: Manipueira; 28°C; RALF com argila expandida (BioH ₂) e RLF com concha de sururu (BioCH ₄); Variação de TCO e TDH.	2,04 (L/h/L) (161 kg/m ³ d)	1,91 (mol H ₂ /mol glicose) (126 kg/m ³ d)	-	61,89 (L/h/L) (TDH 12 h)	0,43 (L CH ₄ /g DQO) (TDH 12 h)	-
Presente trabalho	Substrato: resíduo do processamento de coco; 26 – 32°C; RALF; Variação do TDH.	0,57 (L/h/L) (TDH 1 h)	2,45 (mol H ₂ /mol glicose) (TDH 2 h)	33,82 (TDH 2 h)	1,56 (L/h/L) (TDH 24 h)	0,09 (L CH ₄ /g DQO) (TDH 24 h)	38,60 (TDH 24 h)

(-) Valores não mencionados

RLF: Reator anaeróbio de leito fixo; CSTR: Reator contínuo de tanque agitado; RALF: Reator anaeróbio de leito fluidificado.

Fonte: autoria própria

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou uma avaliação da produção de hidrogênio e metano em um sistema fermentativo de duas fases constituído por dois reatores dispostos em série: o primeiro acidogênico (RALF₁, gera biohidrogênio) e o segundo metanogênico (RALF₂, gera biometano). Para tanto, utilizou-se um resíduo oriundo do processamento industrial do coco como substrato para o primeiro reator, ao passo que o segundo reator foi alimentado com o efluente do primeiro. No contexto local, tendo em vista a produção em grande escala de derivados do coco em Alagoas, essa proposta pode contribuir para criar uma oportunidade sustentável de geração de fontes energéticas renováveis.

O RALF₁ usou argila expandida (cinasita) como material suporte e, conforme sugerido pela literatura, tal material proporcionou boa aderência para os microrganismos. Quanto à geração de hidrogênio, obtiveram-se os seguintes parâmetros de desempenho máximos: produção de hidrogênio de 0,57 L/h/L (TDH = 1 h), rendimento de hidrogênio de 2,45 mol H₂/mol glicose (TDH = 2 h) e composição de H₂ no biogás de 33,82% (TDH = 2 h).

Uma comparação com outros trabalhos sobre sistemas de duas fases (ANTONOPOULOU *et al.*, 2008; VENETSANEAS *et al.*, 2009; KOUTROULI *et al.*, 2009; AMORIM *et al.*, 2013) revelou que o rendimento máximo de hidrogênio obtido no presente trabalho foi superior, ao passo que a composição de hidrogênio no biogás do RALF₁ foi similar. Quanto à produção máxima de hidrogênio no RALF₁, verificou-se superioridade em relação a somente alguns dos referidos trabalhos.

As análises do efluente bruto revelaram que seu conteúdo de carboidratos é relativamente baixo, de modo que a suplementação com glicose foi necessária. Contudo, apesar dessa característica desfavorável para a produção de hidrogênio (que não se conhecia de antemão), ressalta-se que o efluente utilizado está disponível em grandes quantidades e que sua destinação final é o tratamento sem aproveitamento de seu potencial energético para a geração de biogás. Ressalta-se também que o efluente utilizado foi proveniente principalmente da lavagem de maquinários para processamento do coco, o que é uma característica específica do resíduo da indústria na qual foi realizada a coleta. Em outras indústrias que processam coco, portanto, o efluente pode ser mais concentrado em carboidratos.

O RALF₂ usou conchas de sururu como meio suporte para os microrganismos. Embora as conchas sejam de origem natural e baixo custo, elas podem não ser adequadas ao

uso como material suporte em RALFs. A fácil aderência e entre as conchas de sururu e seu desgaste ao longo da operação do reator dificultam a fluidificação e, portanto, podem provocar problemas de entupimento, menor área de contato entre leito e substrato e empacotamento do reator. Este último empecilho foi observado durante a operação do RALF₂ no TDH de 12 h, o que culminou no encerramento da operação do reator em decorrência da ausência de fluidificação permanente.

Por outro lado, as conchas de sururu se mostraram capazes de conferir alcalinidade ao meio reacional no RALF₂. No presente trabalho, tal fato foi comprovado pelo aumento dos valores de pH e alcalinidade total entre a entrada (efluente do RALF₁) e a saída desse reator (RALF₂). Em um sistema de duas fases, a alcalinidade proporcionada pelas cascas de sururu implica na economia de uso de agentes alcalinizantes quando o meio reacional do segundo reator deve ser básico. Esse foi o caso deste trabalho, uma vez que valores de pH básicos tendem a favorecer a manutenção das arqueias metanogênicas.

No que diz respeito à geração de metano, obtiveram-se os seguintes parâmetros de desempenho máximos: produção de metano de 1,56 L/h/L, rendimento de metano de 0,09 L CH₄/g DQO e composição de metano no biogás de 38,60%, todos no TDH de 24 h. Comparando os resultados máximos obtidos no presente trabalho com os obtidos em trabalhos sobre sistemas de duas fases (ANTONOPOULOU *et al.*, 2008; VENETSANEAS *et al.*, 2009; KOUTROULI *et al.*, 2009), observou-se que o presente trabalho alcançou uma maiores valores de produção e rendimento de metano. Em contrapartida, a composição em termos de metano do biogás gerado no RALF₂ alcançou menor percentual.

Em ambos os RALFs, verificou-se a presença de metabólitos solúveis líquidos. Entre esses, o que apresentou maior concentração foi o ácido acético, o qual participa como reagente das reações de geração de hidrogênio e metano. As concentrações máximas de ácido acético foram observadas nos valores de TDH de 2 e 24 h nos reatores acidogênicos e metanogênicos, respectivamente. Isso é compatível com o fato do RALF₁ apresentar maior rendimento e maiores porcentagens de hidrogênio no biogás no TDH de 2 h, pois o ácido acético é indicador da produção de hidrogênio. Outros ácidos (butírico e capróico) e o etanol foram detectados em quantidades minoritárias, ao passo que o ácido propiônico foi detectado em quantidades intermediárias.

Por fim, vale mencionar que o sistema de duas fases (RALF₁ + RALF₂) se mostrou mais eficiente quanto à remoção de DQO em comparação ao sistema de fase única (somente RALF₁). Tal fato também foi reportado em trabalhos que abordaram a digestão anaeróbia de

resíduo em sistemas de duas fases (MOHAN *et al.*, 2008b; VENETSANEAS *et al.*, 2009; PEIXOTO *et al.*, 2012). Ademais, o sistema de duas fases se mostrou capaz de gerar hidrogênio e metano com parâmetros de desempenho satisfatórios.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, apresentam-se as seguintes sugestões:

- No sistema fermentativo de duas fases, pode-se fixar um valor de TDH em um dos reatores (acidogênico ou metanogênico) e variar o TDH e/ou a TCO do outro reator. Isso pode ser realizado a fim de observar qual é a melhor condição de concentração de entrada e/ou saída para um sistema de duas fases de modo a produzir o máximo de biogás e remover a maior quantidade de DQO.
- Fixar o TDH de 2 h (melhor condição de operação obtida em relação a rendimento/produção de biogás) no reator acidogênico e variar o pH na faixa de 4 a 6 para observar se há variação na produção e/ou rendimento do hidrogênio.
- Investigar mais detalhadamente a composição, a densidade e a granulométrica ideal das conchas de sururu para servir de material suporte para os microrganismos metanogênicos devido ao seu potencial alcalinizante;
- Uma vez que o substrato do resíduo do processamento de coco apresentou baixa concentração de carboidratos, testar seu uso como agente de diluição de resíduos com altas concentrações de carboidratos.

8 REFERÊNCIAS

- ADORNO, M. A. T.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B. A. Development and Validation of Two Methods to Quantify Volatile Acids (C2-C6) by GC/FID: Headspace (Automatic and Manual) and Liquid-Liquid Extraction (LLE). **American Journal of Analytical Chemistry**, v.5, p.406-414, 2014.
- AMORIM, E. L. C. **Efeito da concentração de glicose e da alcalinidade na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 163 f., 2009.
- AMORIM, E. L. C.; BARROS, A. R.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; SILVA, E. L. Anaerobic Fluidized Bed Reactor with Expanded Clay as Support for Hydrogen Production thorough Dark Fermentation of Glucose. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p.783-790, 2009.
- AMORIM, N. C. S. **Produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbio de leito fluidificado**. Dissertação (mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia, Maceió, 106 f. 2012.
- AMORIM, N. C. S.; ALVES, I.; MARTINS, J. S.; AMORIM E. L. C. Biohydrogen production from cassava wastewater in an anaerobic fluidized bed reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31 (03), 603-612, 2014.
- AMORIM, N. C. S.; OLIVERA, A. M.; SOLOMON K. R.; AMORIM, E. L. C. Produção de hidrogênio e metano a partir da manipueira em fases separadas. **8º Congresso Internacional de Bioenergia**, São Paulo, 2013.
- ANTONOPOULOU, G.; GAVALA, H. N.; SKIADAS, I. V.; ANGELOPOULOS, K.; LYBERATOS, G. Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. **Bioresource Technology**, v. 99, 110–119, 2008.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19th.edn. American Public Health Association. Washington, DC: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation; 1998.
- BARROS, A. R.; AMORIM E. L. C.; REIS, C. M.; SHIDA, G. M.; SILVA, E. L. Biohydrogen production in anaerobic fluidized bed reactors: Effect of support material and hydraulic retention time. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 3379-3388, 2010.
- BARROS, A. R. **Influência de diferentes materiais suporte na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado) – DEQ, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 101 f. 2009.
- BARROS, A. R.; ADORNO, M. A. T.; SAKAMOTO, I. K.; MAINTINGUER; S. I.; VARESCHE, M. B. A.; SILVA, E. L. Performance evaluation and phylogenetic characterization of anaerobic fluidized bed reactors using ground tire and pet as support materials for biohydrogen production. **Bioresource Technology**, v. 102: p. 3840-3847, 2011.

CALLADO, N. H.; PAULA JR.; D. R. Gerenciamento de resíduos de uma indústria de processamento de coco - estudo de caso. **XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, 1999.

CAPPELLETTI, B. M. **Efeito da concentração inicial da água residual do processamento da mandioca na produção de biohidrogênio por Clostridium acetobutylicum ATCC**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 105 f. 2009.

CARDOSO, P. H. G. **Produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbio de leito fluidificado: efeito do pH**. Dissertação (mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia, Maceió, 59 f. 2013.

CHANG, J. S.; LEE, K. S.; LIN, P. J. Biohydrogen Production with Fixed-Bed Bioreactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 1167–1174, 2002.

CHEN, C. C.; LIN, C. Y.; CHANG, J. S. Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 57, p. 56-64, 2001.

CHEN, C.C.; LIN, C.Y. Using sucrose as a substrate in an anaerobic hydrogen-producing reactor. **Advances in Environmental Research**, v.7, p.695–699, 2003.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG, v. 5, 2ª edição, Belo Horizonte, 1997.

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.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluentes da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, V. 27, Nº 3, p. 387-392. 2004.

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

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, 2583–2595, 2005.

DILALLO, R; ALBERTSON, O. E. **Volatile Acids by Direct Titration**. Journal of Water Pollution Control Federation, v. 33, n. 4, p. 357-365, 1961.

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

FAN, Y.; LI, C.; LAY, J. J.; HOU, H.; ZHANG, G. Optimization of initial substrate and pH levels for germination of sporing hydrogen-producing anaerobes in cow dung compost. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 189-193, 2004.

FERNANDES, B. S. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 116 f. 2008.

FERREIRA, C. A. S. B.; CALLADO, N. H; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. **Tratamento e caracterização de efluentes da indústria do processamento do coco**. VIII Jornada Alagoana de Engenharia Sanitária e Ambiental, Maceió, 2004.

HU, B.; CHEN, S. Pretreatment of methanogenic granules for immobilized hydrogen fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3266 - 3273, 2007.

HUNG, C. H.; LEE, K. S.; CHENG, L. H.; HUANG, Y. H.; LIN, P. J.; CHANG, J. S. Quantitative analysis of a high-rate hydrogen-producing microbial community in anaerobic agitated granular sludge bed bioreactors using glucose as substrate. **Microbiol Biotechnol**, v. 75, p.693–701, 2007.

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

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola - LSPA**, v. 26, n.8, p. 1-84, Rio de Janeiro, 2013.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World total primary energy consumption, 1980-2006**. Disponível em: <<http://www.eia.doe.gov>>. Acesso em: 27fer. 2014.

KAPDAN, I. K.; KARGI, F. Bio-hydrogen production from waste materials. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, p. 569-582, 2006.

KINDZIERSKI, W. B.; FEDORAK, P. M.; GRAY, M. R.; HRUDEY, S. E. Activated Carbon and Synthetic Resins as Support Material for Methanogenic Phenol-Degrading. **Water Environment Research**, v. 67, No. 1, 108-117, 1995.

KOUTROULI, E. C., KALFAS, H., GAVALA, H. N., SKIADAS, I. V., STAMATELATOU, K., & LYBERATOS, G. Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp. **Bioresource Technology**, v. 100, 3718–3723, 2009.

LEE, K. S.; LO, Y. S.; LO, Y. C.; LIN, P. J.; CHANG, J. S. H₂ production with anaerobic sludge using activated-carbon supported packed-bed bioreactors. **Journal of Biotechnology**, v. 25, p. 133–138, 2003.

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

LETTINGA, G. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. **Antonie van Leeuwenhoek** (67) 3-28, 1995.

LIN, C. N.; WU, S. Y.; CHANG, J. S. Fermentative hydrogen production with a draft tube fluidized bed reactor containing silicon-gel-immobilized anaerobic sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 2200-2210, 2006.

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

LULLIO, T. G.; SOUZA L. P.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M. Biomethane Production in an AnSBBR Treating Wastewater from Biohydrogen Process. **Appl Biochem Biotechnol**, 174, 1873–1896, 2014.

MAINTINGUER, S.I.; FERNANDES, B.S.; DUARTE, I.C.S.; SAAVEDRA, N.C.; ADORNO, M.A.T.; VARESCHE, M.B. Fermentative Hydrogen Production by Microbial Consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p.4309-4317, 2008.

MATOS, A. T. **Curso sobre tratamento de resíduos agroindustriais. Fundação Estadual do Meio Ambiente**. Departamento de Engenharia Agrícola e Ambiental -UFV, Viçosa, 2005.

MCCARTY, P. L. "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals: I. Chemistry and Microbiology; II. Environmental Requirements and Control; III. Toxic Materials and Their Control; IV. Process Design," **Public Works**, Nos. 9-12, Sept.-Dec, 1964.

MCINERNE, M. J. Anaerobic Metabolism and its Regulation. **Biotechnology Second**, Completely Revised Edition, 456-472, 1999.

MIZUNO, O. et al. Characteristics of hydrogen production from bean curd manufacturing waste by anaerobic microflora. **Water Science Technology**, v. 42, p. 338-345, 2000.

MOHAN, S. V; BABU, V. L.; SARMA, P.N. Effect of various pretreatment methods on anaerobic mixed microflora to enhance biohydrogen production utilizing dairy wastewater as substrate. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 59–67, 2008a.

MOHAN, S. V; MOHANAKRISHNA G.; SARMA, P.N. Integration of acidogenic and methanogenic processes for simultaneous production of biohydrogen and methane from wastewater treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.2156-2166, 2008b.

MOSEY, F. E. Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. **Wat. Sei. Teeh**, v. 15, Copenhagen, p. 209-232, 1983.

MU, Y.; YU, H. Q.; WANG, Y. Evaluation of three methods for enriching H₂-producing cultures from anaerobic sludge. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, p. 947-953, 2007.

MU, Y.; YU, H. Q.; WANG, Y. The role of pH in the fermentative H₂ production from an acidogenic granule-based reactor. **Chemosphere**, v.64, p.350-358, 2006.

OH, S. E.; VAN GINKEL, S.; LOGAN, B. E. The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production. **Environ Science Technology**, v. 37, n. 22, p. 5186–5190, 2003.

ORTEGA, F. S.; ROCHA, K. M.; ZAIAT, M.; PANDOLFELLI, V. C. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting” em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 199-203, 2001.

PARKIN G. F.; OWEN W. F. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. **Journal of Environmental Engineering**, v. 112, p. 867-920, 1986.

PEIXOTO, G. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente a partir de água residuária de indústria de refrigerantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 107 f. 2008.

PEIXOTO, G. **Sistema Fermentativo de duas fases para a produção de hidrogênio a partir de esgoto sanitário combinado com águas residuárias industriais**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 379 f., 2011.

PEIXOTO, G.; PANTOJA FILHO, J. L. R.; AGNELLI, J. A. B.; BARBOZA, M.; ZAIAT, M. Hydrogen and Methane Production, Energy Recovery, and Organic Matter Removal from Effluents in a Two-Stage Fermentative Process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 3, p. 651-671, 2012.

POULSEN, T. G. Solid Waste Management. **Aalborg University**. Chapter 5 Anaerobic digestion, 2003.

RAJESHWARI, K.V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K; KISHORE, V.V.N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 135-156, 2000.

REIS, C. M. **Efeito da velocidade ascensional na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 97 f., 2010.

RIAÑO, B.; MOLINUEVO, B.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M.C. Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4131–4136, 2011.

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

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S.T., LEITÃO, R.C. Valorização de resíduos da agroindústria. **II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA**, Foz do Iguaçu, 2011.

SANTOS, S. C.; ROSA, P. R. F.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A.; SILVA, E. L. Organic loading rate impact on biohydrogen production and microbial communities at anaerobic fluidized thermophilic bed reactors treating sugarcane stillage. **Bioresource Technology**, v 159, p. 55-63, 2014.

SEPLANDE-AL. **Balanco energético do estado de Alagoas - ano base 2012**. Secretaria de Estado do Planejamento e do Desenvolvimento Econômico. p. 162, 2013.

SHIDA, G. M. **Produção de hidrogênio e ácidos orgânicos por fermentação acidogênica em reator anaeróbio de leito fluidificado**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 105, 2008.

SILVA, J. L. **Desempenho do Reator Anaeróbio Horizontal com Chicanas no tratamento da manipueira em fases separadas e estabilização do pH com conchas de sururu**. Dissertação (mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Maceió, 100 f. 2009a.

SILVA, S. R. **Tratamento de efluentes de indústria de beneficiamento de coco**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Maceió, 79f., 2009b.

SOLETTI, J. I.; CARVALHO, P. H. L.; QUINTELA, W.; SALLES, F. L. Coconut industry wastewater treatment using dissolved air flotation. **2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering**. EMPROMER, Costa Verde, RJ, 2005.

SPEECE, R. E. Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters. **Archae Press**: Nashville, Tennessee, p. 394, 1996.

TENCA, A.; SCHIEVANO, A.; PERAZZOLO, F.; ADANI, F.; OBERTI, R. Biohydrogen from thermophilic co-fermentation of swine manure with fruit and vegetable waste: Maximizing stable production without pH control. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8582–8588, 2011.

VAN GINKEL, S. W.; SUNG, S.; LAY, J. J. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 4719-4725, 2001.

VENETSANEAS, N.; ANTONOPOULOU, G.; STAMATELATOU, K.; KORNAROS, M.; LYBERATOS, G. Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. **Bioresource Technology**, v. 100, 3713–3717, 2009.

VILELA, L. M. B. **Produção biológica de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbio de leito fluidificado: Efeito da adição de esgoto sanitário para redução da carga orgânica**. Dissertação (mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia, Maceió, 78 f. 2013.

WANG, G.; MU, Y.; YU, H. Q. Response surface analysis to evaluate the influence of pH, temperature and substrate concentration on the acidogenesis of sucrose-rich wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 23, p. 175–184, 2005.

WANG, J. L.; WAN, W. Experimental design methods for fermentative hydrogen production: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 235–244, 2009.

WEBER, M. I. **Avaliação da eficiência de um reator anaeróbio de leito fluidizado para o tratamento de resíduos líquidos da indústria de refrigerantes**. Dissertação (mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 184 f. 2006.

WHITE, J. **Biogas generation potential of coconut copra in the anaerobic digestion process.** Dissertations (Master in Engineering) - Department Civil and Natural Resources Engineering. University of Canterbury. 110 f. 2011.

WONG, Y.; TENG, Y.; ONG, S.; NORHASHIMAH, M.; RAFATULLAH, M.; LEONG, J. Methane gas production from palm oil wastewater—An anaerobic methanogenic degradation process in continuous stirrer suspended closed anaerobic reactor. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, 896–900, 2014.

WU, S. Y.; LIN, C. N.; CHANG, J. S. **Hydrogen Production with Immobilized Sewage Sludge in Three-Phase Fluidized-Bed Bioreactors.** *Biotechnology*, v. 19, p. 828-832, 2003.

ZHANG, Z. P.; TAY, J-H.; SHOW, K-Y.; YAN, R; LIANG, D. T.; LEE, D-J.; JIANG, W-J. Biohydrogen production in a granular activated carbon anaerobic fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 185-191, 2007.

ZHU, J.; LI, Y. WU, X.; MILLER, C.; CHEN, P.; RUAN, R. Swine manure fermentation for hydrogen production. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5472-5477, 2009.