

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

ALINE NEVES DA SILVA

Produção de hidrogênio a partir de efluentes de laticínios

Maceió
2015

ALINE NEVES DA SILVA

Produção de hidrogênio a partir de efluentes de laticínios

Dissertação apresentada 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(a): Prof(a). Dr.(a) 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

S586p

Silva, Aline Neves da.
Produção de hidrogênio a partir de efluentes de laticínios / Aline
Neves da Silva – 2015.
94 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. 87-94.

1. Digestão anaeróbica. 2. Hidrogênio - Produção. 3. Efluente de laticínios.
I. Título.

CDU: CDU: 628.35:62-622



PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS

ALINE NEVES DA SILVA

Dissertação submetida à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas e aprovada no dia 16 de abril do ano de 2015.

Banca Examinadora:

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

Prof.^a. Dr.^a. Nélia Henriques Callado
(PPGRHS/UFAL)

Prof.^a. Dr.^a. Isabel Kimiko Sakamoto
(USP-EESC)

*Aos meus pais: meus maiores exemplos de amor e
dedicação.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar força, sabedoria e iluminação para chegar ao fim dessa jornada.

Ao meu pai Carlos, pelo apoio, pelo incentivo e por sempre me mostrar que com dedicação, paciência e trabalho eu posso conseguir tudo o que eu quiser. Pelas vezes que acordou de madrugada só para me acordar das minhas poucas horas de descanso das atividades acadêmicas. Pelos cafés-da-manhã que duravam horas, nas quais me ouvia reclamar e contar todos os problemas com reator e disciplinas e por sempre tentar me ajudar. Por acompanhar ativamente cada momento do meu trabalho, inclusive cortando pneus.

A minha mãe Arizélia, por todo o carinho e apoio. Pelas vezes que ficou com pena de me acordar pra estudar e me deixou dormir mais um pouquinho. Por me mimar muitíssimo fazendo minhas comidas preferidas todos os finais de semana que passei plantada na frente do computador. E por todos os abraços dados nas horas que o desespero aparecia.

A minha irmã Izabela, por todo apoio e paciência. Pelas inúmeras vezes que me viu chorar e brigou comigo. Por curtir comigo todos os momentos de alegria a cada degrau alcançado durante esses dois anos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Lucena, pelo apoio na condução do trabalho, pela paciência, pela confiança, pelos ensinamentos transmitidos e pela tranquilidade que me passava quando dizia que tudo ia dar certo.

A todos meus colegas da turma do PPGRHS/UFAL 2013, em especial a minha galerinha querida, ao meu quarteto predileto: “Mahelvsonzinho”, “Gal”, “Mãe da Lolô” e “Juninho”. Ao Mahelvson por toda ajuda e amizade, por todas as vezes que o atormentei com meu desespero com os trabalhos, pelas caronas, por ouvir todas as minhas reclamações, por todas as vezes que me deu força quando eu queria desistir, por ser meu psicólogo e me dar broncas quando eu fazia drama demais. A Gláucia por toda a ajuda e por sempre me fazer rir nos momentos difíceis com sua língua afiada... rs. A Helen por ouvir minhas reclamações acadêmicas, por sempre ir me visitar na “casinha” e pelos dias que ficávamos batendo papo na sala de permanência ao invés de estarmos estudando. Ao Almir pela ajuda psicológica e pela conversa no COS regada a muita lágrima e coca-cola... rs. Aos quatro por tudo!

A todos os colegas de casinha/pesquisa/LSA. A Daniela, Camila e Victor pela ajuda nas coletas e na condução dos experimentos. A Juliana pela experiência compartilhada e por sempre me socorrer quando não sabia o que fazer com as bombas. A Andressa pela ajuda na coleta e pelo desespero compartilhado. Ao Elvan por sempre me socorrer quando dava algum problema no cromatógrafo. A Nadjane, Edcléa, Odete e Eveline por toda a ajuda e orientação no Laboratório de Saneamento Ambiental/LSA.

A todos os amigos que sempre mandaram palavras de incentivo. A Sofia por todas as vezes que ouviu minhas reclamações e me mandou parar de fazer drama porque tudo ia dar certo. A Josuely por sempre me mandar rezar para aquietar o espírito e pela madrugada de ajuda com o ArcGIS. Ao Prof. Frede por todos os conselhos acadêmicos, pelos CDs, pelas impressões e pelo livro de hidrologia.

Aos professores do PPGRHS/UFAL pela contribuição na minha formação acadêmica e por todo conhecimento compartilhado.

À indústria de laticínios pelo fornecimento do efluente durante a condução da pesquisa e à empresa recauchutadora de pneus pelo fornecimento dos pneus utilizados como material suporte do reator.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

A todos que contribuíram para a conclusão deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“Vem me pedir além do que eu posso dar, é aí que o aprendizado está. [...] E quando eu vejo a vida espera mais de mim, mais além, mais de mim... O eterno aprendizado é o próprio fim...”

(Jorge Vercillo)

“Na sabedoria há um espírito inteligente, santo, único, múltiplo, sutil, móvel, penetrante, imaculado, lícido, invulnerável, amigo do bem, agudo, livre, benéfico, amigo dos homens, estável, seguro, sereno que tudo pode e tudo abrange... [...]. A sabedoria é mais ágil que qualquer movimento, atravessando e penetrando tudo por causa da sua pureza”.

(Sabedoria 7:22-24)

RESUMO

O hidrogênio tem sido considerado por muitos pesquisadores uma interessante alternativa para produção de energia, principalmente pelo fato de possuir um elevado rendimento energético e não gerar gases do efeito estufa durante a sua conversão. Dentre as formas de produção de hidrogênio, destaca-se a fermentativa que apresenta a vantagem de utilizar compostos orgânicos, a exemplo dos efluentes de laticínios, como substrato. Esse estudo avaliou a influência da taxa de carregamento orgânico na produção de biohidrogênio a partir de efluentes de laticínios. Tal produção se deu em um reator anaeróbio de leito fluidificado inoculado por fermentação natural e utilizando pneu triturado como material suporte. O rendimento de hidrogênio diminuiu com o aumento da TCO, passando de $2,56 \pm 0,62$ molH₂/mol carboidrato para $0,81 \pm 0,23$ molH₂/mol carboidrato quando a TCO variou entre 28,65 kg/m³/d e 126,07 kg/m³/d. Os maiores valores obtidos para o conteúdo de hidrogênio no biogás e para a produção volumétrica de hidrogênio, iguais a $35,72 \pm 9,43\%$ e $0,80 \pm 0,21$ LH₂/h/L, respectivamente, foram encontrados na fase que apresentou na segunda menor TCO. Os principais metabólitos produzidos foram ácido acético (67,15%-87,42%) e etanol (6,01%-13,09%).

Palavras-chave: Digestão anaeróbia. Produção de hidrogênio. Efluentes de laticínios.

ABSTRACT

Hydrogen has been considered by many researchers an interesting alternative for energy production, mainly because it has a high efficiency energy and not generate greenhouse gases during their conversion. Among the forms of hydrogen production, there is the fermentation that has the advantage of using organic compounds, like the dairy wastewater, as substrate. This study evaluated the influence of organic loading rate (OLR) in biohydrogen production from dairy wastewater. This production was in an anaerobic fluidized bed reactor inoculated by natural fermentation and using ground tire as support material. The hydrogen yield decreases with increasing OLR, from 2.56 ± 0.62 molH₂/mol carbohydrate to 0.81 ± 0.23 molH₂/mol carbohydrate when the TCO varied between 28.65 kg/m³/d and 126.07 kg/m³/d. The higher values for the hydrogen content and hydrogen production, equal to 35.72 ± 9.43 % and 0.80 ± 0.21 LH₂/h/L, respectively, were found in phase presented at the second lowest ORL. The main metabolites produced were acetic acid (67.15% -87.42%) and ethanol (6.01% -13.09%)

Key-word: Anaerobic digestion. Hydrogen production. Dairy wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Produção de leite de vaca no Brasil por região no ano de 2013.....	16
Figura 02 – Produção de leite em Alagoas em 2013.....	18
Figura 03 – Processo de Produção do Leite UHT.....	20
Figura 04 – Processo de Produção da Manteiga.....	20
Figura 05 – Processo de Produção do Iogurte.....	21
Figura 06 – Processo de Produção do Queijo.....	22
Figura 07 – Etapas da digestão anaeróbia.....	24
Figura 08 – Efluentes coletados ao longo da operação do reator.....	36
Figura 09 – Ponto de saída dos efluentes da linha de produção (ponto de coleta do efluente).....	35
Figura 10 – Esquema do reator anaeróbio de leite fluidificado (RALF).....	37
Figura 11 – Constituintes do sistema de produção fermentativa de H ₂ : 1- Medidor volumétrico de hidrogênio (MilliGascounter - Ritter); 2- Bomba de recirculação; 3- Bomba de alimentação; 4-Material suporte (Barros, 2009); 5- Reator Anaeróbio de leite fluidificado.....	38
Figura 12 – Pneus triturados utilizados como material suporte do RALF.....	39
Figura 13 – Diagramas de caixa da Vazão em função da fase avaliada.....	42
Figura 14 – Diagramas de caixa do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) em função da fase avaliada.....	43
Figura 15 – Diagramas de caixas obtidos com os valores de pH dos efluentes separados por coleta.....	49
Figura 16 – Diagramas de caixas obtidos com os valores de concentração de carboidratos nos efluentes separados por coleta.....	49
Figura 17 – Diagramas de caixas obtidos com os valores de DQO nos efluentes separados por coleta.....	50
Figura 18 – Variação dos valores de pH do efluente nas coletas realizadas. E1: efluente 01; E2: efluente 02; E3: efluente 03.....	50
Figura 19 – Digramas de caixa para os valores de pH encontrados na caracterização dos efluentes.....	51
Figura 20 – Variação dos valores de DQO e carboidratos do efluente nas coletas realizadas. E1: efluente 01; E2: efluente 02; E3: efluente 03.....	51
Figura 21 – Diagrama de caixas para os valores de carboidratos e DQO encontrados na caracterização dos efluentes.....	52
Figura 22 – Variação dos valores de alcalinidade total (Alc. Total) e ácidos voláteis (Ác. Voláteis) do efluente nas coletas realizadas. E1: efluente 01; E2: efluente 02; E3: efluente 03.....	52
Figura 23 – Digramas de caixa para os valores de cloretos, alcalinidade total (Alc. Total), ácidos voláteis (Ác. Voláteis), nitrogênio amoniacal (Nit. Amoniacal), nitrogênio total (Nit. Total), sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos totais (SST) encontrados na caracterização dos efluentes.....	53
Figura 24 – Variação da concentração de carboidratos no afluente e no efluente durante a operação do reator.....	58

Figura 25 – Diagramas de caixa para os valores de eficiência de conversão de carboidratos separados por fase de operação do reator.....	59
Figura 26 – Diagramas de caixa para os valores de concentração de carboidratos no afluente separados por fase de operação do reator.....	60
Figura 27 – Diagramas de caixa para os valores de concentração de carboidratos no efluente separados por fase de operação do reator.....	60
Figura 28 – Variação da concentração de carboidratos degradados durante a operação do reator.....	61
Figura 29 – Variação do pH no afluente e no efluente durante a operação do reator.....	63
Figura 30 – Diagramas de caixa para os valores de pH do afluente separados por fase de operação do reator.....	63
Figura 31 – Diagramas de caixa para os valores de pH do efluente separados por fase de operação do reator.....	64
Figura 32 – Variação da concentração de ácidos voláteis no afluente e no efluente durante a operação do reator.....	65
Figura 33 – Diagramas de caixa para os valores de ácidos voláteis afluente separados por fase de operação do reator.....	66
Figura 34 – Diagramas de caixa para os valores de ácidos voláteis efluente separados por fase de operação do reator.....	66
Figura 35 – Comparação entre os valores de pH e ácidos voláteis no efluente.....	67
Figura 36 – Variação da demanda química de oxigênio (DQO) no afluente e no efluente durante a operação do reator.....	69
Figura 37 – Diagramas de caixa para os valores de DQO afluente separados por fase de operação do reator.....	69
Figura 38 – Diagramas de caixa para os valores de DQO efluente separados por fase de operação do reator.....	70
Figura 39 – Diagramas de caixa para os valores de eficiência de conversão de DQO separados por fase de operação do reator.....	70
Figura 40 – Variação da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) no afluente e no efluente durante as fases de adaptação do reator.....	72
Figura 41 – Diagramas de caixa para os valores de sólidos suspensos voláteis (SSV) no afluente separados por fase de operação do reator.....	72
Figura 42 – Diagramas de caixa para os valores de sólidos suspensos voláteis (SSV) no efluente separados por fase de operação do reator.....	73
Figura 43 – Variação da produção volumétrica de hidrogênio no afluente e no efluente durante a operação do reator.....	74
Figura 44 – Composição média do biogás produzido em cada fase operacional do reator.....	75
Figura 45 – Variação da composição do biogás produzido durante a operação do reator.....	75
Figura 46 – Metabólitos totais produzidos em cada fase operacional do reator em cada fase operacional.....	77
Figura 47 – Diagramas de caixas obtidos para os valores de pH afluente separados por fase e por coleta.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 –	Produção de leite de vaca no Brasil por estado no ano de 2013.....	17
Tabela 02 –	Volume aproximado de efluentes gerados em diferentes linhas de produção.....	19
Tabela 03 –	Características dos efluentes brutos não tratados das indústrias de laticínios.....	23
Tabela 04 –	Etapas da digestão anaeróbia.....	25
Tabela 05 –	Produção de hidrogênio a partir de efluentes de laticínios.....	32
Tabela 06 –	Parâmetros utilizados para a caracterização dos efluentes coletados...	36
Tabela 07 –	Etapas da operação do reator.....	40
Tabela 08 –	Período de alimentação do reator com os efluentes das coletas realizadas.....	40
Tabela 09 –	Volume diário utilizado de acordo com a fase operacional.....	41
Tabela 10 –	Variação da TCO de acordo com a fase analisada.....	41
Tabela 11 –	Variação da vazão e do tempo de detenção hidráulica de acordo com a fase analisada.....	42
Tabela 12 –	Análises realizadas para monitoramento do reator.....	43
Tabela 13 –	Caracterização dos efluentes não-tratados coletados na indústria de laticínios.....	48
Tabela 14 –	Comparação da caracterização obtida no presente trabalho com os valores encontrados na literatura.....	54
Tabela 15 –	Variação da concentração de carboidratos no afluente e no efluente durante a operação do reator.....	59
Tabela 16 –	Degradação média de carboidratos.....	61
Tabela 17 –	Variação do pH no afluente e no efluente durante a operação do reator.....	62
Tabela 18 –	Variação da concentração de ácidos voláteis afluente e efluente durante a operação do reator.....	65
Tabela 19 –	Variação da demanda química de oxigênio (DQO) no afluente e no efluente e da eficiência de remoção de DQO durante a operação do reator.....	68
Tabela 20 –	Variação da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) no afluente e no efluente durante a operação do reator.....	71
Tabela 21 –	Variação da produção volumétrica de hidrogênio no afluente e no efluente durante a operação do reator.....	73
Tabela 22 –	Composição do biogás produzido durante a operação do reator.....	76
Tabela 23 –	Concentração molar dos metabólitos produzidos durante a operação do reator.....	78
Tabela 24 –	Concentração dos metabólitos produzidos durante a operação do reator.....	78
Tabela 25 –	Rendimento médio obtido durante a operação do reator.....	79
Tabela 26 –	Médias das DQOs teóricas dos metabólitos e do efluente do RALF..	80
Tabela 27 –	Resumo dos principais parâmetros operacionais avaliados durante monitoramento do reator em cada fase operacional.....	83

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Indústria de laticínios e seus efluentes.....	16
3.2 Digestão anaeróbia	23
3.3 Produção de hidrogênio.....	26
3.4 Principais interferentes na produção fermentativa de hidrogênio.....	27
3.5 Produção de hidrogênio utilizando efluentes de laticínios.....	28
4 METODOLOGIA	34
4.1 Substrato	34
4.2 Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado – RALF.....	36
4.3 Material suporte	38
4.4 Inoculação	39
4.5 Operação e monitoramento do RALF.....	40
5 RESULTADOS	45
5.1 Caracterização do efluente.....	45
5.2 Monitoramento do reator.....	57
5.2.1 Concentração de carboidratos.....	57
5.2.2 pH.....	61
5.2.3 Ácidos Voláteis	64
5.2.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	67
5.2.5 Sólidos Suspensos Voláteis	71
5.2.6 Produção Volumétrica de Hidrogênio.....	73
5.2.7 Composição do biogás.....	74
5.2.8 Análise dos Metabólitos Produzidos.....	76
5.2.9 Rendimento de Hidrogênio	78
5.2.10 Balanço de carbono	79
5.3 Considerações gerais.....	80
6 CONCLUSÕES	85
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

A indústria de laticínios é uma das mais importantes do setor alimentício brasileiro. Segundo a Pesquisa Pecuária Municipal do IBGE de 2012, a produção de leite no Brasil cresceu 75,3% no período compreendido entre os anos de 1990 e 2006, passando de um volume total de 14,5 bilhões para 25,4 bilhões de litros/ano, o que caracteriza um crescimento expressivo, na casa dos 4,7% ao ano (JÚNIOR e SANTOS, 2013).

Seguindo essa tendência, o leite foi considerado um dos produtos que apresenta elevadas possibilidade de crescimento para os próximos anos. Segundo Brasil (2013), a produção de leite no país deverá crescer a uma taxa anual de 1,9% nos próximos 20 anos. Isso corresponde a uma produção de 41,3 bilhões de leite cru no final do período das projeções, 20,7% maior que a produção de 2013.

As indústrias de laticínios englobam grande número de operações e atividades que variam em função dos produtos a serem obtidos, entretanto, existem algumas operações genéricas fundamentais que são comuns a todos os processos produtivos. Essas são as operações de recepção, processamento, tratamento térmico, elaboração de produtos, envase, embalagem, armazenamento e expedição (ANDRADE, 2011).

Na sua maioria, os soros, gorduras, restos de leite e nata são os efluentes gerados no processo de produção da indústria de laticínios. A estes efluentes, juntam-se os efluentes resultantes das limpezas de equipamentos. As lavagens dos equipamentos ocorrem com muita frequência, dada esta indústria ser alimentícia e por isso necessitar um grau elevado de higiene na sua operação (CRUZ, 2012).

Diversas técnicas tem sido estudadas para o tratamento de efluentes de laticínios, dentre as quais incluem tratamento biológico (OMIL *et al.*, 2003; CASTILLO *et al.*, 2007; TOCCHI *et al.*, 2012; AMINI *et al.*, 2013), eletrocoagulação (TCHAMANGO *et al.*, 2010), , coagulação (KUSHWAHA *et al.*, 2010), processos oxidativos avançados (VILLA *et al.*, 2007; BANU *et al.*, 2008), ultrafiltração e nanofiltração (LUO *et al.*, 2011) entre outros.

Os processos biológicos são os mais utilizados para o tratamento de efluentes de laticínios em razão da grande quantidade de matéria orgânica facilmente biodegradável presentes em sua composição (SILVA, 2010). Dentre esses processos, destaca-se a digestão anaeróbia, que além de tratar os efluentes, gera subprodutos de relevante interesse durante esse tratamento, como ácidos orgânicos (acetato, butirato, propionato, entre outros) que serão utilizados para a produção de biogás: hidrogênio, na etapa acidogênica da digestão anaeróbia, e metano na metanogênese.

A produção de hidrogênio a partir de efluentes de laticínios ainda apresenta algumas lacunas em seu estudo. Grande parte das pesquisas utilizam como substrato para geração de hidrogênio o soro de queijo (PERNA *et al.*, 2013; VENETSANEAS *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2007; FERCHICHI *et al.*, 2005) ou a lactose isolada (ROSALES-COLUNGA *et al.*, 2012; COLLET *et al.*, 2010; DAVILA-VAZQUEZ *et al.*, 2008). Além disso, os trabalhos que envolvem a utilização de efluentes gerais de laticínios, geralmente, utilizam reatores em batelada (GADHE *et al.*, 2014; MOHAN e SARMA, 2007), impossibilitando um maior conhecimento sobre a produção de hidrogênio a partir de efluentes de laticínios com outros modelos hidráulicos.

Diante disso, o objetivo do trabalho aqui proposto foi avaliar a fermentação para produção de hidrogênio a partir de águas residuárias de laticínios suplementada com glicose utilizando um reator aneróbio de leito fluidificado de mistura completa e modelo hidráulico contínuo.

Este trabalho está incluído no projeto “Produção de biohidrogênio e bioetanol a partir de resíduos agroindustriais” (2014), que objetiva avaliar o potencial para a produção de hidrogênio e etanol de resíduos como manipueira, vinhaça, efluentes de suinocultura, do beneficiamento do coco, da indústria de laticínios e da indústria de refrigerantes, em reatores anaeróbios.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a produção de hidrogênio em um reator anaeróbio de leito fluidificado utilizando efluente de laticínio como substrato.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a viabilidade de um efluente agroindustrial real (efluente de laticínio) na produção de hidrogênio em um reator anaeróbio de leito fluidificado;
- Avaliar a influência da taxa de carregamento orgânico (TCO) na produção de hidrogênio;
- Avaliar a composição dos metabólitos produzidos durante a operação do reator na produção de hidrogênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

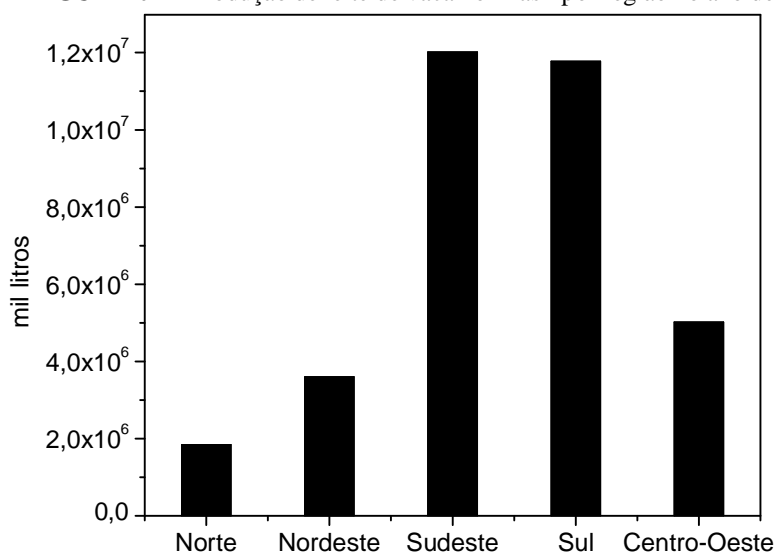
3.1 Indústria de laticínios e seus efluentes

Dentre os diversos setores da indústria alimentícia brasileira, o setor de laticínios destaca-se entre os principais. Em 2001, o setor de laticínios chegou a ocupar a segunda posição entre esse tipo de indústria e estima-se que a participação desse setor no faturamento total da indústria de alimentos seja de aproximadamente 10% (EMBRAPA, 2010).

Na primeira década dos anos 2000, o Brasil apresentou um constante crescimento na produção de leite. Só em 2008, a produção nacional apresentou um crescimento de 5,5%, quando comparada com 2007, produzindo cerca de 27 milhões de litros de leite nesse ano (SEBRAE, 2010).

A produção de leite de vaca no Brasil no ano de 2013 chegou a mais de 34 milhões de litros de leite, sendo as regiões sudeste e sul do país as que mais contribuíram para esse total (IBGE, 2014), conforme pode ser observado na Figura 01. A produção de leite de vaca no Brasil no ano de 2013 separada por estado é mostrada na Tabela 01.

FIGURA 01 – Produção de leite de vaca no Brasil por região no ano de 2013.



FONTE: IBGE (2014).

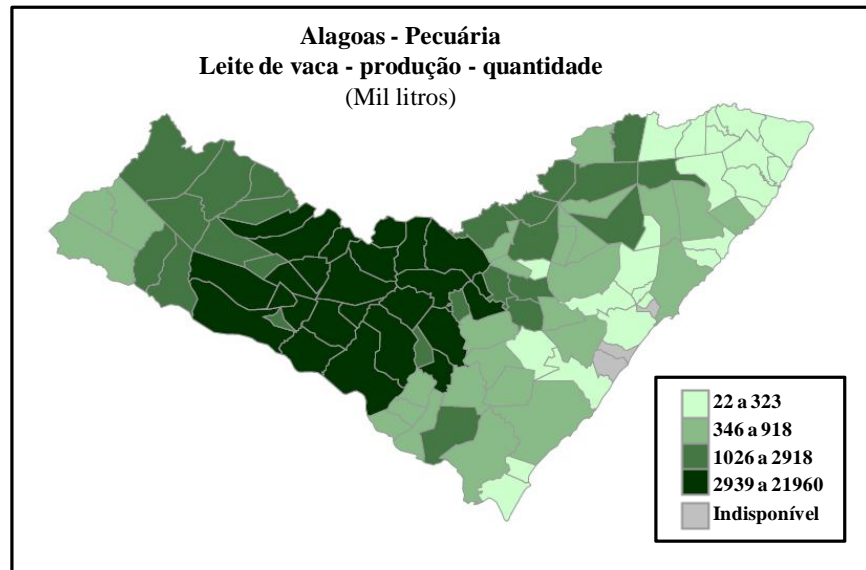
TABELA 01 – Produção de leite de vaca no Brasil por estado no ano de 2013.

Estado	Produção (mil litros)	Estado	Produção (mil litros)	Estado	Produção (mil litros)
Acre	47.125	Maranhão	385.880	Rio de Janeiro	569.088
Alagoas	252.135	Mato Grosso	681.694	Rio Grande do Norte	209.150
Amapá	10.948	Mato Grosso do Sul	523.347	Rio Grande do Sul	4.508.518
Amazonas	48.969	Minas Gerais	9.309.165	Rondônia	920.496
Bahia	1.162.598	Pará	539.490	Roraima	10.137
Ceará	455.452	Paraíba	157.258	Santa Catarina	2.918.320
Distrito Federal	34.448	Paraná	4.347.493	São Paulo	1.675.914
Espírito Santo	465.780	Pernambuco	561.829	Sergipe	331.406
Goiás	3.776.803	Piauí	82.542	Tocantins	269.255

FONTE: IBGE (2014).

O estado de Alagoas apresentou em 2013 uma produtividade de 252.135.000 litros de leite, correspondendo a um crescimento de 33% quando comparada com a produção de 1994, aproximadamente 20 anos atrás. Em 2013, Alagoas apresentou a 6ª maior produção de leite entre os estados no nordeste e a 19ª entre todos os estados brasileiros (IBGE, 2014).

A Figura 02 apresenta os principais municípios produtores de leite no estado, sendo os maiores produtores localizados no agreste alagoano.

FIGURA 02 – Produção de leite em Alagoas em 2013.

FONTE: IBGE (2014).

Observa-se que há no país e no estado uma crescente produção de leite, o que acarreta numa maior quantidade de efluentes gerados a cada ano.

A descarga de efluentes industriais é o principal impacto ambiental do setor de laticínios. Além da qualidade, merece também atenção a quantidade de efluentes gerados, uma vez que se pode considerar a geração de 1 a 6 litros de despejos para cada litro de leite processado (CETESB, 2008).

Segundo Silva (2011), nesse tipo de indústria, diversos processos, operações e ocorrências contribuem para a geração de efluentes líquidos, os quais se podem citar:

- Processo de higienização de tanques de armazenamento, pisos, paredes e equipamentos da linha de produção;
- Descartes e descargas de misturas de água e leite acidentais, soro e finos oriundos da fabricação de queijo, entre outros;
- Vazamentos e derramamentos oriundos da operação e manutenção de equipamentos, transbordamentos de tanques, equipamentos e negligência na execução de operações.

Os efluentes líquidos das indústrias de laticínios geralmente contém leite e matérias-primas (matérias lácteas geradas e não aproveitadas ao longo dos processos industriais, gordura, sólidos de leite retidos em clarificadores, filtros e grelhas, bem como restos ou pedaços de produtos finais, quando não removidos para reciclagem ou disposição em separado), detergentes e desinfetantes usados nas operações de lavagens de pisos e lavagens gerais, lubrificantes empregados na manutenção de equipamentos e despejos sanitários (CETESB, 2008).

A Tabela 02 mostra o volume de efluentes líquidos gerados pelos processos realizados em laticínios.

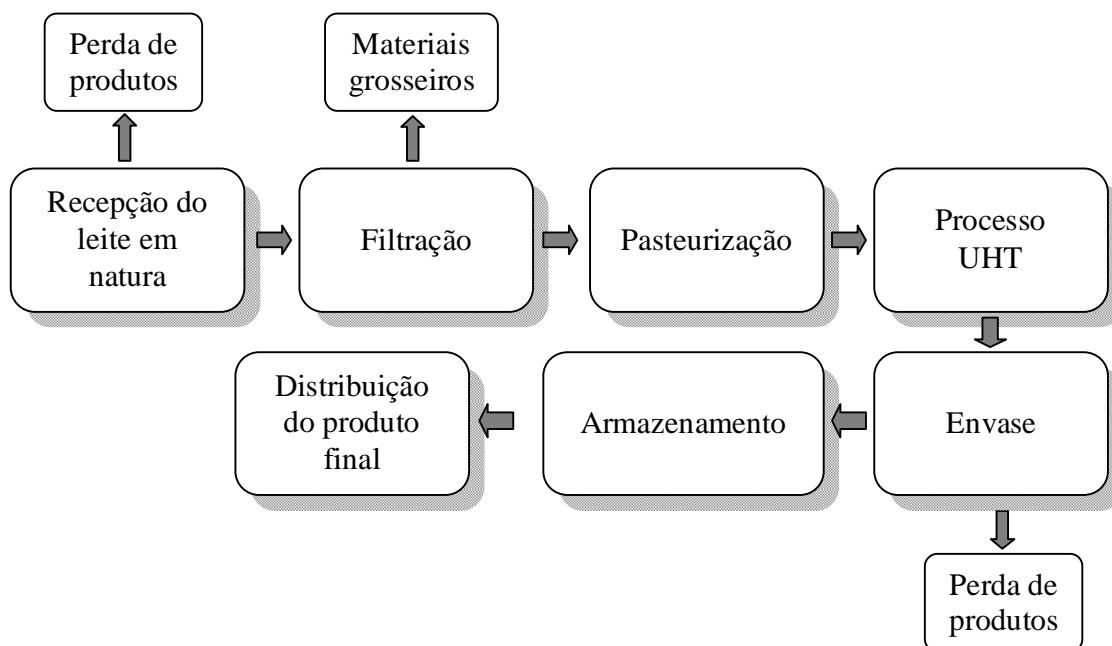
TABELA 02 – Volume aproximado de efluentes gerados em diferentes linhas de produção

Tipo de produto	Volume de efluentes líquidos (litro/kg de leite processado)
Produtos “brancos” (leite, cremes e iogurtes)	3
Produtos “amarelos” (manteiga e queijos)	4
Produtos “especiais” (concentrados de leite ou soro e produtos lácteos desidratados)	5

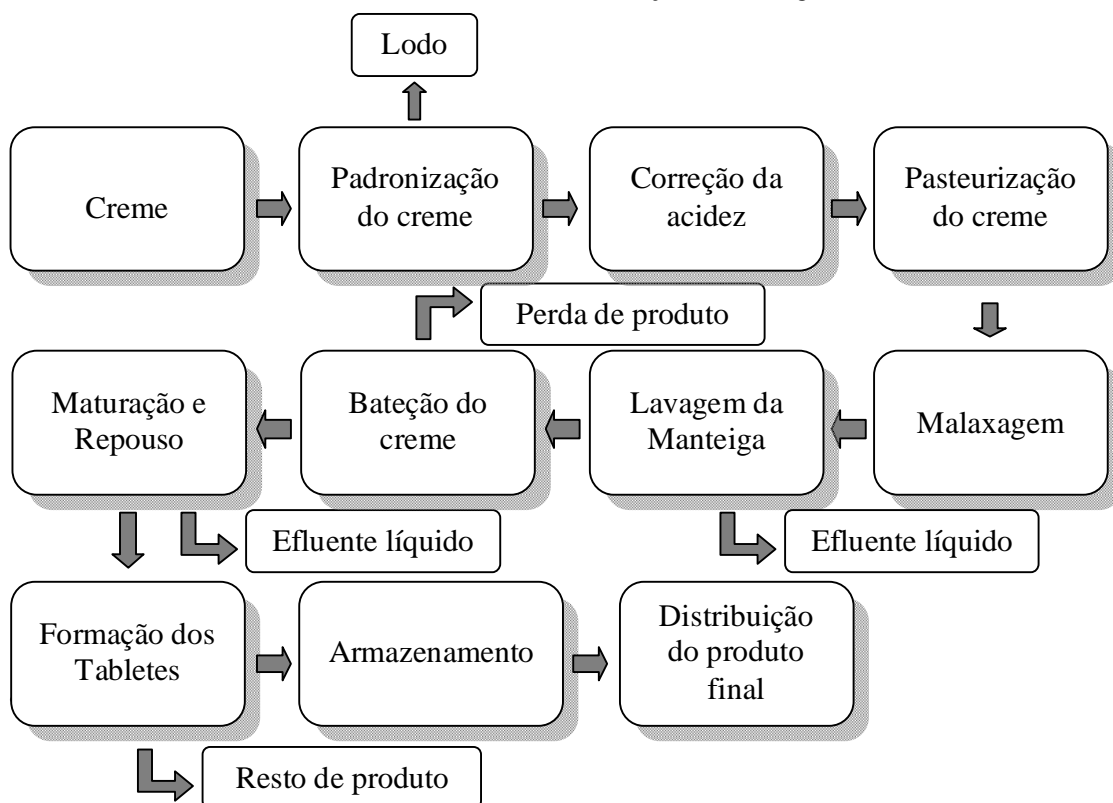
FONTE: European Commission – Integrated Pollution Prevention and Control (2006) *apud*, CETESB (2008).

Cada produto apresenta uma metodologia de produção, exemplificada nos fluxogramas apresentados nas Figuras 03 a 06 (CETESB, 2008). Ressaltam-se algumas etapas apresentadas nos fluxogramas que, segundo “*Guia Técnico Ambiental da Indústria de Produtos Lácteos*” da CETESB (2008) geram efluentes líquidos, lodo ou ocorre perda de produto. São elas:

- Recepção, filtração e envase (relacionadas à produção do leite UHT);
- Padronização, salga e embalagem (relacionadas à produção do queijo);
- Padronização do creme, maturação e repouso, bateção do creme e lavagem da manteiga (relacionadas à produção da manteiga);
- Inoculação, incubação e agitação (relacionadas à produção do iogurte).

FIGURA 03 - Processo de Produção do Leite UHT.

FONTE: Adaptado de CETESB (2008).

FIGURA 04 - Processo de Produção da Manteiga.

FONTE: Adaptado de CETESB (2008).

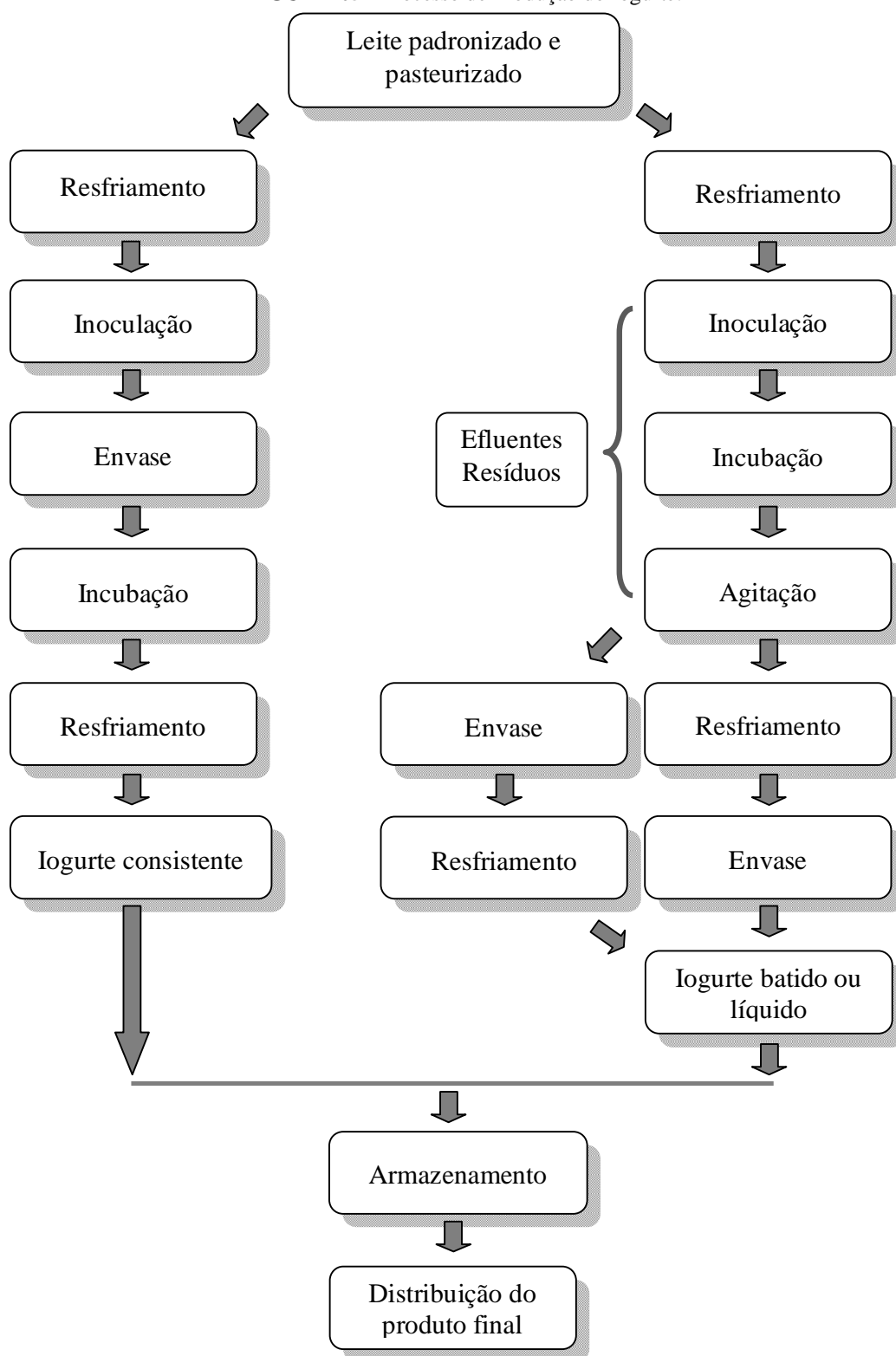
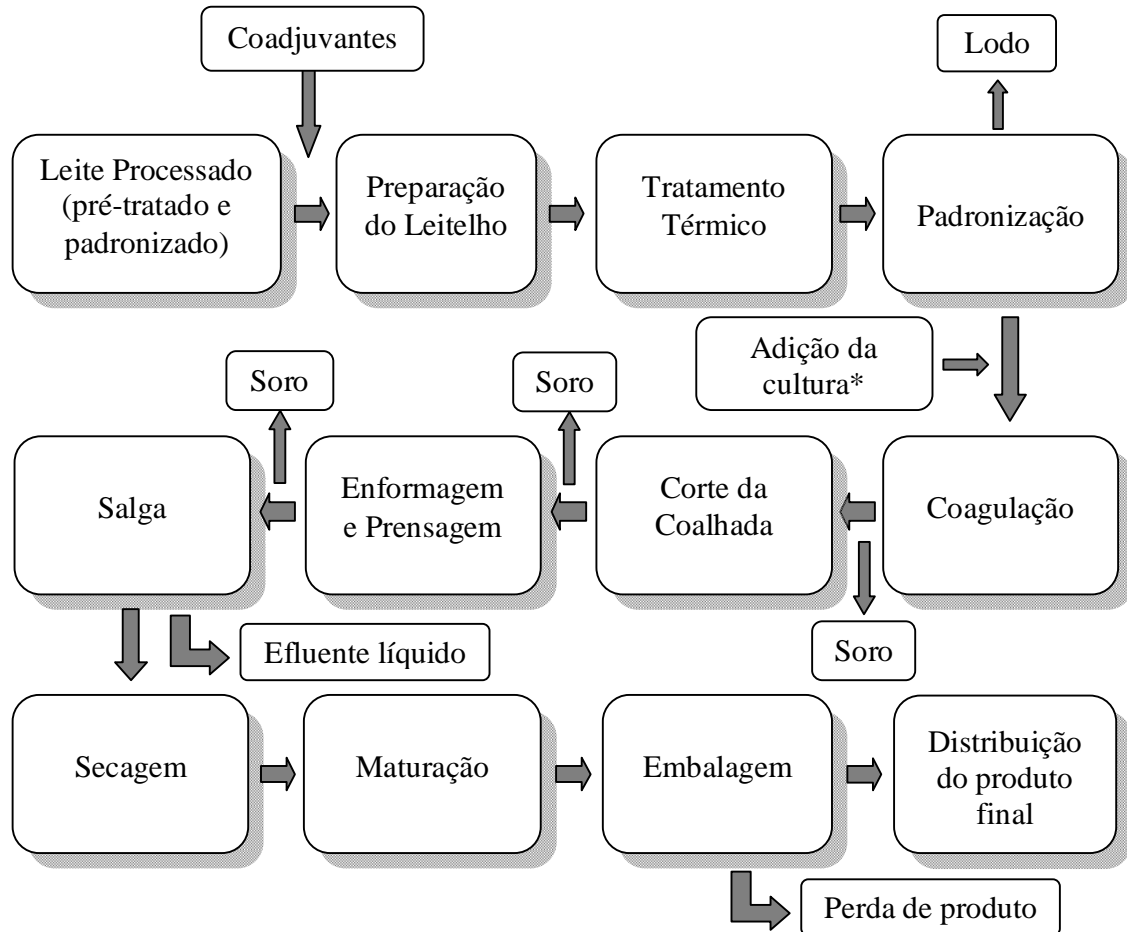
FIGURA 05 - Processo de Produção do Iogurte.**FONTE:** Adaptado de CETESB (2008).

FIGURA 06 - Processo de Produção do Queijo.



FONTE: Adaptado de CETESB (2008).

Nesse tipo de indústria existe grande utilização de água em todo o processo industrial. Essa água utilizada traz consigo uma quantidade significativa de resíduos sólidos concentrados, bem como uma elevada carga orgânica e, ainda, na higienização do ambiente das instalações, grande DQO e DBO (SILVA e EYNG, 2013).

Os efluentes de laticínios variam de acordo com as condições operacionais das indústrias, mas observa-se maior carga orgânica em empreendimentos menores (pequeno porte), em função da ineficiência da segregação do soro proveniente da fabricação de queijos (TEIXEIRA, 2011).

Podem-se observar na Tabela 03 as faixas de valores de alguns parâmetros físico-químicos típicos de efluentes de laticínios.

TABELA 03 – Características dos efluentes brutos não tratados das indústrias de laticínios.

Parâmetros	Faixa de variação	
	(1)	(2)
Sólidos suspensos voláteis	24-5700 mg/L	100-1000 mg/L
Sólidos suspensos totais	135-8500 mg/L	100-2000 mg/L
DQO	500-4500 mg/L	6000 mg/L
DBO ₅	450-4790 mg/L	4000 mg/L
Proteína	210-560 mg/L	ND
Gorduras/Óleos e graxas	35-500 mg/L	95-550 mg/L
Carboidratos	252-931 mg/L	ND
Amônia – N	10-100 mg/L	ND
Nitrogênio	15-180 mg/L	116 mg/L
Fósforo	20-250 mg/L	0,1-46 mg/L
Sódio	60-807 mg/L	ND
Cloretos	48-469 mg/L	ND
Cálcio	57-112 mg/L	ND
Magnésio	22-49 mg/L	ND
Potássio	11-160 mg/L	ND
pH	5,3-9,4	1-12
Temperatura	12-40°C	20-30°C

Fonte: (1) Environment Agency of England and Wales (2000), European Commission – Integrated Pollution Prevention and Control (2006); (2) ABIQ, *apud*, CETESB (2008); ND – “Não determinado”.

Como se pode observar na Tabela 03, os efluentes da indústria de laticínios possuem uma elevada carga orgânica, permitindo, por isso, a utilização de tratamentos biológicos, dentre eles a digestão anaeróbia.

3.2 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo biológico no qual um consórcio de diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio molecular, promove a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples (alcoóis e ácidos graxos de cadeia curta, como acético e propiônico) e biogás (como metano e gás carbônico) (CAMPOS, 1999).

Esse processo é considerado uma importante alternativa de tratamento de diferentes tipos de resíduos, com elevadas concentrações de material orgânico, devido aos baixos custos

operacionais e por oferecer alternativa para a substituição de combustíveis fósseis na geração de energia, minimizando a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa (SILVA, 2009).

A digestão anaeróbia pode ser dividida em quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese e/ou sulfetogênese. Os microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia são muito especializados e cada grupo atua em reações específicas (CAMPOS, 1999). Essas etapas dependem de no mínimo três grupos de microrganismos distintos (AQUINO e CHERNICHARO, 2005):

- bactérias fermentativas (ou acidogênicas);
- bactérias sintróficas (ou acetogênicas);
- microrganismos metanogênicos.

A Figura 07 e a Tabela 04 sintetizam as etapas e principais características das fases da digestão anaeróbia.

FIGURA 07 – Etapas da digestão anaeróbia.

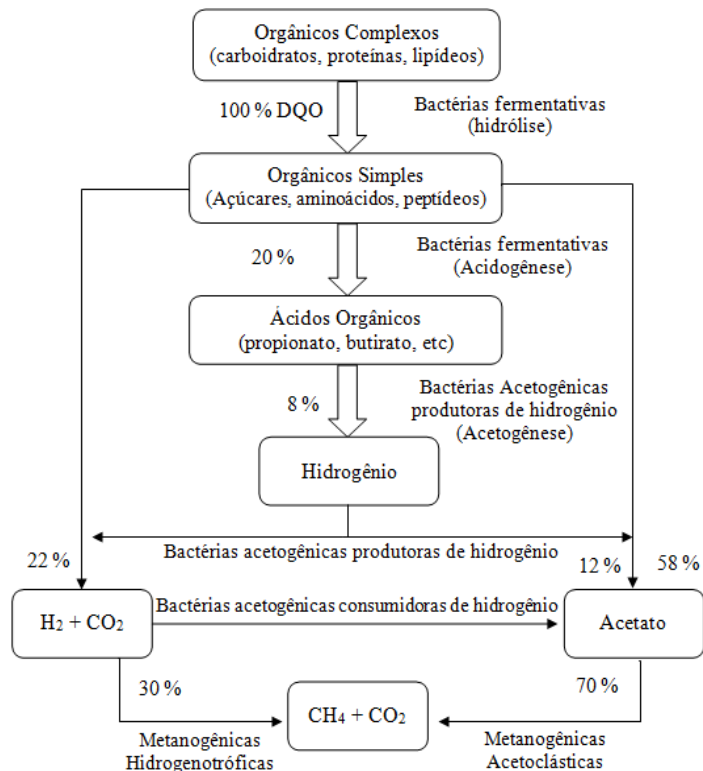


TABELA 04 – Etapas da digestão anaeróbia.

Etapa	Características
Hidrólise	Essa fase do processo de digestão anaeróbia consiste na hidrólise de materiais particulados complexos (polímeros), em materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores), os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas. Essa conversão de materiais particulados em materiais dissolvidos é conseguida através da ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas.
Acidogênese	Nessa etapa, os produtos oriundos da hidrólise são metabolizados no interior das células dos microrganismos, através do metabolismo fermentativo. A etapa acidogênica só será limitante no processo se o material a ser degradado não for facilmente hidrolisável. Como os ácidos orgânicos são o principal produto dos microrganismos fermentativos, estes são usualmente designados de bactérias fermentativas acidogênicas.
Acetogênese	As bactérias sintróficas acetogênicas são responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos intermediários, como propionato e butirato, em substrato apropriado para os microrganismos metanogênicos e são assim chamados porque a existência delas depende da atividade de microrganismos consumidores de H ₂ .
Metanogênese	Essa etapa é efetuada pelos microrganismos metanogênicos, classificados dentro do domínio <i>Archaea</i> . Em função de sua fisiologia, as arqueas metanogênicas são divididas em dois grupos principais: <ul style="list-style-type: none"> • metanogênicas acetoclásticas: usam acetato como fonte de carbono e energia, produzindo CO₂ e CH₄; • metanogênicas hidrogenotróficas: usam o CO₂ como fonte de carbono e acceptor final de elétrons, e o H₂ como fonte de energia.
Sulfetogênese	Durante esta etapa, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, por meio da ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato. Estes compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos.

FONTE: adaptado de LIMA (2010).

Ao se dividir a digestão anaeróbia em acidogênese e metanogênese, verifica-se que a obtenção de hidrogênio só é possível se o processo for interrompido na acidogênese, pois este gás se caracteriza como um intermediário do processo, sendo produzido na acidogênese e consumido na metanogênese ou na redução de sulfato (BARROS, 2009), conforme apresentado na Figura 07.

3.3 Produção de hidrogênio

O hidrogênio é considerado uma alternativa promissora para geração de energia, uma vez que, além de possuir um elevado rendimento energético, é considerado uma fonte de energia limpa, já que sua utilização não gera gases do efeito estufa (CAO e ZHAO, 2009).

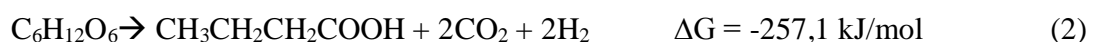
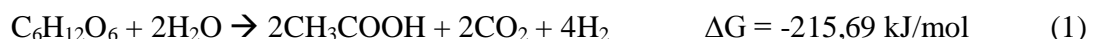
Como a maioria dos métodos para a produção de hidrogênio apresenta um alto custo, a produção biológica tem sido bastante atrativa, principalmente quando resíduos orgânicos podem ser utilizados como matéria-prima (COLLET *et al*, 2004).

Os processos biológicos de produção de hidrogênio podem ser classificados em (DAS e VEZIROGLU, 2001):

- Biofotólise da água utilizando algas e cianobactérias;
- Fotodecomposição de compostos orgânicos por bactérias fotossintéticas;
- Processo fermentativo a partir de compostos orgânicos;
- Sistemas híbridos usando bactérias fotossintéticas e fermentativas.

Entre os processos biológicos de produção de hidrogênio, a fermentação tem sido considerada um método viável e eficaz (VENETSANEAS *et al*, 2009). A produção de hidrogênio por microrganismos fermentativos é considerada mais vantajosa que por fotossintéticos devido a possibilidade de utilizar compostos orgânicos ou resíduos como substrato para a produção de hidrogênio durante o dia e a noite (CHEN *et al*, 2006).

Diversos compostos orgânicos podem servir como matéria-prima para a produção de hidrogênio. Utilizando a glicose como matéria-prima, por exemplo, diversos metabólitos são produzidos, entre eles o ácido acético e o ácido butírico que levam a formação de hidrogênio (REIS, 2010). Ainda de acordo com Reis (2010), as reações para a produção de ácido acético (H_{AC}) e ácido butírico (H_{Br}), a partir da glicose, são:



Além do acético e do butírico, o ácido propiônico também é um metabólito produzido na fermentação da glicose. Ao contrário dos dois primeiros, a produção do ácido propiônico consome hidrogênio, conforme pode visto na equação 03 (ANTONOPOULOU *et al.*, 2008).



3.4 Principais interferentes na produção fermentativa de hidrogênio

Diversos fatores podem interferir na produção de hidrogênio por meio da fermentação anaeróbia, dentre eles pH, temperatura, substrato utilizado e presença de nutrientes inorgânicos.

O pH do meio tem grandes efeitos sobre as atividades vitais dos microrganismos, pois conduz as alterações de carga na membrana celular, influenciando a ingestão de substâncias nutritivas. Além disso, influencia as atividades enzimáticas que ocorrem durante o processo metabólico dos microrganismos e interfere na toxicidade de substâncias nocivas que podem estar presentes no meio (LI *et al.*, 2007).

A temperatura também é um fator muito importante no processo de produção fermentativa de H₂, pois pode afetar a atividade de algumas enzimas essenciais para a produção de hidrogênio pelas bactérias fermentativas (WANG e WAN, 2008). Em um intervalo adequado, o aumento da temperatura pode aumentar a capacidade das bactérias produtoras de H₂. Por exemplo, Kopacik e Topaloglu (2010) avaliaram o efeito da temperatura na produção de hidrogênio utilizando soro de queijo e esterco e foi concluído que a diminuição da temperatura de 34°C para 25°C causou uma redução na quantidade de biogás produzido.

Os nutrientes inorgânicos, como ferro e sódio, também afetam a produção fermentativa de hidrogênio. O ferro é essencial para a produção fermentativa de hidrogênio por bactérias anaeróbias. As hidrogenases, que são capazes de catalisar a oxidação de hidrogênio ou a redução dos prótons, são classificadas em duas famílias principais: ferro-níquel (Ni-Fe) e hidrogenases (Fe-Fe) de acordo com o teor de metais e dos seus respectivos centros catalíticos (WANG e WAN, 2008). Ainda segundo Wang e Wan (2008), o ferro pode influenciar a produção fermentativa de hidrogênio por interferir na atividade das hidrogenases. Além do ferro, segundo

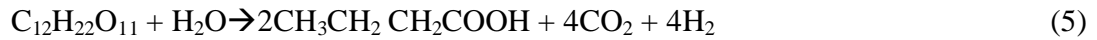
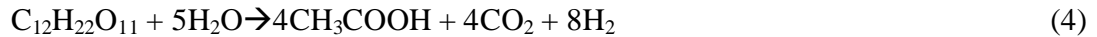
Chen *et al* (2006), a atividade da hidrogenase pode ser reprimida drasticamente na existência de oxigênio.

O sódio também interfere significativamente na produção de H_2 , inibindo a atividade de bactérias consumidoras de H_2 ou inibindo o próprio processo de produção, dependendo de sua concentração no meio. No trabalho de Cao e Zhao (2009), observou-se que a adição de sódio aumentou o rendimento de hidrogênio, quando a concentração de Na foi inferior a 28,70 g/L. Acima desse valor, o processo foi inibido e a produção de H_2 passou a ser decrescente. Segundo esses autores, o sódio pode atuar como uma bomba de Na-K-ATP para transferir substratos nutritivos, tais como a glicose, para a região intracelular e assim melhorar a biorreação. Porém, o excesso de sódio irá aumentar a pressão osmótica da solução, levando à inativação das bactérias ou até mesmo a morte bacteriana.

Entre os diversos substratos que podem ser utilizados para a produção de hidrogênio, a glicose e a sacarose são consideradas substratos modelos, devido principalmente a sua fácil biodegradabilidade (DAVILA-VAZQUEZ *et al.*, 2008). Na digestão anaeróbia, o uso de co-substratos adequados geralmente melhora os rendimentos de produção de biogás, devido à sinergia positiva estabelecida no meio de digestão e ao fornecimento de nutrientes que estão em falta (BONI *et al.*, 2013). A lactose também é considerada um substrato interessante, pois está presente em grande quantidade em resíduos e subprodutos da indústria de laticínios (DAVILA-VAZQUEZ *et al.*, 2008).

3.5 Produção de hidrogênio utilizando efluentes de laticínios

Segundo Davila-Vazquez *et al.* (2011), os efluentes e subprodutos da indústria de laticínios, ricos em lactose, representam uma fonte potencial de substrato para geração de hidrogênio. A produção molar máxima teórica de hidrogênio (HMY) a partir da fermentação da lactose é 8 mol H_2 /mol de lactose consumida, quando o acetato é o principal metabólito produzido (Equação 04). Enquanto que a HMY de 4 mol H_2 /mol de lactose consumida é esperada quando ocorre a fermentação do butírico (Equação 05). Ainda segundo Dávila-Vazquez *et al.* (2011), a HMY deve ser inferior se outros metabólitos como o ácido láctico, etanol, butanol ou acetona também forem produzidos.



Grande parte das pesquisas relacionadas à produção de hidrogênio utilizando efluentes de laticínios se concentra na utilização do soro de queijo como substrato. Além do soro de queijo, a lactose isolada também tem sido estudada como substrato para a produção de hidrogênio por fermentação anaeróbia. A lactose é um carboidrato encontrado somente no leite, principalmente presente no soro, e derivados. Representa cerca de 5% no leite de origem bovina e 4% em leite caprino (FERREIRA, 2007).

O soro de queijo é um sub-produto da produção de queijo, rico em proteínas e lactose, com uma quantidade elevada de matéria orgânica, alta biodegradabilidade e alcalinidade também elevada (COMINO *et al.*, 2012). Esse sub-produto contém uma quantidade significativa de carboidratos (4-5%), principalmente lactose, proteínas (<1%), gorduras (0,4-05%), ácido láctico (<1%) e sais (1-3%). O alto teor de matéria orgânica do soro de queijo torna a aplicação do tratamento aeróbio inviável, principalmente devido ao custo do suplemento de O₂, bem como da geração de grandes quantidades de lodo. A digestão anaeróbia é considerada um método viável para o tratamento de águas residuárias de laticínios, mas ainda apresenta alguns problemas como um longo TDH requerido e a difícil estabilidade do processo (GANNOUN *et al.*, 2008).

Estudos mostraram que o tratamento do soro de queijo é uma preocupação devido à rápida acidificação, à instabilidade do reator, à dificuldade para ser obter granulação, dentre outros. O baixo rendimento de biogás para reatores que utilizam soro de queijo como substrato tem sido associados com o seu baixo pH (COMINO *et al.*, 2012).

Ferchichi *et al.* (2005) estudaram a produção fermentativa de H₂ a partir de soro de queijo bruto, utilizando reatores em batelada, em diferentes valores de pH. Hidrogênio foi produzido em toda a faixa de pH estudada (5-10). A maior taxa de produção e o rendimento máximo de H₂, obtidos nesse trabalho (28,3 mL/h e 7,89 mmol/g, respectivamente), foram encontrados com um pH inicial igual a 6,0 e, em seguida, diminuindo de forma constante com a elevação do pH.

A influência da carga orgânica do soro de queijo (substrato) utilizada na produção de hidrogênio em um reator anaeróbio de escoamento ascendente e leito fixo foi avaliada no trabalho de Perna *et al.* (2013). Foram analisadas três taxas de carregamento orgânico (22 gDQO/L/d, 33 gDQO/L/d e 37 gDQO/L/d) e observou-se que a taxa de produção mais elevada foi atingida com a maior TCO. Durante a operação do reator, a produção de ácidos orgânicos variou. Os ácidos acético e láctico foram predominantes durante a fase de adaptação (seis primeiros dias do experimento). No entanto, após os valores de pH terem sido ajustados para maior que 5, houve o aumento da produção de ácido butírico, juntamente com uma diminuição da concentração de ácido láctico. Estudos da biomassa microbiana também foram realizados e, foi identificada uma população mista com baixa proporção de produtoras de hidrogênio (*Clostridium* e *Klebsiella*) e outros organismos não produtores.

O trabalho de Yang *et al.* (2007) investigou processos de fermentação anaeróbia em batelada e contínuo para a produção de H₂ a partir de soro de queijo utilizando culturas microbianas mistas e o desenvolvimento um processo estável para a produção contínua de H₂ por fermentação anaeróbia. Esse estudo mostrou que o controle do pH nos reatores em um nível adequado é importante para a produção de H₂. As espécies de *Lactobacillus* foram os microrganismos predominantes nos reatores quando eles apresentaram rendimentos elevados de H₂. Mais de 50% das bactérias detectadas foram do gênero *Lactobacillus* e cerca de 5% das espécies isoladas eram *Clostridium*. Em média, a quantidade de ácido butírico produzido na solução de fermentação foi duas vezes maior que a quantidade de ácido acético. Pequenas quantidades de ácido propiônico e etanol também foram produzidas nas razões mais baixas de F/M e não foi detectado ácido láctico no processo descontínuo. Nos reatores de fermentação contínua, o CH₄ esteve presente no biogás em vários níveis, mesmo quando o pH estava abaixo de 5. Observou-se que quando o teor de CH₄ aumentou, o teor de H₂ diminuiu. O rendimento máximo de H₂ ficou entre 1,8 e 2,3 mM/gDQO. Esse rendimento foi menor que o obtido a partir de experimentos de fermentação em batelada.

Collet *et al* (2010) analisaram a produção de hidrogênio utilizando a lactose como substrato e culturas de *Clostridium thermolactium*. O cultivo de *C. thermolactium* foi realizado em um biorreator, operado sob condições anaeróbias termofílicas, contendo no mínimo 10 g/L de lactose. Diferentes taxas de diluição e pH foram testadas e, para todas as condições, o hidrogênio

foi o principal produto na fase gasosa. Em relação à taxa de diluição, a menor proporção de H₂ foi medida para as menores diluições estudadas, aumentando linearmente com o aumento da diluição. Em relação ao pH, a proporção de H₂ na fase gasosa aumentou com a elevação do pH, dentro da faixa avaliada (6,4-7,5), atingindo uma produtividade volumétrica de hidrogênio de 78% com pH igual a 7,5. Respeitando as condições operacionais ótimas, hidrogênio pode ser produzido a partir do efluente estudado.

Rosales-Colunga *et al.* (2012), avaliaram a produção de hidrogênio através da fermentação de lactose, glicose e galactose utilizando *Escherichia coli* WDHL. A máxima produção de H₂ obtida a partir da fermentação da lactose foi de 15,41 mL/L/h. Lactato foi o principal produto solúvel produzido. Sua concentração máxima foi de 5 g/L (com 27 h de experimento) e manteve-se constante até o final do experimento. A produção de acetato e etanol mostrou um perfil semelhante, atingindo a concentração máxima de 2,6 e 2,5 g/L, respectivamente.

A digestão anaeróbia de soro de queijo e derivados da indústria de laticínios é difícil de ocorrer em sistemas em uma única fase. Tal fato é atribuído à rápida hidrólise desses substratos. A abordagem mais bem sucedida é a que utiliza a digestão em duas fases em que um ajuste de pH é realizado entre as fases acidogênica e metanogênica (BANKS *et al.*, 2010), porém, nesse tipo de configuração além de hidrogênio, metano também é produzido.

A Tabela 05 apresenta um levantamento da produção anaeróbia de hidrogênio utilizando efluentes de laticínios utilizando diversos tipos de reatores e inóculos.

TABELA 05 – Produção de hidrogênio a partir de efluentes de laticínios. (01/02)

Substrato	Tipo de reator/hidráulica	Substrato	Inóculo	Produção de H ₂	Referência
Efluente de laticínio	Batelada	Solução de MgCl ₂ .6H ₂ O, MnCl ₂ .6H ₂ O, FeCl ₂ .4H ₂ O, NaHCO ₃ , CaCl ₂ .2H ₂ O e Na ₂ MoO ₄ .4H ₂ O	Lodo de UASB ¹ tratando efluente de laticínio	Produção máxima de H ₂ = 116,32 mM/L/h	Gadhe <i>et al.</i> , 2014
Soro de leite	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito fixo	NaHCO ₃	Fermentação natural	Produção máxima de H ₂ = 0,042 ± 0,008 L/L/h	Perna <i>et al.</i> , 2013
Lactose	Batelada	-	Fermentação natural	Produção máxima de H ₂ = 0,015 L/L/h Rendimento = 1,02 mol H ₂ / mol-hexose	Rosales-Colunga <i>et al.</i> , 2012
Soro de leite	Reator CSTR ²	-	Fermentação natural	Produção volumétrica de H ₂ = 0,121 ± 0,008 L/L/h Rendimento = 0,78 ± 0,05 molH ₂ /mol glicose	Venetsaneas <i>et al.</i> , 2009
Lactose	Batelada	-	Mistura de resíduos sólidos regionais	Produção máxima de H ₂ = 0,057 L/L/h	Calli <i>et al.</i> , 2008
Lactose	Batelada	-	Lodo anaeróbio tratado termicamente	Produção volumétrica de H ₂ = 5,6 ± 0,48 mmol/L/h Rendimento = 3,6 ± 0,03 molH ₂ /mol lactose	Davila-Vazquez <i>et al.</i> , 2008

¹UASB – “Upflow anaerobic sludge blanket” – reator anaeróbio de manta de lodo; ²CSTR – “Continuous stirred-tank reactor”- reator perfeitamente agitado;³ETAR – Estação de tratamento de água residuárias.

TABELA 05 – Produção de hidrogênio a partir de efluentes de laticínios. (02/02)

Substrato	Tipo de reator/hidráulica	Substrato	Inóculo	Produção de H ₂	Referência
Efluente de laticínio	Reator anaeróbio com biomassa suspensa em batelada	-	Lodo de UASB ¹ tratando esgoto químico	Rendimento máximo = 0,0245 mmolH ₂ /gDQO.	Mohan e Sarma, 2007
Efluente do processamento do queijo	Batelada	Bicarbonato de amônia, fosfato de potássio, cloreto de sódio, carbonato de sódio, sulfato de magnésio, cloreto de zinco, sulfato ferroso, cloreto de manganês e molibdato de amônia	Lodo de um digestor aneróbio de uma ETAR ³	Produção máxima de H ₂ = 1,8-2,3 mM/gDQO	Yang <i>et al.</i> , 2007
Soro de leite	Batelada	MgSO ₄ .7H ₂ O e FeSO ₄ .7H ₂ O	Fermentação natural	Produção máxima de H ₂ = 47,07 mmol/L/h Rendimento máximo = 7,89 mmolH ₂ /g-lactose	Ferchichi <i>et al.</i> , 2005
Lactose	Batelada	-	Fermentação natural	Produção máxima de H ₂ = 2,58 mmol/L/h Rendimento máximo = 1,5 molH ₂ /mol-substrato	Collet <i>et al.</i> , 2004

¹UASB – “Upflow anaerobic sludge blanket” – reator anaeróbio de manta de lodo; ²CSTR – “Continuous stirred-tank reactor” - reator perfeitamente agitado;³ETAR – Estação de tratamento de água residuárias.

4 METODOLOGIA

4.1 Substrato

Á água residuária utilizada como substrato para a fermentação para a produção de hidrogênio no presente trabalho foi o efluente de uma indústria de laticínios localizada em Palmeira dos Índios, município do agreste alagoano, suplementado com 2g/L de glicose.

Tal indústria tem entre seus produtos leite UHT integral e desnatado, achocolatados, iogurtes, bebidas lácteas, queijo *petit suisse*, manteiga e suco. Segundo funcionário desta indústria, dentre os produtos fabricados, o leite UHT é produzido em maior quantidade e, por consequência, gera a maior quantidade de efluentes em seu processo produtivo em relação aos demais.

Os efluentes das diferentes linhas de produção da indústria em questão não são separados antes de serem conduzidos para a estação de tratamento de efluentes (ETE), constituída por lagoas de estabilização. A única segregação do efluente ocorre em relação ao soro do queijo, que não é encaminhado para a ETE, ficando armazenado até ser comercializado para alimentação animal.

Os efluentes provenientes do laboratório de controle de qualidade não são misturados aos gerados nas linhas de produção, sendo armazenados separadamente até a adequada destinação final.

Foram observados, durante as coletas, diversos tipos de efluentes, exemplificados na Figura 08, sendo lançados na saída da linha de produção (entrada da ETE mostrada na Figura 09), ponto onde era realizada a coleta, diferindo entre si, inicialmente, pela cor (branca, laranja, rosa, marrom e transparente). O efluente branco é proveniente unicamente da fabricação dos produtos lácteos. O efluente laranja é constituído, além dos resíduos de produtos lácteos, do efluente gerado durante a diluição e mistura de suco de fruta concentrado, também fabricado na unidade. O efluente rosa é proveniente principalmente da fabricação de queijo *petit suisse*, enquanto o marrom da produção de achocolatado.

Já o transparente é gerado durante a lavagem dos equipamentos e tubulações que ocorre ao final de cada ciclo de produção e é constituído, além de água, de hidróxido de sódio, ácido peracético e ácido nítrico.

Os efluentes coletados eram congelados até seu uso para a alimentação do reator. Uma alíquota de cada coleta era utilizada para a realização da caracterização do efluente. Na Tabela 06, estão apresentados os parâmetros utilizados para a caracterização do efluente bruto e suas respectivas metodologias de análise.

FIGURA 08 - Efluentes coletados ao longo da operação do reator.



FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 09 – Ponto de saída dos efluentes da linha de produção (ponto de coleta do efluente).

FONTE: Autora, 2014.

TABELA 06 – Parâmetros utilizados para a caracterização dos efluentes coletados.

Parâmetro	Metodologia
pH	APHA: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998).
Cloretos	
Alcalinidade a bicarbonato	
Alcalinidade total	
Ácidos voláteis	
DQO	
Nitrogênio amoniacal	
Nitrogênio total	
SSV	
SST	
Carboidratos	Dubois <i>et al.</i> , 1956

4.2 Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado – RALF

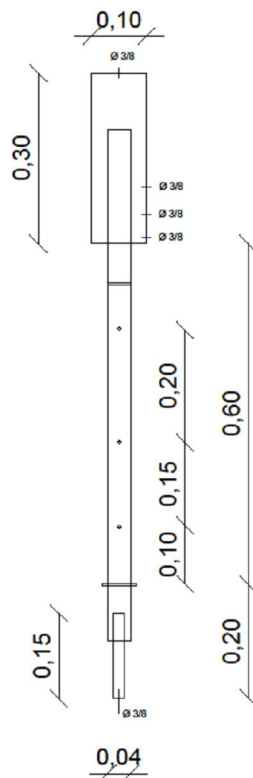
O reator utilizado para a produção de hidrogênio foi anaeróbio de leito fluidificado (RALF). Esse tipo de reator utiliza material de enchimento inerte (material suporte citado no item 4.2) a fim de agregar biomassa. Nesses reatores, os microrganismos desenvolvem-se aderidos a

esse material inerte, que é mantido suspenso pelo resultado do movimento vertical ascendente da massa líquida (BUSATO, 2004).

O reator utilizado possui 110,0 cm de altura, 4,0 cm de diâmetro interno e 908,4 cm³ de volume útil. O preenchimento com material suporte foi até uma altura de 40 cm, com variações na altura do leito durante a operação do reator entre 34 cm e 48 cm. A temperatura em que o reator foi submetido variou entre 24°C e 35,5°C, sendo considerada temperatura ambiente.

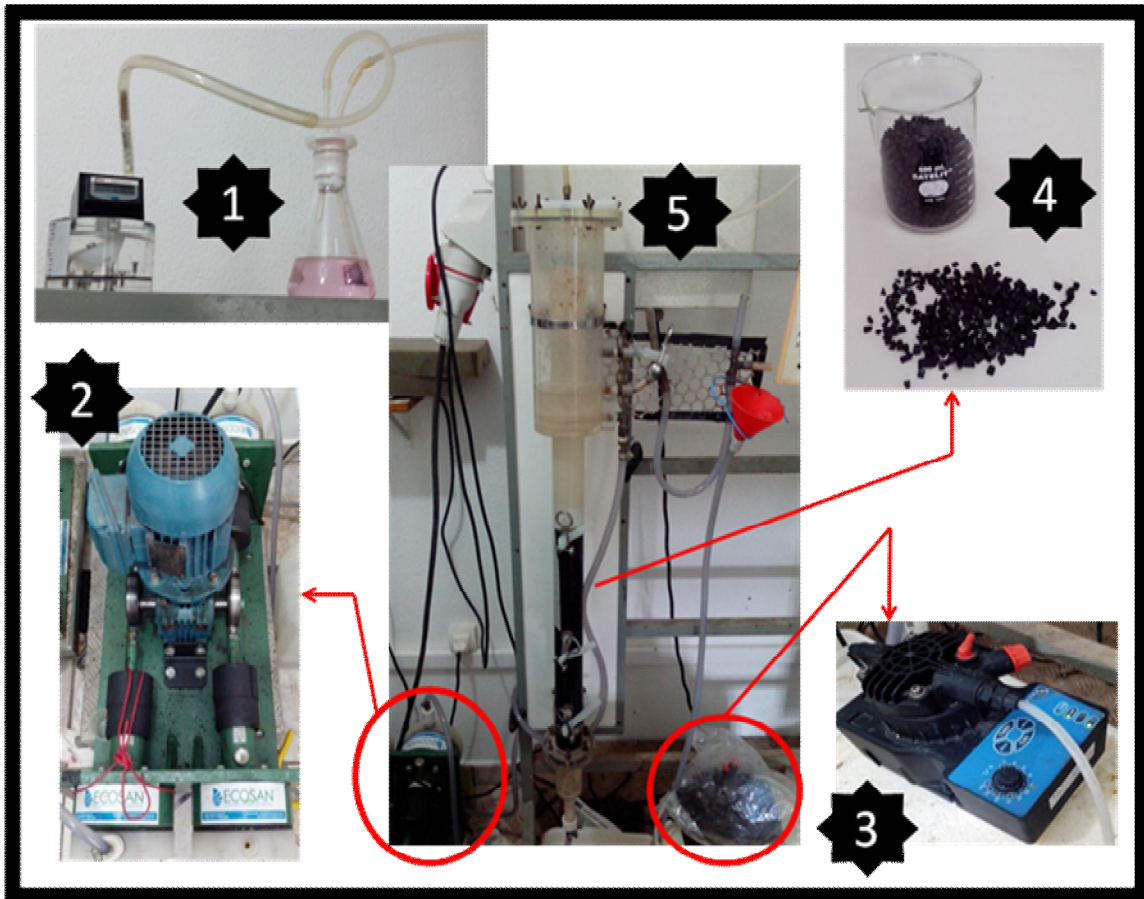
As Figuras 10 e 11 apresentam um esquema do reator utilizado neste trabalho e o sistema operacional montado para a produção de hidrogênio, respectivamente. Observa-se que, para a recirculação do substrato foi utilizada uma bomba dosadora ECOSAN (Figura 17-2) e para a alimentação do reator foi utilizada uma bomba DOSITEC, modelo DLX MA/A (Figura 17-3).

FIGURA 10 – Esquema do reator anaeróbico de leito fluidificado (RALF).



FONTE: Gutierrez, 2013.

FIGURA 11 – Constituintes do sistema de produção fermentativa de H₂: **1-** Medidor volumétrico de hidrogênio (MilliGascounter - Ritter); **2-** Bomba de recirculação; **3-** Bomba de alimentação; **4-** Material suporte (Barros, 2009); **5-** Reator Anaeróbio de leito fluidificado.



FONTE: Autora, 2014.

4.3 Material suporte

O material utilizado como suporte de imobilização de biomassa no reator anaeróbio de leito fluidificado foi pneu triturado (Figura 12). Tal material foi escolhido por apresentar um bom desempenho para a produção de hidrogênio no trabalho de Barros (2009), quando comparado com outros materiais suportes avaliados naquele trabalho (poliestireno e PET). O reator anaeróbio de leito fluidificado utilizado por este autor foi alimentado com água residuária sintética, na qual, a glicose era a principal fonte de carbono. Este reator apresentou rendimento de 2,15 molH₂/mol glicose, conteúdo de hidrogênio de 52,97% no biogás, conversão de glicose de aproximadamente 90% e produção elevada de ácido acético (42%) e ácido butírico (36,5%).

Esses resultados indicaram que por ter rugosidade elevada, as partículas de pneu acumulam uma maior quantidade de biomassa aderida e, conseqüentemente, uma maior quantidade de bactérias acidogênicas produtoras de H₂.

FIGURA 12 – Pneus triturados utilizados como material suporte do RALF.



FONTE: Autora, 2014.

Os pneus utilizados como material suporte para o reator foram cedidos por uma empresa recauchutadora de pneus localizada no município de Maceió – AL. Após serem triturados, os pneus apresentaram dimensão de aproximadamente 3-5 mm e foram preparados segundo procedimento descrito em Barros (2009). A fim de retirar os resíduos de óleo e as impurezas contidas nas partículas de pneu triturado, estas foram mergulhadas em hidróxido de sódio a $7,5 \times 10^{-3}$ M durante 30 minutos, em seguida lavadas com água e secas em estufa a 40°C. Tal procedimento foi realizado três vezes.

4.4 Inoculação

O reator anaeróbio de leito fluidificado utilizado no presente trabalho foi inoculado com a biomassa obtida de fermentação natural, segundo procedimento adaptado do trabalho de Peixoto (2008). O efluente coletado na indústria foi deixado exposto ao ambiente por 48 horas e, posteriormente, foi bombeado para o reator, sendo recirculado durante 48 horas, sem que houvesse alimentação do reator. A velocidade de recirculação do inóculo foi determinada como sendo 30% maior que a velocidade de mínima fluidificação do pneu (1,35 cm/s– Barros, 2012).

4.5 Operação e monitoramento do RALF

A operação do reator foi dividida em quatro fases. As condições operacionais das fases são apresentadas na Tabela 07.

TABELA 07 – Etapas da operação do reator.

Fase	Parâmetro Variável	Valor (h)	[glic.] (g/L)	Duração (dias)
01	Tempo de Detenção Hidráulica	08	2,0	22
02		06		21
03		04		40
04		02		72
TOTAL				155

OBS.: [glic.] – concentração de glicose adicionada ao afluente.

FONTE: Autora, 2014.

Foram realizadas 05 coletas de efluentes de laticínios para alimentação do reator durante a sua operação. A Tabela 08 apresenta o período de alimentação do reator com os efluentes de cada uma das coletas realizadas, na qual pode-se observar que o período das coletas não coincidiu com o tempo das fases, ou seja, o efluente de mais de uma coleta foi utilizado em uma mesma fase operacional. A Tabela 09 apresenta o volume diário requerido pelo reator em cada fase operacional adotada.

Vale ressaltar que durante aproximadamente 15 dias da fase 03, devido a impossibilidade de obtenção de efluentes na indústria, o reator foi alimentado com água e glicose.

TABELA 08 – Período de alimentação do reator com os efluentes das coletas realizadas.

Coleta	Data da coleta	Período (dias)	Fases do reator
1 ^a	23/05/2014	01 – 33	01 (22 dias) e 02 (11 dias)
2 ^a	22/07/2014	34 – 55	02 (10 dias) e 03 (12 dias)
H ₂ O + glicose	-	56 – 69	03 (14 dias)
3 ^a	09/09/2014	70 – 105	03 (14 dias) e 04 (22 dias)
4 ^a	14/10/2014	106 – 133	04 (28 dias)
5 ^a	11/11/2014	134 – 156	04 (22 dias)

FONTE: Autora, 2014.

TABELA 09 – Volume diário utilizado de acordo com a fase operacional.

Fase	Parâmetro Variável	Valor (h)	Volume diário (L)
01	Tempo de Detenção Hidráulica	08	5,0
02		06	6,0
03		04	8,0
04		02	14,0

FONTE: Autora, 2014.

O comportamento do reator ao longo da sua operação foi avaliado de acordo com as fases analisadas que se diferenciaram entre si por meio da taxa de carregamento orgânico (TCO) aplicada. As taxas de carregamento orgânicas médias estão apresentadas na Tabela 10.

TABELA 10 – Variação da TCO de acordo com a fase analisada.

Fase	Taxa de carregamento orgânico média (kg/m³/d)
01	28,65
02	53,25
03	101,70
04	126,07

FONTE: Autora, 2014.

Durante a adaptação do reator, foi variada a taxa de carregamento orgânico (TCO) média aplicada (entre 28,65 kgDQO/m³/d e 95,76 kg DQO/m³/d) através da variação do tempo de detenção hidráulica (TDH) na qual o reator foi submetido, (8h-4h). A adaptação é um processo lento e o contato do inóculo com a biomassa deve ocorrer, inicialmente, em baixas concentrações de substrato com aumento gradativo devido à presença de substâncias tóxicas ao sistema (CABELLO *et al.*, 2009). Ainda segundo Cabello *et al* (2009), outra característica importante dessa fase é a aderência da comunidade microbiana ao meio suporte.

A variação da TCO de cada fase foi feita por meio do tempo de detenção hidráulica (TDH), que foi modificado a partir de alterações da vazão de entrada da água residuária no reator. A Tabela 11 apresenta a variação do TDH e da vazão do reator em cada uma das fases avaliadas e as Figuras 13 e 14 diagramas de caixas com esses valores. Os dados mostram que a vazão

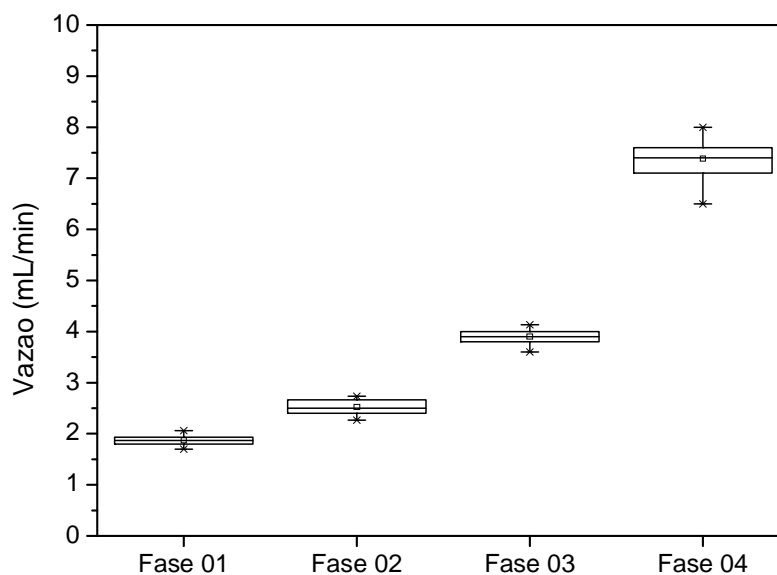
aplicada e o TDH reais apresentam pouca variação em relação aos valores teóricos adotados (ideais), com variação de no máximo 16%.

TABELA 11 – Variação da vazão e do tempo de detenção hidráulica de acordo com a fase analisada.

Vazão			
Fase	Ideal (mL/min)	Média (mL/min)	Desvio padrão (mL/min)
01	1,89	1,87	0,10
02	2,52	2,52	0,15
03	3,79	3,90	0,12
04	7,57	7,27	1,05
Tempo de detenção hidráulica (TDH)			
Fase	Ideal (h)	Média (h)	Desvio padrão (h)
01	8,00	8,13	0,45
02	6,00	6,03	0,36
03	4,00	3,88	0,12
04	2,00	2,05	0,99

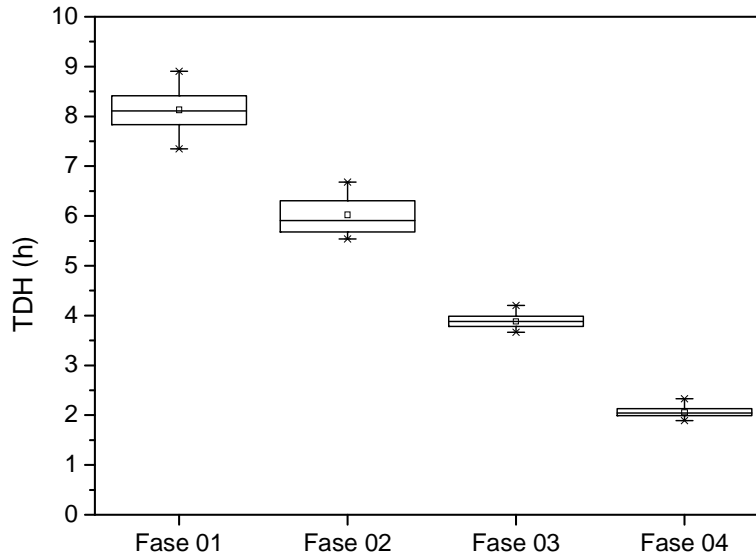
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 13 – Diagramas de caixa da Vazão em função da fase avaliada.



FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 14 – Diagramas de caixa do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) em função da fase avaliada.



FONTE: Autora, 2014.

O monitoramento do reator foi realizado através de análises físico-químicas realizadas periodicamente. Suas metodologias e respectivas frequências de realização estão apresentadas na Tabela 12.

TABELA 12 - Análises realizadas para monitoramento do reator.

Análise	Metodologia	Frequência
pH	APHA: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998).	Diária
DQO		2 vezes/semana
Alcalinidade à bicarbonato e total		2 vezes/semana
Ácidos Voláteis		2 vezes/semana
Sólidos (sólidos totais – ST, sólidos suspensos totais – SST, sólidos suspensos voláteis – SSV)		2 vezes/semana
Hidrogênio	Medidor MilliGascounter (Ritter); Cromatografia gasosa (SHIMADZU GC-2010 Plus)	2 vezes/semana
Ácidos Orgânicos Voláteis e Alcoóis	Cromatografia (SHIMADZU GC-2010 Plus) Adorno <i>et al.</i> , 2014.	2 vezes/semana
Carboidratos	Dubois <i>et al.</i> (1956)	2 vezes/semana

FONTE: Autora, 2014.

A medição de hidrogênio por cromatografia gasosa foi realizada em um detector por condutividade térmica (TCD) e coluna Carboxen#1010 PLOT de 30 m X 0,53 mm. A determinação de ácidos orgânicos foi realizada por cromatografia pelo método de extração com éter etílico, enquanto que a determinação do etanol utilizou o método de extração por *headspace*. Em ambos os métodos foi utilizado um detector de ionização de chama (FID, *Flame Ionization Detector*) em cromatógrafo SHIMADZU GC-2010 Plus e coluna SUPELCO WAX 10, de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, com hidrogênio como gás de arraste (ADORNO *et al.*,2014).

Além dos parâmetros citados na tabela acima, a temperatura, a altura do leito e a vazão do reator também foram monitoradas e com frequência diária. Para os parâmetros utilizados para caracterização dos efluentes coletados, mas que não foram monitorados durante a operação do reator (cloretos, nitrogênio amoniacal e nitrogênio total) foi utilizada a metodologia descrita no *Standard Methods* (APHA, 1998).

5 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no presente trabalho. Inicialmente, terá uma breve discussão sobre a caracterização da água residuária utilizada como substrato do reator. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as principais variáveis operacionais avaliadas durante a operação do reator anaeróbio de leito fluidificado que utilizou como substrato efluente de laticínios para a produção fermentativa de hidrogênio. Os resultados serão aqui apresentados em função da taxa de carregamento orgânico aplicada e também do tempo de detenção hidráulica.

5.1 Caracterização do efluente

A caracterização dos efluentes não tratados da indústria de laticínios coletados no presente trabalho está apresentada na Tabela 13. Observa-se uma grande variação entre os valores encontrados para os parâmetros analisados, que pode ser observada nas Figuras 15 a 23. Tal variabilidade é encontrada também na literatura, conforme observada na Tabela 14.

O pH é uma das características que apresentam a maior variação, com valores na faixa entre 1,0 e 12,0. Segundo Andrade (2011), este parâmetro sofre influência dos produtos (agentes ácidos ou básicos) utilizados nos processos de limpeza dos equipamentos das linhas de produção. Os agentes ácidos são usados para remoção de depósitos minerais e sanitização, enquanto os básicos atuam na saponificação de gorduras e remoção de substâncias protéicas (BRITZ *et al.*, 2008 *apud* Andrade, 2011).

Os valores de pH dos efluentes coletados durante a operação do reator ficaram entre 0,80 e 12,28. Os efluentes das duas primeiras coletas não apresentaram variação significativa, estando em torno de 4,0-5,0. A partir da terceira coleta o pH da água residuária apresentou valores elevados variando de 8,50 a 12,28. A variabilidade dos valores de pH entre os efluentes obtidos em cada coleta está mostrada nos diagramas de caixa da Figura 20. Observa-se que o pH

apresentou grande variabilidade entre os efluentes coletados em uma mesma coleta, sobretudo na 3^a, 4^a e 5^a coletas.

Nas indústrias de laticínios, é freqüente o uso do processo *Clean in Place* (CIP), que consiste em algumas etapas, incluindo pré-enxágue com água (38°C a 46°C), circulação de solução alcalina (80°C), enxágue para remoção do alcalino, circulação de solução ácida (70°C) e novo enxágue (SANTOS, 2009). Possivelmente, a variação encontrada no valor do pH do efluente bruto coletado na indústria deve-se ao lançamento dessas águas de lavagem (tanto ácidas quanto alcalinas) durante as coletas realizadas.

Observa-se na Tabela 13 que o valor mínimo de pH, igual a 0,80, foi medido para o efluente transparente, que segundo informado pela indústria, era proveniente das atividades de higienização dos equipamentos/máquinas, nas quais eram utilizados entre outros produtos o ácido peracético e o ácido nítrico, justificando o baixo valor de pH encontrado.

Os valores de desvio padrão apresentados na Tabela 14 permitem identificar a grande dispersão dos dados em relação à média, para outros diversos parâmetros, com destaque para a concentração de carboidratos (1.398 mg/L), alcalinidade total (1.226 mg/L) e DQO (2.941 mg/L). Tal variabilidade também pode ser verificada pelas amplitudes apresentadas nos diagramas de caixa das Figuras 21 e 23, principalmente para os sólidos totais dissolvidos e concentração de carboidratos.

A Tabela 14 mostra uma comparação entre os valores médios encontrados na caracterização dos efluentes coletados e os encontrados na literatura. Pode se observar que a maioria dos parâmetros analisados apresentou valores médios dentro da faixa de valores encontradas na literatura, com exceção apenas dos carboidratos que apresentaram valores 01 ordem de grandeza superiores na caracterização do presente trabalho. As concentrações mais reduzidas de carboidratos foram encontradas nos efluentes das coletas 4 e 5. Pode-se verificar na Figura 21 que apesar das medianas das coletas 01, 02, 04 e 05 apresentarem valores próximos, a maioria dos valores da coleta 04 foram inferiores a essa mediana, sendo esta fase a que apresentou as menores concentrações deste parâmetro.

A DQO também apresentou na literatura uma ampla faixa de valores, entre 380-59.100 mg/L. No presente trabalho, tal variação foi de 6.314,66-15.441,36 mg/L. Observa-se na Figura 17 que a maior variação da DQO foi encontrada entre os efluentes da coleta 03.

Todos os parâmetros analisados apresentaram significativa variação entre as coletas e entre os efluentes de uma mesma coleta indicando, assim como verificado na literatura, não haver uma uniformização das características dos efluentes de laticínios, devido principalmente aos diferentes produtos fabricados, às substâncias utilizadas na higienização dos equipamentos e ao diferentes processos produtivos realizados nestas indústrias.

Vale ressaltar, que a avaliação desses efluentes deve ser realizada também quantitativamente. De acordo com o informado pela indústria em estudo, estima-se uma vazão mínima e máxima de geração de efluentes iguais a 5,5 m³/h e 9,5 m³/h, respectivamente.

TABELA 13–Caracterização dos efluentes não-tratados coletados na indústria de laticínios.

Parâmetro	Unidade	Data de Coleta: 23/05/14			Data de Coleta: 22/07/14	Data de Coleta: 09/09/14	Data de Coleta: 14/10/14	Data de Coleta: 11/11/14
pH	-	4,64	0,80	4,35	5,71	12,28	10,60	8,50
Cloretos	mg/L	106,61	202,37	87,50	84,15	352,45	0,00	271,19
Carboidratos	mg/L	2.255,37	1.738,32	4.750,40	3.875,65	4.700,75	1.657,47	1.971,16
Alcalinidade a bicarbonato	mg/L	0,00	0,00	0,00	52,80	0,00	0,00	0,00
Alcalinidade total	mg/L	0,00	0,00	0,00	52,80	3.314,78	305,53	153,27
Ácidos voláteis	mg/L	160,31	N.D.	99,02	95,04	162,50	18,86	18,86
DQO ¹	mg/L	9.996,02	8.538,81	15.441,36	8.121,26	9.378,54	6.314,66	7.618,47
Nitrogênio amoniacal	mg/L	19,22	16,26	26,61	N.A.	14,04	0,00	0,00
Nitrogênio total	mg/L	45,83	N.D.	39,91	N.A.	58,37	4,43	N.A.
SSV ²	mg/L	577,00	341,00	707,00	260,00	470,00	202,00	646,00
SST ³	mg/L	1.562,00	1.303,00	1.658,00	268,00	488,00	202,00	464,00

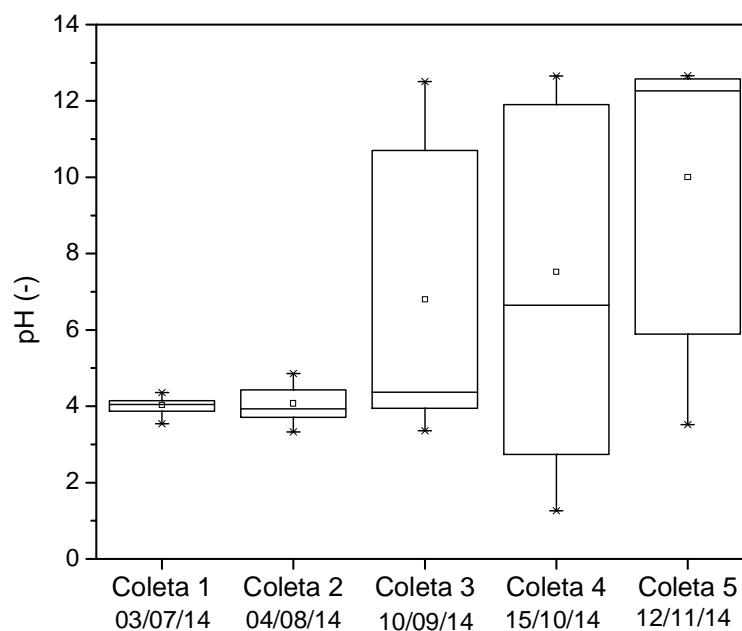
¹ DQO – Demanda Química de Oxigênio;

² SSV – Sólidos Suspensos Voláteis;

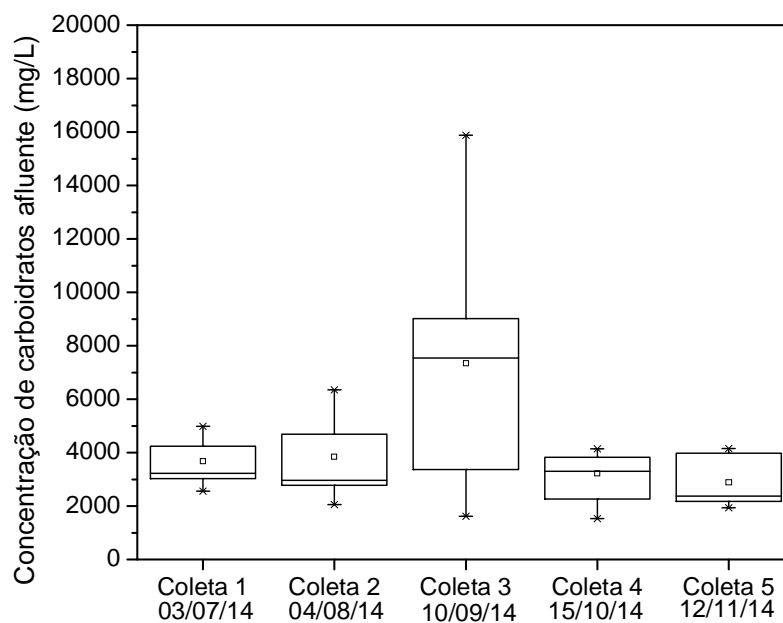
³SST – Sólidos Suspensos Totais;

N.A. – Não analisado;

N.D. – Não determinado.

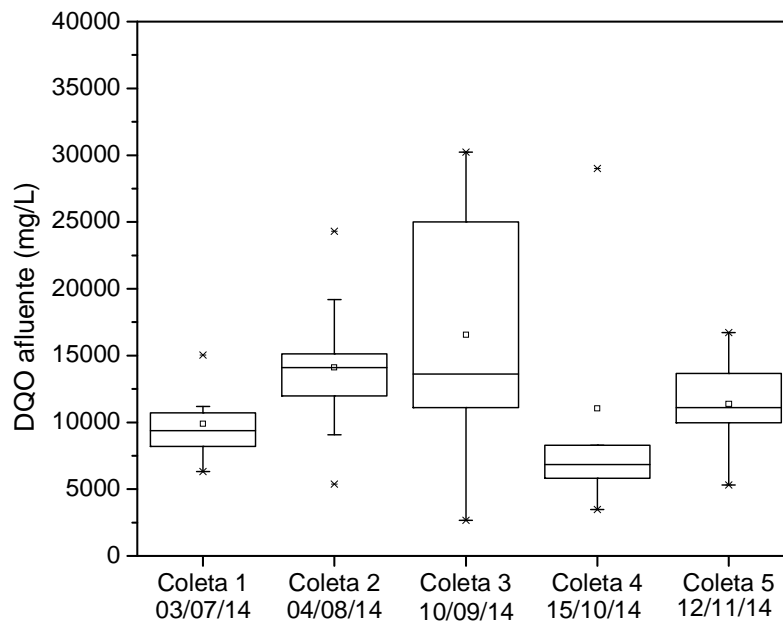
FIGURA 15 – Diagramas de caixas obtidos com os valores de pH dos efluentes separados por coleta.

FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 16 – Diagramas de caixas obtidos com os valores de concentração de carboidratos nos efluentes separados por coleta.

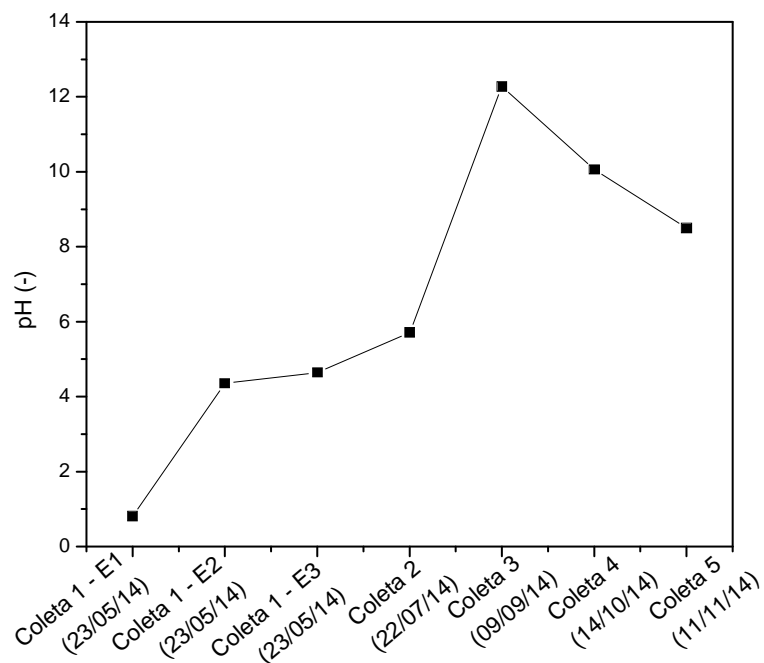
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 17 – Diagramas de caixas obtidos com os valores de DQO nos efluentes separados por coleta.



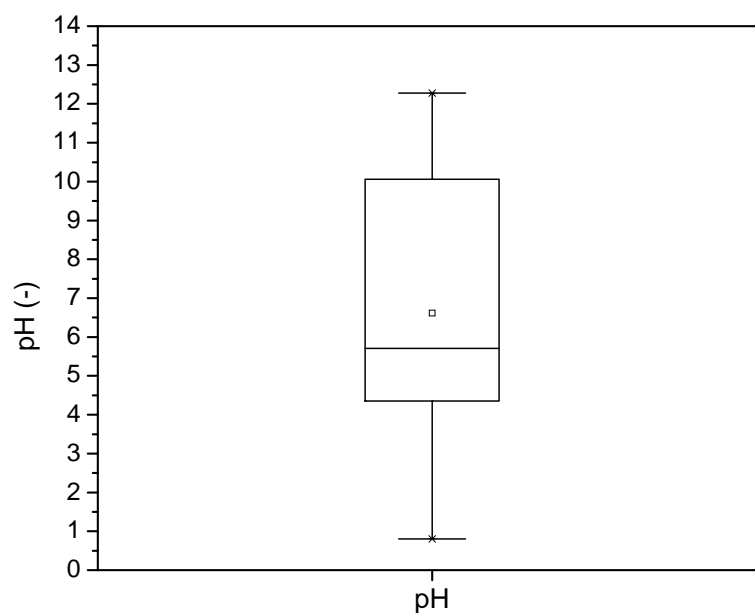
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 18 – Variação dos valores de pH do efluente nas coletas realizadas. E1: efluente 01; E2: efluente 02; E3: efluente 03.



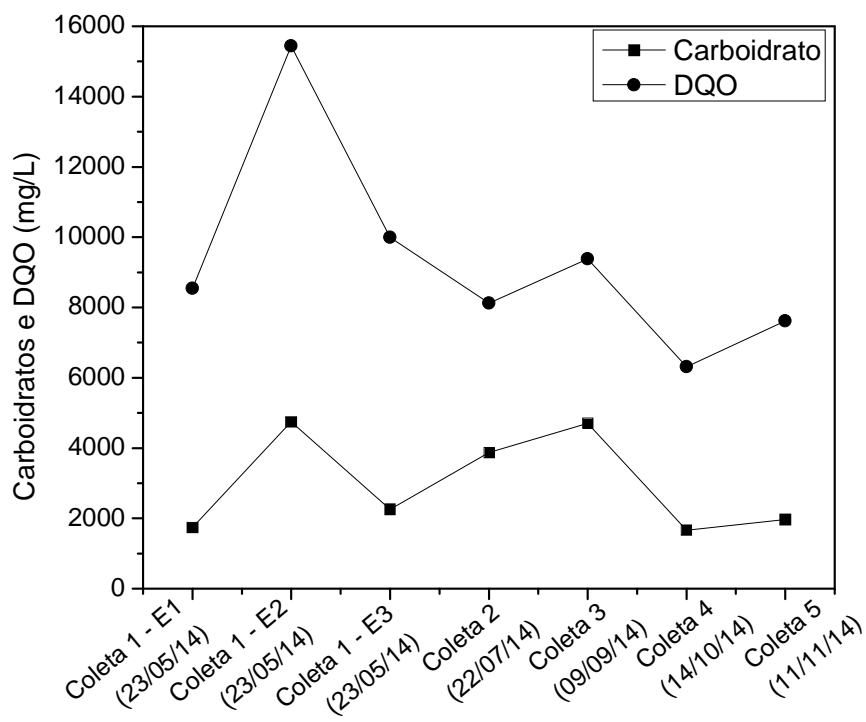
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 19 – Digrama de caixa para os valores de pH encontrados na caracterização dos efluentes.



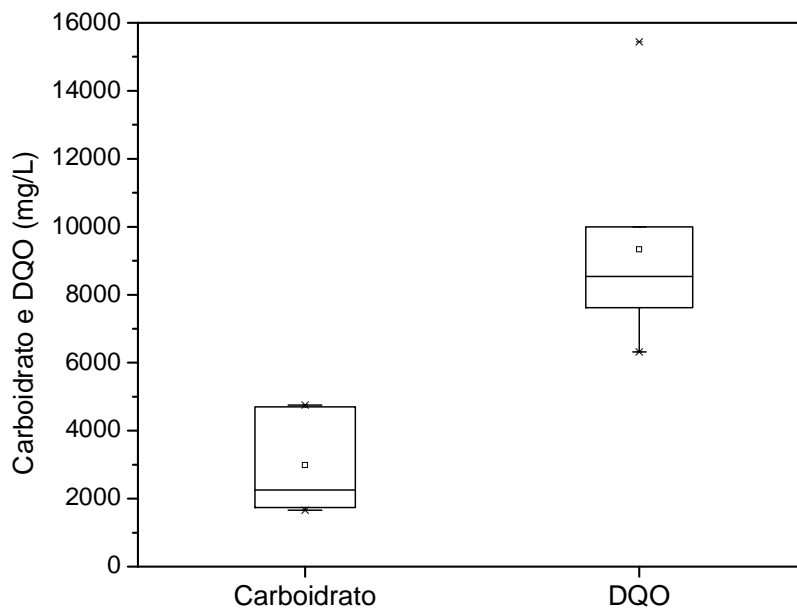
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 20 – Variação dos valores de DQO e carboidratos do efluente nas coletas realizadas. E1: efluente 01; E2: efluente 02; E3: efluente 03.



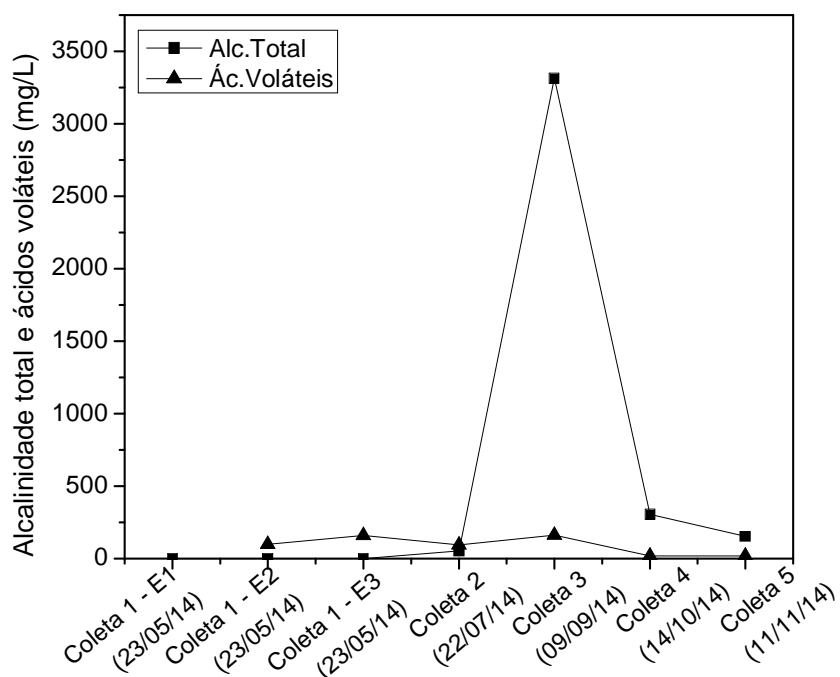
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 21 – Digramas de caixa para os valores de carboidratos e DQO encontrados na caracterização dos efluentes.



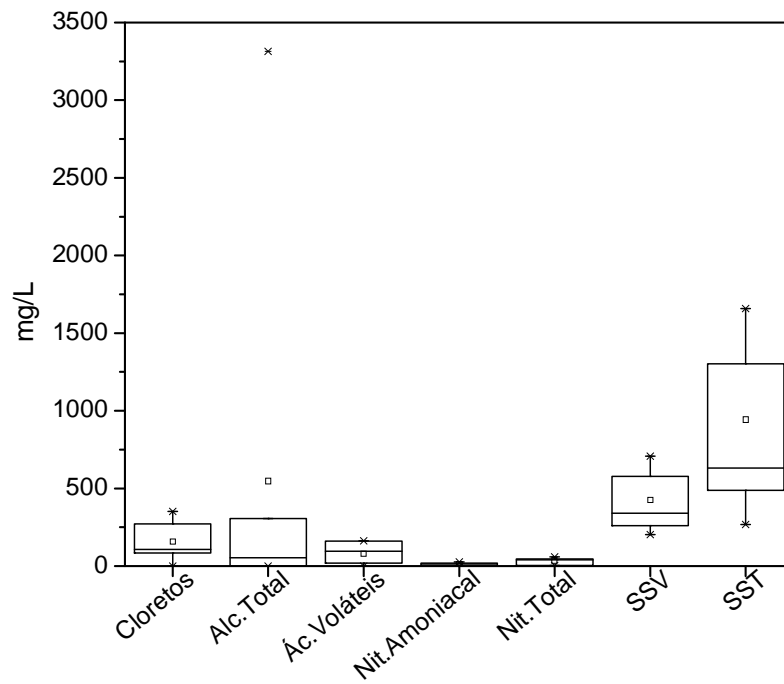
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 22 – Variação dos valores de alcalinidade total (Alc. Total) e ácidos voláteis (Ác. Voláteis) do efluente nas coletas realizadas. E1: efluente 01; E2: efluente 02; E3: efluente 03.



FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 23 – Digramas de caixa para os valores de cloretos, alcalinidade total (Alc. Total), ácidos voláteis (Ác. Voláteis), nitrogênio amoniacal (Nit. Amoniacal), nitrogênio total (Nit. Total), sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos totais (SST) encontrados na caracterização dos efluentes.



FONTE: Autora, 2014.

TABELA 14 – Comparação da caracterização obtida no presente trabalho com os valores encontrados na literatura (01/03).

Parâmetro	Unidade	Caracterização dos efluentes coletados				Valores encontrados na literatura			
		Médio	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	E.A.C.W. (2000) ¹	CETESB (2008) ²	Lucas <i>et al.</i> (2012)	Seifert <i>et al.</i> (2010)
						Faixas de variação			
Ácidos voláteis	mg/L	92,4	18,7	162,5	63,9	-	-	-	-
Alcalinidade a bicarbonato	mg/L	7,5	0,0	52,8	-	-	-	-	-
Alcalinidade total	mg/L	543,6	0,0	3.314,8	1.225,8	-	-	-	-
Carboidratos	mg/L	2.992,7	1.657,5	4750,4	1.389,2	252 - 931	N.D.	-	-
Cloretos	mg/L	157,8	0,0	352,5	122,9	48 - 469	N.D.	-	-
DQO ³	mg/L	9.344,2	6.314,7	15.441,4	2.941,1	500 - 4.500	6.000,0	2.377,8	46.300
Nitrogênio amoniacal	mg/L	12,69	0,0	26,6	10,7	-	-	-	40,0
Nitrogênio total	mg/L	37,2	4,4	36,4	23,1	15 - 180	116,0	N.A.	-
pH	-	6,62	0,80	12,28	3,90	5,3 - 9,4	1,0 - 12	10,6	4,27
SST ⁴	mg/L	899,71	268,00	1.658,00	517,19	135 - 8.500	100 - 2.000	2,8	-
SSV ⁵	mg/L	425,29	202,00	707,00	646,00	24 - 5.700	100 - 1.000	1,9	-

¹ Environment Agency of England and Wales (2000), European Commission – Integrated Pollution Prevention and Control (2006).

² ABIQ, *apud*, CETESB (2008)

³ DQO – Demanda Química de Oxigênio;

⁴ SST – Sólidos Suspensos Totais;

⁵ SSV – Sólidos Suspensos Voláteis;

N.A – Não avaliado.

N.D. – Não detectado.

TABELA 07–Comparação da caracterização obtida no presente trabalho com os valores encontrados na literatura (02/03).

Parâmetro	Unidade	Caracterização dos efluentes coletados				Valores encontrados na literatura				
		Médio	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Kushwaha <i>et al</i> , 2010	Amini <i>et al</i> , 2013	Andrade, 2014	Qasim e Mane, 2013	Gadhe <i>et al</i> , 2014
Ácidos voláteis	mg/L	92,4	18,7	162,5	63,9	-	-	-	-	-
Alcalinidade a bicarbonato	mg/L	7,5	0,0	52,8	-	-	-	-	-	-
Alcalinidade total	mg/L	543,6	0,0	3.314,8	1.225,8	-	-	-	-	-
Carboidratos	mg/L	2.992,7	1.657,5	4750,4	1.389,2	-	-	-	-	-
Cloretos	mg/L	157,8	0,0	352,5	122,9	31,0	-	-	186,4±3,4	-
DQO ³	mg/L	9.344,2	6.314,7	15.441,4	2.941,1	3.900,0	13.050,1 – 13.060,8	2.936,7	8.960±16,4	25.600
Nitrogênio amoniacal	mg/L	12,69	0,0	26,6	10,7	-	-	43,1	-	-
Nitrogênio total	mg/L	37,2	4,4	36,4	23,1	113,18	68 – 70	49,8	120,1±2,5	-
pH	-	6,62	0,80	12,28	3,90	6,3 – 6,8	6,5-6,7	-	7,10±0,12	7,2
SST ⁴	mg/L	899,71	268,00	1.658,00	517,19	-	9.620,4 – 9.625,1	-	253,6±4,7	-
SSV ⁵	mg/L	425,29	202,00	707,00	646,00	2.810,0	6.985,5 – 6.990,5	-	797,0±11,2	-

¹ Environment Agency of England and Wales (2000), European Commission – Integrated Pollution Prevention and Control (2006).

²ABIQ, *apud*, CETESB (2008)

³ DQO – Demanda Química de Oxigênio;

⁴SST – Sólidos Suspensos Totais;

⁵SSV – Sólidos Suspensos Voláteis;

N.A – Não avaliado.

N.D. – Não detectado.

TABELA 07– Comparação da caracterização obtida no presente trabalho com os valores encontrados na literatura (03/03).

Parâmetro	Unidade	Caracterização dos efluentes coletados				Valores encontrados na literatura					
		Médio	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Vourch <i>et al</i> , 2008					Mohan e Sarma, 2007
						A	B	C	D	E	
Ácidos voláteis	mg/L	92,4	18,7	162,5	63,9	-	-	-	-	-	-
Alcalinidade à bicarbonato	mg/L	7,5	0,0	52,8	-	-	-	-	-	-	-
Alcalinidade total	mg/L	543,6	0,0	3.314,8	1.225,8	-	-	-	-	-	-
Carboidratos	mg/L	2.992,7	1.657,5	4750,4	1.389,2	-	-	-	-	-	-
Cloretos	mg/L	157,8	0,0	352,5	122,9	-	-	-	-	-	-
DQO ³	mg/L	9.344,2	6.314,7	15.441,4	2.941,1	3.470	380	59.100	3.800	9.500	10.400
Nitrogênio amoniacal	mg/L	12,69	0,0	26,6	10,7	-	-	-	-	-	-
Nitrogênio total	mg/L	37,2	4,4	36,4	23,1	95,6	25	1.360	126	770	-
pH	-	6,62	0,80	12,28	3,90	7,1	7,1	6,6	7,2	7,1	7,2
SST ⁴	mg/L	899,71	268,00	1.658,00	517,19	590	31	796	71	140	-
SSV ⁵	mg/L	425,29	202,00	707,00	646,00	-	-	-	-	-	-

³ DQO – Demanda Química de Oxigênio;

⁴SST – Sólidos Suspensos Totais;

⁵SSV – Sólidos Suspensos Voláteis;

N.A – Não avaliado.

N.D. – Não detectado.

A, B, C, D, E – Efluentes avaliados no trabalho.

5.2 Monitoramento do reator

5.2.1 Concentração de carboidratos

A Figura 24 demonstra os valores da concentração afluyente e efluente de carboidratos no sistema e sua eficiência de conversão. Os valores médios obtidos por fase estão apresentados na Tabela 15. A variabilidade dos valores da concentração de carboidratos, separados por fase, estão apresentados nas Figuras 25 a 27.

A concentração de carboidratos afluyente apresentou uma elevada variação, evidenciando a variabilidade das características do resíduo coletado, conforme mencionado anteriormente. Os valores mínimo e máximo da concentração de carboidratos afluyente foram iguais a 1.532,24 (Fase 04) e 15.879,34 (Fase 03), respectivamente.

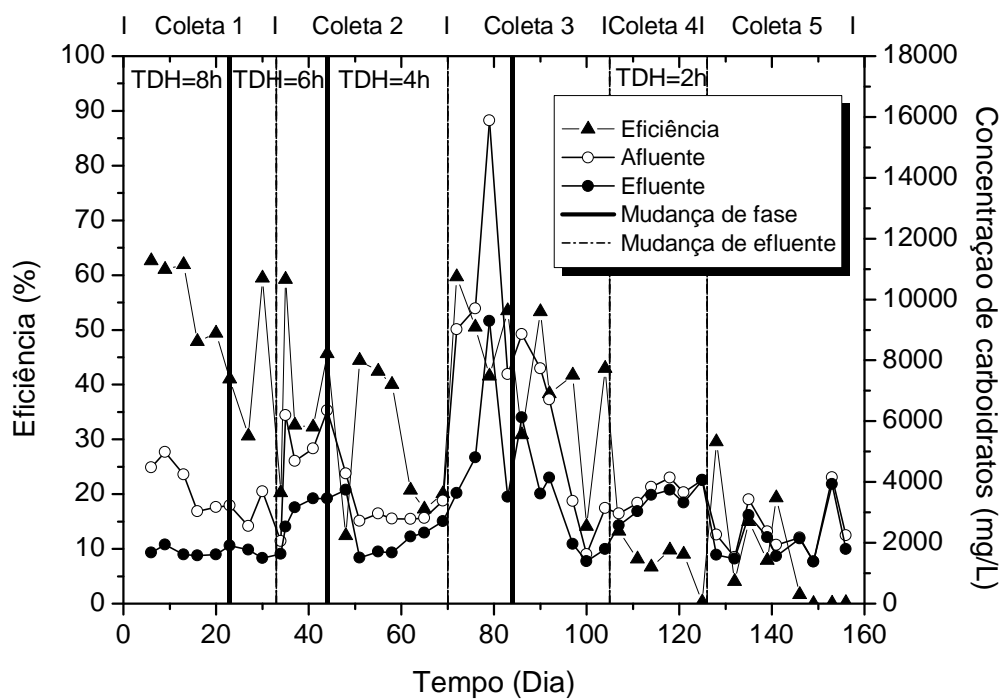
A maior remoção de carboidratos ocorreu na fase que apresentou o TDH mais elevado (Fase 01 – TDH = 8 h), com um máximo de 62,63% de conversão. Tal fato pode ser verificado também através da redução da conversão de carboidratos encontrada por volta do dia 80 (fase 03) coincidindo com o um pico de concentração de carboidratos afluyente. Observa-se em algumas etapas, sobretudo na fase 03, que o aumento da concentração de carboidrato afluyente coincide com a redução de eficiência de sua conversão e vice-versa (principalmente entre os dias 70 e 80).

Em relação a quantidade de carboidratos degradada no reator, observa-se na Tabela 16 que a Fase 03 foi a que apresentou a maior degradação média de carboidratos, igual a $3.773,20 \pm 2.407,78$ mg/L.

Vale ressaltar que foram adicionados 2.000 mg/L de glicose no afluyente antes da alimentação do reator. A glicose é um carboidrato de degradação mais fácil que a lactose, sendo possivelmente consumido preferencialmente. Para avaliar tal suposição, o reator foi alimentado durante aproximadamente 15 dias apenas com água e glicose (2.000 mg/L). Observa-se na Tabela 16 que durante esse período, em média foram removidos 800 mg/L de glicose, indicando que a glicose não é totalmente consumida no reator. Sendo assim, na redução da concentração de carboidratos encontrada, parte deve-se ao consumo da lactose. A Figura 28 apresenta a variação da concentração de carboidratos consumida durante a operação do reator.

A eficiência de carboidratos obtida no período em que o reator foi alimentado apenas com água e glicose foi inferior à eficiência média que o reator obteve antes desse período, conforme apresentado na Tabela 16. Após o reinício da alimentação com o efluente de laticínio, os valores de eficiência voltaram ao padrão que estava apresentando. Esse comportamento foi similar para a maioria dos parâmetros analisados, indicando não haver influência desse período no desempenho do reator.

FIGURA 24 – Variação da concentração de carboidratos no afluente e no efluente durante a operação do reator.



FONTE: Autora, 2014.

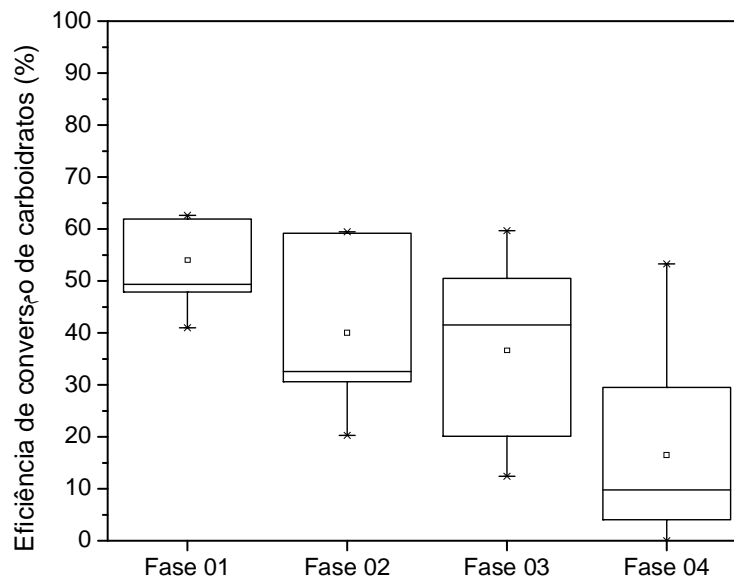
TABELA 15 – Variação da concentração de carboidratos no afluente e no efluente durante a operação do reator.

Afluente				
Fase	Média (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Desvio padrão (mg/L)
01	3.855,24	3.031,72	4.979,54	817,15
02	4.375,23	2.054,04	6.349,78	1.684,71
03	5.803,94	2.715,25	15.879,36	4.277,53
04	3.672,69	1.532,24	8.855,20	1.974,08

Efluente				
Fase	Média (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Desvio padrão (mg/L)
01	1.720,30	1.581,21	1.941,01	159,70
02	2.500,06	1.494,56	3.457,45	870,14
03	3.371,64	1.509,63	9.286,15	2.219,64
04	2.843,83	1.390,95	6.123,72	1.124,19

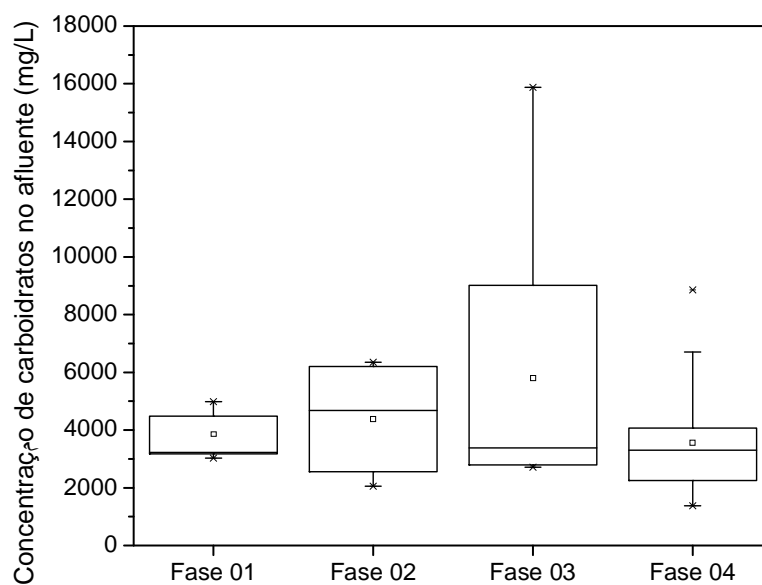
Eficiência de conversão				
Fase	Média (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)	Desvio padrão (%)
01	53,96%	41,00%	62,63%	9,11%
02	40,00%	20,27%	59,45%	15,12%
03	36,60%	12,39%	59,69%	16,21%
04	18,56%	0,27%	53,30%	15,57%

FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 25 – Diagramas de caixa para os valores de eficiência de conversão de carboidratos separados por fase de operação do reator.

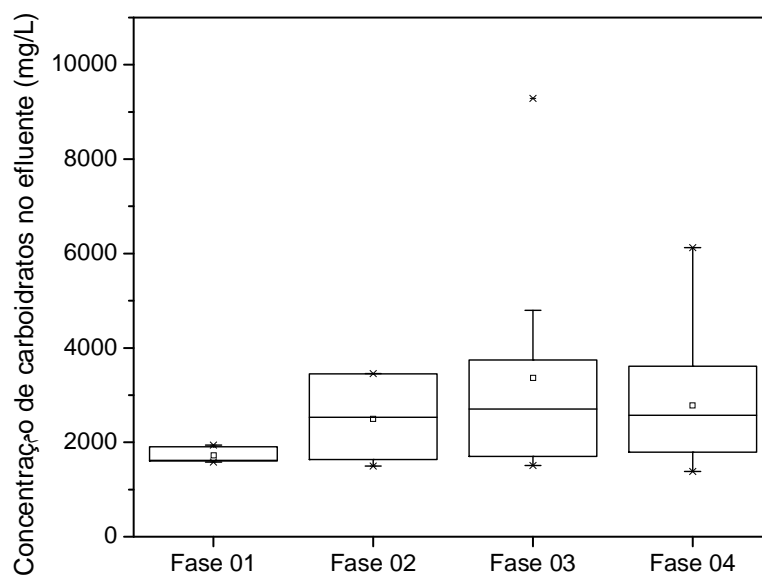
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 26 – Diagramas de caixa para os valores de concentração de carboidratos no afluente separados por fase de operação do reator.



FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 27 – Diagramas de caixa para os valores de concentração de carboidratos no efluente separados por fase de operação do reator.

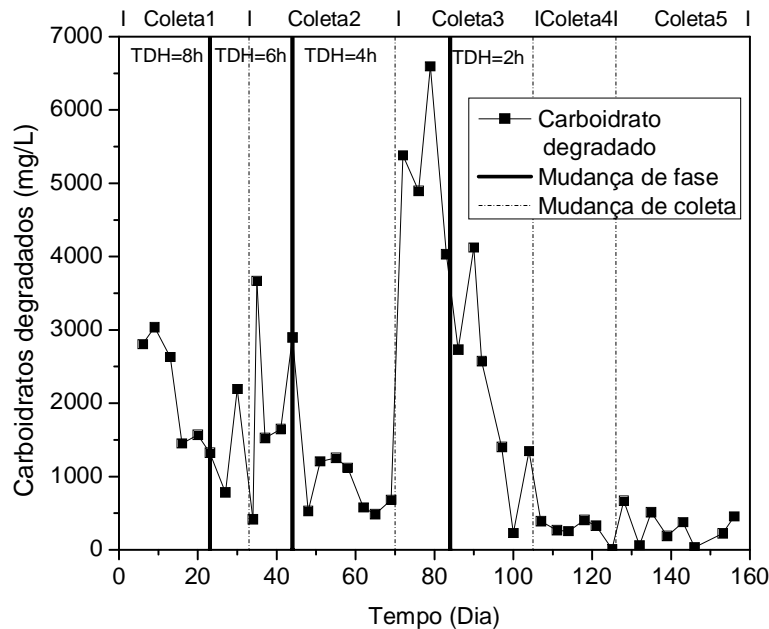


FONTE: Autora, 2014.

TABELA 16 – Degradação média de carboidratos.

Fase	Degradação média de carboidratos (mg/L)	Eficiência de conversão (%)
01	2.134,95 ± 769,07	53,96 ± 9,11%
02	1.875,16 ± 1.144,79	40,00 ± 15,12%
03	3.773,20 ± 2.407,78	36,60 ± 16,21%
H ₂ O+glicose	823,21 ± 342,29	28,11 ± 12,07%
04	828,86 ± 804,68	18,56 ± 15,57%

FIGURA 28 – Variação da concentração de carboidratos degradados durante a operação do reator.



FONTE: Autora, 2014.

5.2.2 pH

Os valores de pH afluente e efluente estão apresentados na Tabela 17. Observa-se que entre as duas primeiras fases não houve variação significativa do pH afluente. Na fase 03, um aumento foi observado nos últimos dias, após a alimentação do reator com os efluentes da coleta 03, que atingiu um pico de pH igual a 12,38.

A Figura 29 apresenta a variação temporal do pH durante a operação do reator e as Figuras 30 e 31 os diagramas de caixa separado por fase operacional do pH afluente e efluente,

respectivamente. Pode-se verificar na Figura 29, que mesmo com o aumento do pH afluente a partir do dia 70, o reator foi capaz acidificar o efluente até o final da alimentação com o efluente da coleta 03, obtendo grande maioria dos valores de pH efluente inferiores a 6,0.

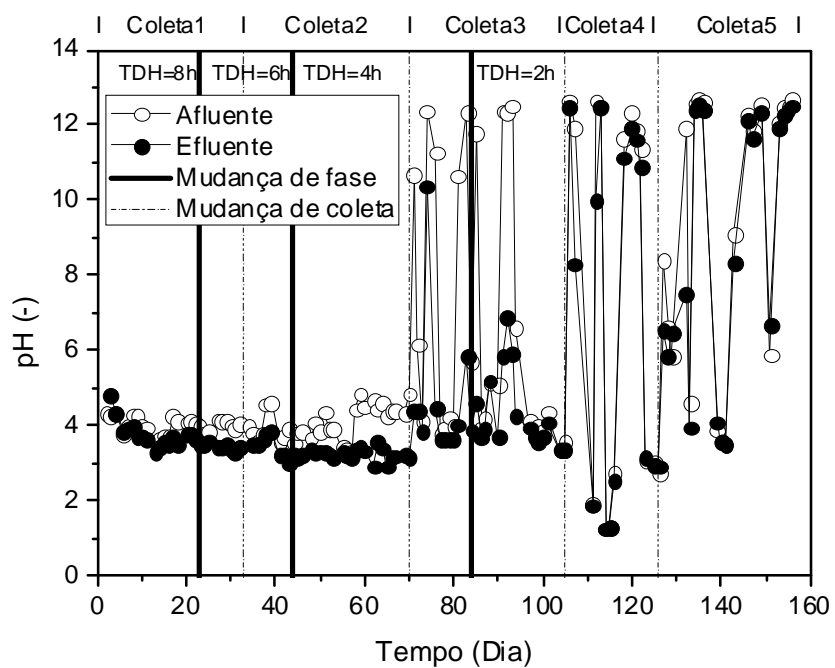
Os efluentes da coleta 04 apresentaram valores de pH bastante elevados, em relação aos demais, impossibilitando a acidificação no reator sem adição de algum produto químico. Ressalta-se que, quando utilizados os efluentes das duas últimas coletas foi adicionado a estes, antes da alimentação no reator, uma solução de ácido clorídrico (30%, 1,0-1,5 mL/L). Porém, mesmo com essa adição, o pH afluente ainda apresentou valores fora da faixa ideal para o desempenho do reator. Uma quantidade mais elevada de ácido clorídrico não foi adicionada para não comprometer a atividade dos microrganismos presentes no RALF. O difícil controle do pH do efluente da coleta 04 evidencia a grande variabilidade dos efluentes de uma mesma coleta, visto que adicionando igual quantidade (em igual concentração) de HCl ao efluente desta coleta durante a operação do reator, não foi obtida variação semelhante dos valores do pH.

TABELA 17 – Variação do pH no afluente e no efluente durante a operação do reator.

Afluente				
Fase	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
01	4,04	3,54	4,36	0,25
02	3,96	3,53	4,62	0,30
03	5,31	3,33	12,38	2,67
04	8,04	1,26	12,66	4,25
Efluente				
Fase	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
01	3,92	3,28	6,71	0,76
02	3,64	2,99	6,96	0,86
03	3,74	2,92	10,36	1,30
04	7,11	1,25	12,56	3,93

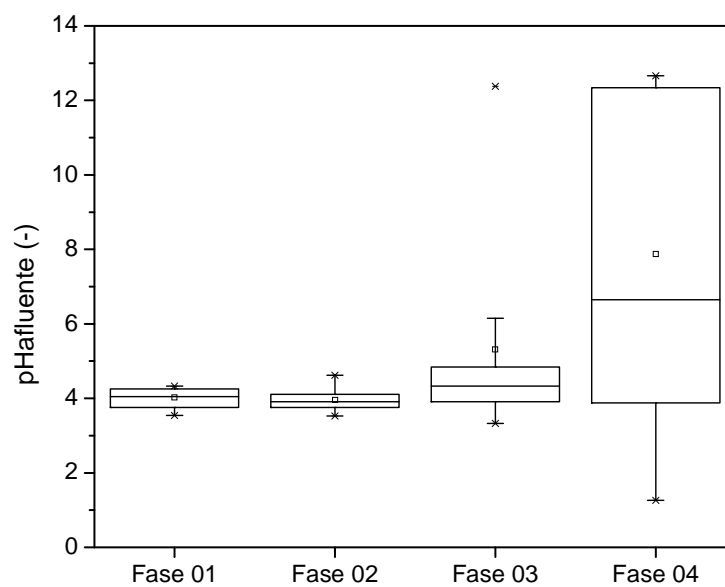
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 29 – Variação do pH no afluente e no efluente durante a operação do reator.



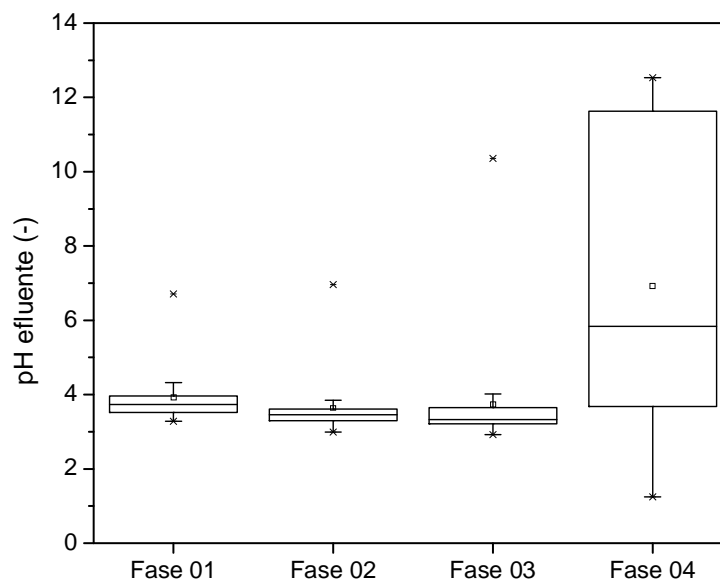
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 30 – Diagramas de caixa para os valores de pH do afluente separados por fase de operação do reator.



FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 31 – Diagramas de caixa para os valores de pH do efluente separados por fase de operação do reator.



FONTE: Autora, 2014.

5.2.3 Ácidos Voláteis

A Tabela 18 e a Figura 32 apresentam as concentrações de ácidos voláteis afluente e efluente obtidas durante a operação do reator. De modo geral, pode-se observar que nas quatro fases avaliadas, a concentração de ácidos voláteis no efluente foi maior que no afluente, evidenciando a capacidade de acidificação do reator e a formação de ácidos orgânicos decorrentes da degradação dos carboidratos presentes no substrato.

Considerando os resultados por fase, nota-se que a fase 02 apresentou a maior concentração média de ácidos voláteis no efluente, igual a 588,72 mg/L. Na fase 04, principalmente a partir da utilização dos efluentes da coleta 04, a concentração de ácidos voláteis no efluente diminuiu significativamente. Essa perda de parte da capacidade de acidificação do reator deve-se ao pH elevado e a menor concentração de carboidratos dos efluentes obtidos nas duas últimas coletas.

A variabilidade das concentrações de ácidos voláteis no afluente e no efluente está apresentada nas Figuras 33 e 34, através de diagramas de caixas.

Os resultados obtidos para os ácidos voláteis confirmam o que foi observado com os valores de pH. Quanto mais alcalino o pH, menor a concentração de ácidos voláteis no efluente. A relação entre esses dois parâmetros é apresentada na Figura 35.

TABELA 18 – Variação da concentração de ácidos voláteis afluente e efluente durante a operação do reator.

Afluente				
Fase	Média (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Desvio padrão (mg/L)
01	186,58	47,52	370,66	123,79
02	338,98	104,54	598,75	165,23
03	121,43	4,78	370,15	97,05
04	113,24	8,44	595,85	57,84
Efluente				
Fase	Média (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Desvio padrão (mg/L)
01	470,89	199,58	779,33	194,21
02	588,72	15,84	1045,44	354,44
03	357,11	19,12	731,27	226,02
04	247,57	17,82	893,77	227,43

FORNTE: Autora, 2014.

FIGURA 32 – Variação da concentração de ácidos voláteis no afluente e no efluente durante a operação do reator.

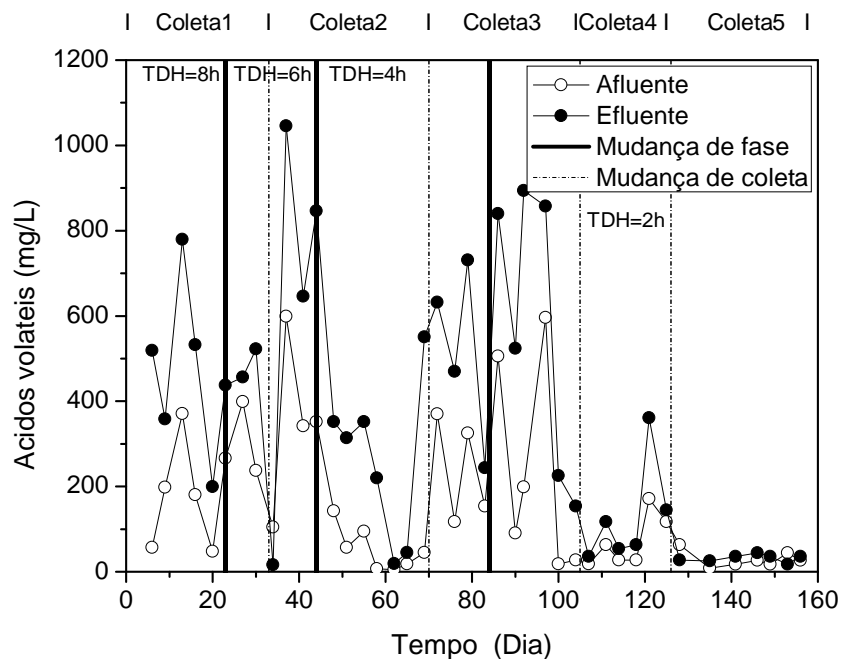
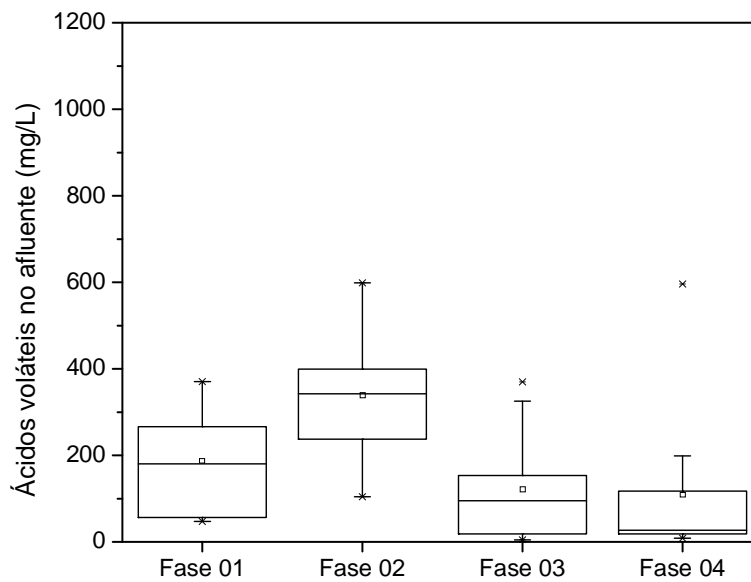
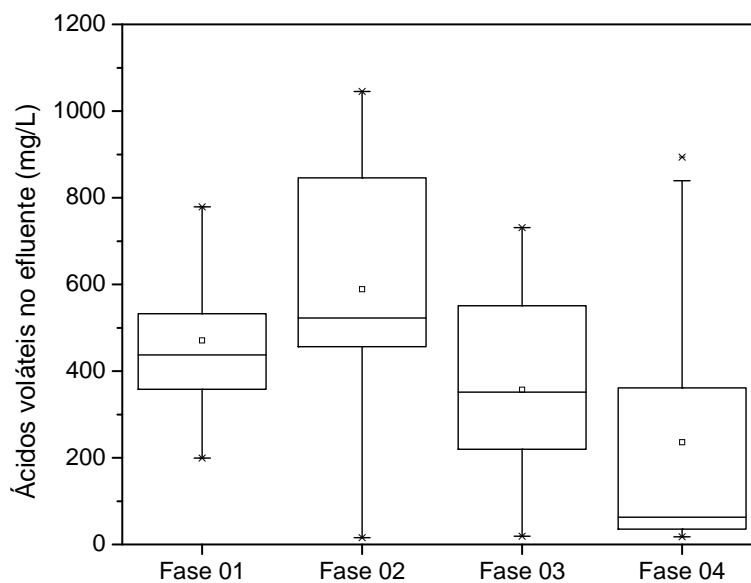


FIGURA 33 – Diagramas de caixa para os valores de ácidos voláteis afluente separados por fase de operação do reator.



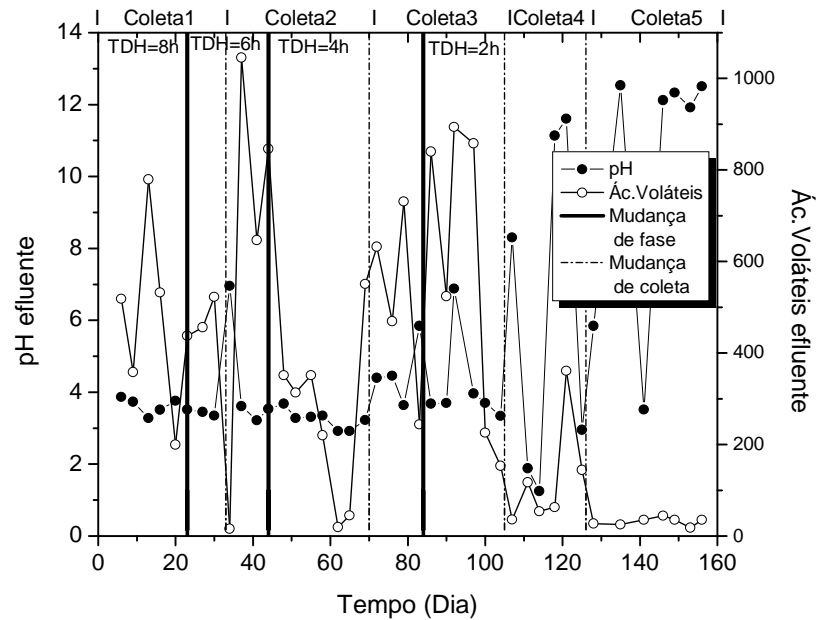
FONTE: Autora, 2014

FIGURA 34 – Diagramas de caixa para os valores de ácidos voláteis efluente separados por fase de operação do reator.



FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 35 – Comparação entre os valores de pH e ácidos voláteis no efluente.



FONTE: Autora, 2014.

5.2.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Assim como a concentração de carboidratos e o pH, a demanda química de oxigênio também apresentou variação significativa nos seus valores, estando na faixa entre 2.673,17 mg/L e 30.229,76 mg/L (ambos na Fase 04). A variação da DQO no afluente e no efluente durante a operação do reator, bem como os resultados obtidos para a eficiência de remoção de DQO, estão apresentados na Tabela 19 e na Figura 36.

Observa-se uma eficiência média de remoção de DQO bastante similar entre as fases, variando entre 32,35% (Fase 02) e 44,95% (Fase 03). Esses valores foram superiores ao que teoricamente é encontrado na acidogênese, onde 30% da DQO inicial é convertida em hidrogênio.

As Figuras 37 a 39 apresentam os diagramas de caixa obtidos para os valores de DQO afluente, DQO efluente e remoção de DQO. Verifica-se na Figura 31 que, apesar dos valores

extremos terem sido encontrados na fase 04, a maior variação de DQO afluente foi obtido na fase 03 na qual foram utilizados os efluentes das coletas 02 e 03 para alimentar o reator, sendo nesta última coleta encontrados os valores elevados de DQO.

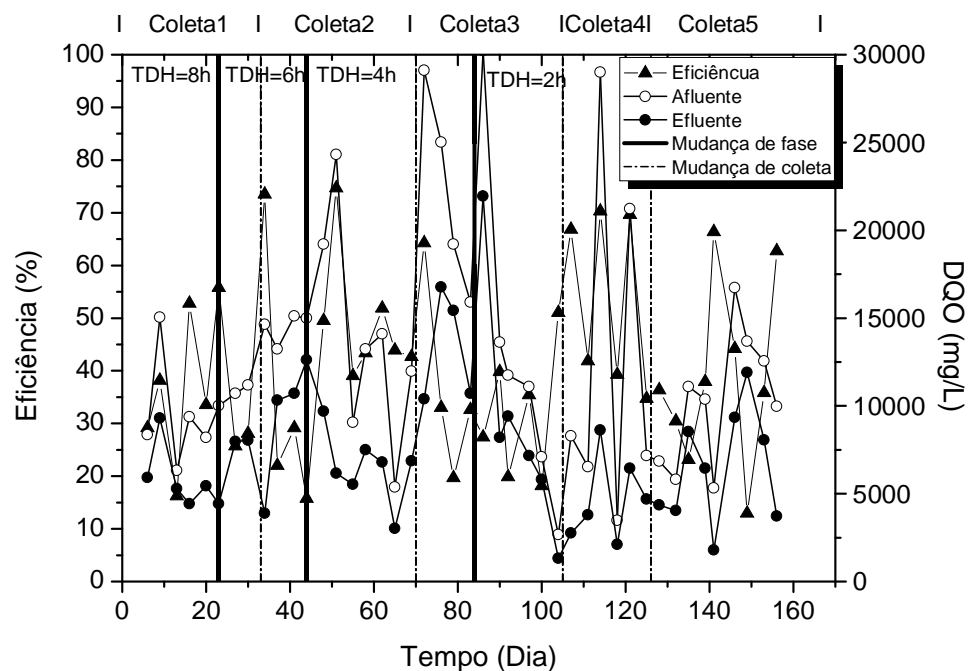
Ao observar a Figura 39, percebe-se que a fase 02 apresentou a menor variabilidade na conversão de DQO, sendo mais estável que a demais com relação a esse parâmetro. A média de remoção de DQO dessa fase foi fortemente influenciada por um “outlier” (~80%). Excluindo esse valor a eficiência média de remoção de DQO para esta fase reduz para 24,12%.

TABELA 19 – Variação da demanda química de oxigênio (DQO) no afluente e no efluente e da eficiência de remoção de DQO durante a operação do reator.

Afluente				
Fase	Média (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Desvio padrão(mg/L)
01	9.548,80	6.313,92	15.036,30	2.968,38
02	13.312,13	10.714,40	15.114,88	1.954,36
03	16.950,79	5.370,96	29.102,12	7.219,21
04	11.624,32	2.673,17	30.229,76	7.794,42
Efluente				
Fase	Média (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Desvio padrão(mg/L)
01	5.803,15	4.428,00	9.299,96	1.811,61
02	8.924,74	3.877,94	12.627,84	3.034,40
03	8.985,64	3.013,56	16.765,06	4.179,98
04	6.568,53	1.308,54	21.951,34	4.556,62
Eficiência				
Fase	Média (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)	Desvio padrão(%)
01	37,59%	16,18%	55,75%	14,88%
02	32,35%	15,73%	73,52%	20,74%
03	44,95%	19,64%	74,67%	15,18%
04	41,49%	18,12%	70,30%	16,35%

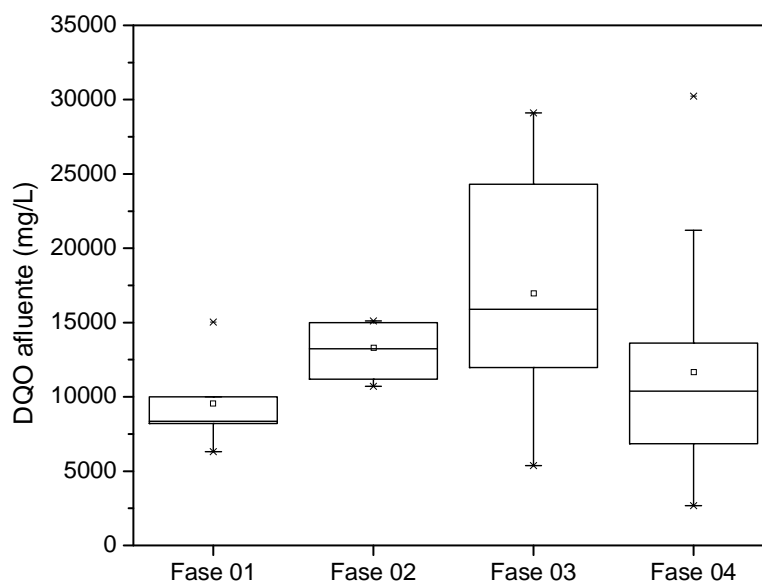
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 36 – Variação da demanda química de oxigênio (DQO) no afluente e no efluente durante a operação do reator.



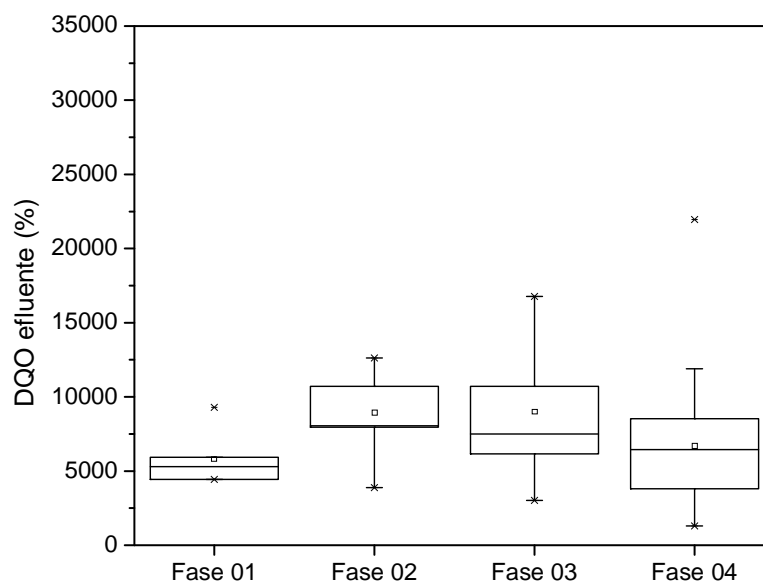
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 37 – Diagramas de caixa para os valores de DQO afluente separados por fase de operação do reator.



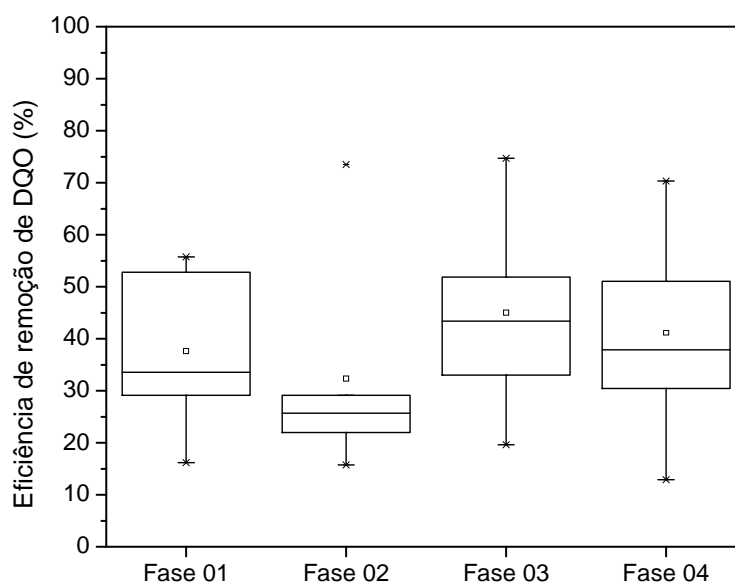
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 38 – Diagramas de caixa para os valores de DQO efluente separados por fase de operação do reator.



FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 39 – Diagramas de caixa para os valores de eficiência de conversão de DQO separados por fase de operação do reator.



FONTE: Autora, 2014.

5.2.5 Sólidos Suspensos Voláteis

A Tabela 20 apresenta as estatísticas básicas em relação à concentração de sólidos suspensos voláteis no afluente e no efluente durante a operação do reator. A variação temporal e a variabilidade desses valores estão apresentadas nas Figuras 40 a 42.

A estimativa da quantidade de biomassa desprendida das partículas do material suporte e, conseqüentemente, liberadas junto ao efluente de saída do reator foi realizada por meio desse parâmetro.

A concentração de SSV no efluente foi menor que a afluente nas duas primeiras fases de operação do reator. Nas duas fases seguintes, tais valores foram similares, evidenciando que não houve perda de biomassa do reator. Tal fato, possivelmente, decorreu da produção de polímeros pela população de microrganismos presente no reator o que garantiu maior aderência da biomassa ao material suporte.

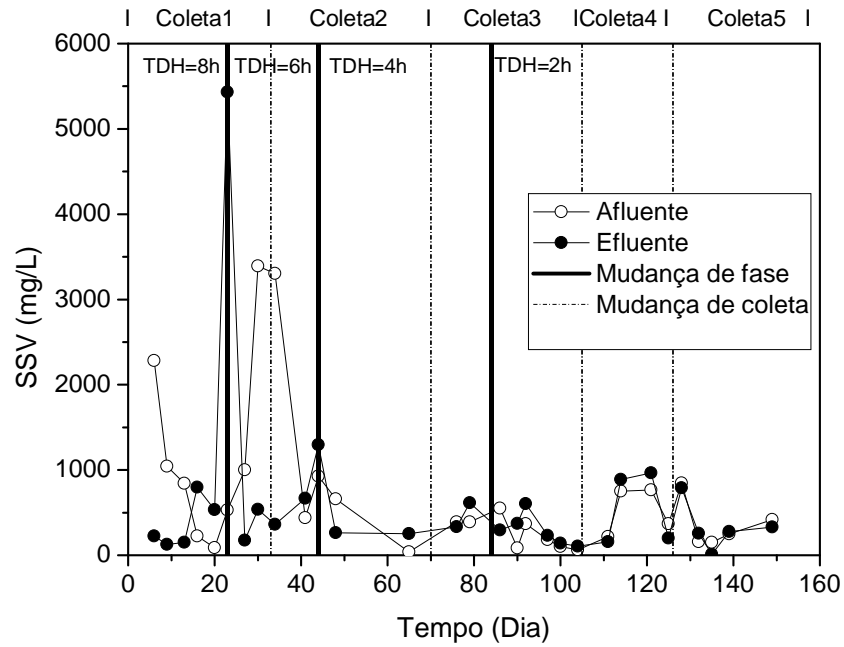
Na última fase operacional, o efluente apresentou uma concentração média de sólidos suspensos voláteis superior à do afluente, indicando uma ligeira perda de sólidos no reator, motivada possivelmente pelos valores de pH elevados e pelo baixo tempo de detenção hidráulica.

TABELA 20 – Variação da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) no afluente e no efluente durante a operação do reator.

Afluente				
Fase	Média (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Desvio padrão (mg/L)
01	1.064,83	88,00	2.283,33	910,70
02	1.812,80	440,00	3.392,00	1.418,27
03	328,40	38,00	660,00	238,75
04	262,44	62,00	846,00	246,61
Efluente				
Fase	Média (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Desvio padrão (mg/L)
01	259,32	128,00	534,00	187,80
02	607,47	176,00	1.296,00	426,73
03	305,60	66,00	614,00	198,63
04	293,11	10,00	790,00	254,14

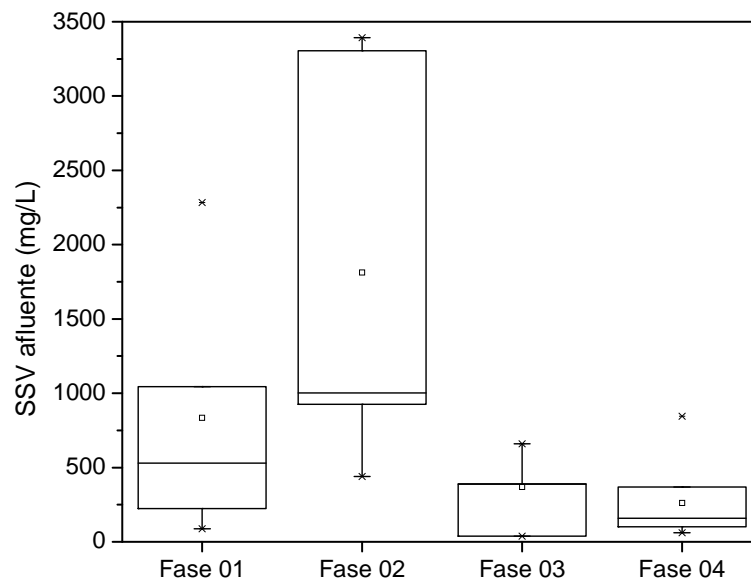
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 40 – Variação da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) no afluente e no efluente durante as fases de adaptação do reator.



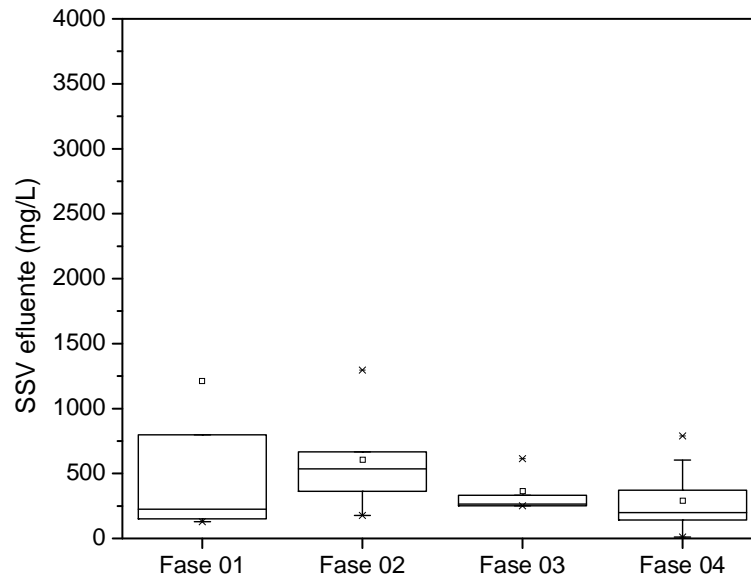
FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 41 – Diagramas de caixa para os valores de sólidos suspensos voláteis (SSV) no afluente separados por fase de operação do reator.



FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 42 – Diagramas de caixa para os valores de sólidos suspensos voláteis (SSV) no efluente separados por fase de operação do reator.



OBS.: Um *outlier* foi encontrado para a fase 01 (~5500 mg/L). Este não está representado para permitir melhor visualização do gráfico.

FONTE: Autora, 2014.

5.2.6 Produção Volumétrica de Hidrogênio

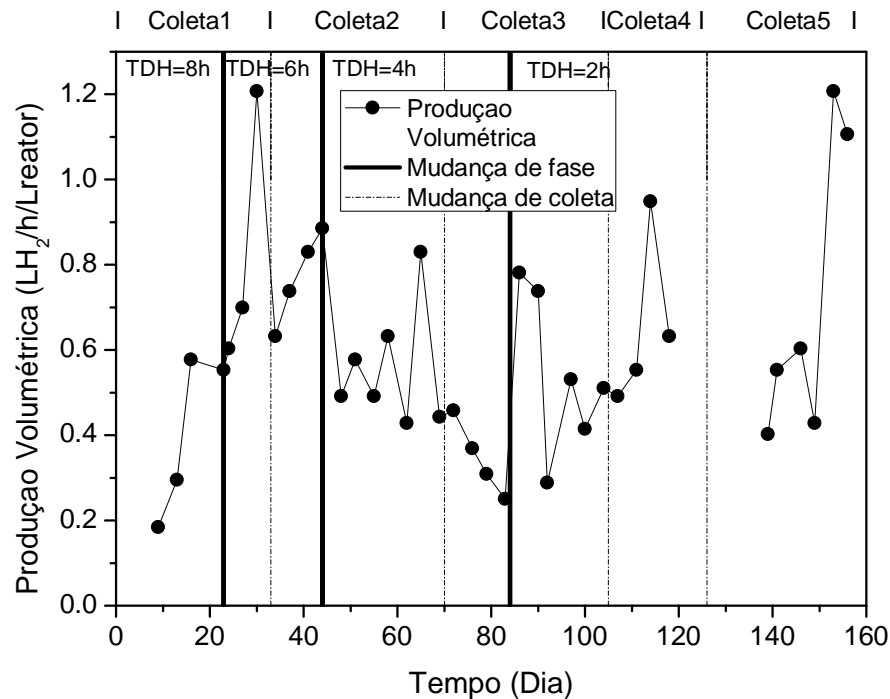
A variação da produção volumétrica de H_2 entre as fases avaliadas está apresentada na Tabela 21 e na Figura 43. A maior produção volumétrica média de hidrogênio foi encontrada na Fase 02, sendo igual a $0,80 \text{ LH}_2/\text{h/L}_{\text{reator}}$. Os valores mínimo e máximo para esse parâmetro foram iguais a $0,18 \text{ LH}_2/\text{h/L}_{\text{reator}}$ (Fase 01) e $1,21 \text{ LH}_2/\text{h/L}_{\text{reator}}$ (Fases 02 e 04), respectivamente.

TABELA 21 – Variação da produção volumétrica de hidrogênio no afluente e no efluente durante a operação do reator.

Fase	Média ($\text{LH}_2/\text{h/L}_{\text{reator}}$)	Mínimo ($\text{LH}_2/\text{h/L}_{\text{reator}}$)	Máximo ($\text{LH}_2/\text{h/L}_{\text{reator}}$)	Desvio padrão($\text{LH}_2/\text{h/L}_{\text{reator}}$)
01	0,40	0,18	0,58	0,19
02	0,80	0,60	1,21	0,21
03	0,48	0,25	0,83	0,16
04	0,61	0,29	1,21	0,24

FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 43 – Variação da produção volumétrica de hidrogênio no afluente e no efluente durante a operação do reator.



FONTE: Autora, 2014.

5.2.7 Composição do biogás

As Figuras 44 e 45 e a Tabela 22 apresentam os resultados obtidos na avaliação do biogás produzido durante a operação do reator. Observa-se que não houve uma relação direta entre a composição do biogás e o aumento do TDH (e conseqüentemente da TCO) aplicado.

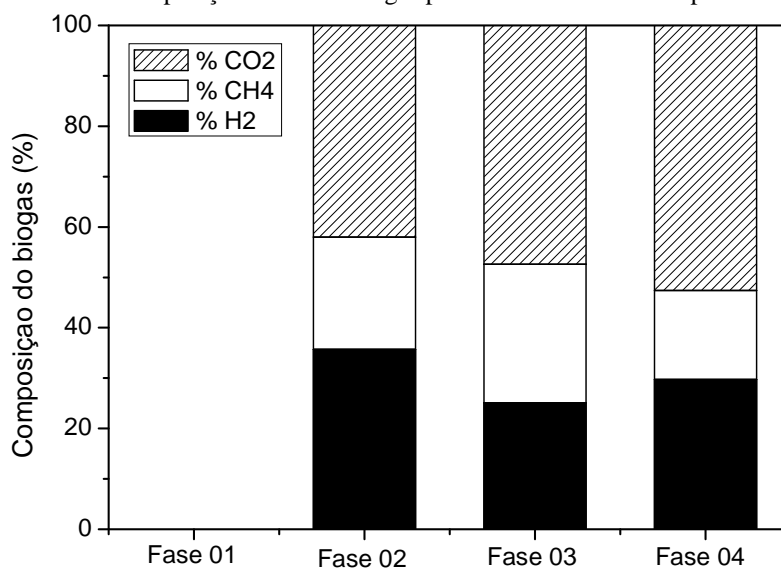
Nesta análise, verificou-se que o gás carbônico foi o principal gás produzido pelo reator, atingindo uma média maior que 50% na Fase 04.

Dentre as quatro fases avaliadas, a Fase 02 foi a que apresentou o maior percentual médio de hidrogênio no biogás produzido, igual a 35,72%. A variação do percentual de hidrogênio no biogás durante a operação do reator ficou entre 4,04% e 100,00%, ambos na Fase 04, mostrando que a produção de hidrogênio nesta fase não apresentou estabilidade. As Fases 02 e 03 apresentaram as maiores estabilidades do conteúdo de hidrogênio no biogás, o que pode ser verificado através seus valores de desvio padrão, iguais a 9,43% e 8,81%, respectivamente.

Metano foi produzido em todas as fases operacionais. É importante observar que, a fase que apresentou o menor percentual de metano foi a que apresentou o maior valor de pH.

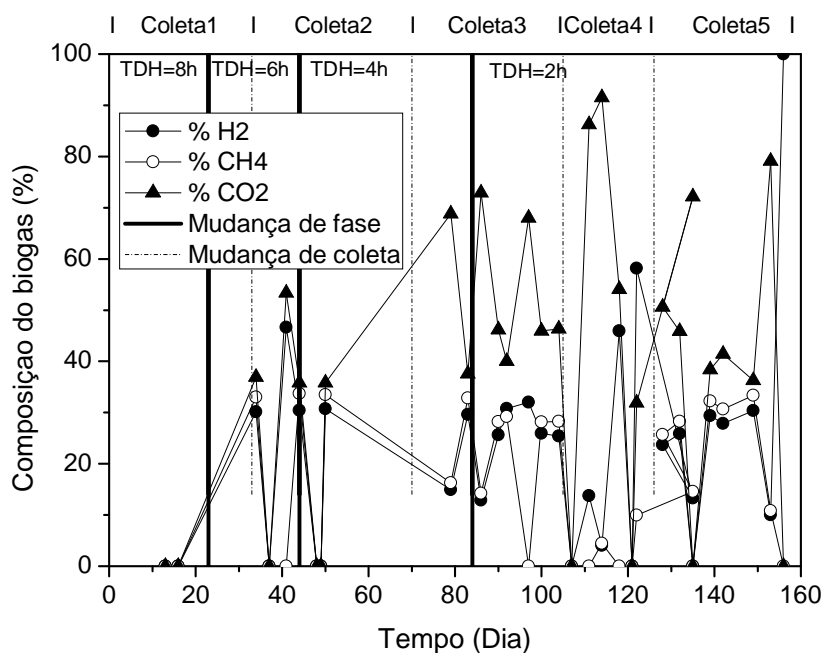
Vale destacar que devido a problemas operacionais na Fase 01, apenas 01 medição de cromatografia gasosa foi realizada não apresentando resultados confiáveis para avaliação.

FIGURA 44 – Composição média do biogás produzido em cada fase operacional do reator.



FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 45 – Variação da composição do biogás produzido durante a operação do reator.



FONTE: Autora, 2014.

TABELA 22 – Composição do biogás produzido durante a operação do reator.

Hidrogênio (H₂)				
Fase	Média (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)	Desvio padrão (%)
01 ¹	-	-	-	-
02	35,72%	30,11%	46,61%	9,43%
03	25,08%	14,92%	30,70%	8,81%
04	29,72%	4,04%	100,00%	21,67%
Metano (CH₄)				
Fase	Média (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)	Desvio padrão (%)
01 ¹	-	-	-	-
02	22,24%	0,00%	33,73%	19,26%
03	27,53%	16,27%	33,47%	9,76%
04	17,67%	0,00%	33,37%	12,88%
Dióxido de carbono (CO₂)				
Fase	Média (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)	Desvio padrão (%)
01 ¹	-	-	-	-
02	42,04%	35,82%	53,39%	9,84%
03	47,39%	35,83%	68,81%	18,56%
04	52,61%	0,00%	91,52%	22,37%

OBSERVAÇÃO: ¹Na fase 01 houve apenas 01 medição da cromatografia gasosa.

FONTE: Autora, 2014.

5.2.8 Análise dos Metabólitos Produzidos

A Figura 46 apresenta os metabólitos produzidos durante a operação do reator. Foi observada a presença de ácido acético, ácido butírico, ácido propiônico, ácido capróico e etanol sendo o primeiro encontrado em maiores concentrações em todas as fases operacionais as quais o reator foi submetido, conforme observado nas Tabelas 23 e 24.

Os ácidos acético e butírico, considerados indicadores da produção de hidrogênio, apresentaram suas maiores concentrações nas fases operacionais 02 e 01, respectivamente. Já o ácido propiônico, que inibe a produção de hidrogênio por consumir H₂ em sua rota fermentativa, apresentou maior contribuição percentual na Fase 04, atingindo aproximadamente 10% dos metabólitos produzidos.

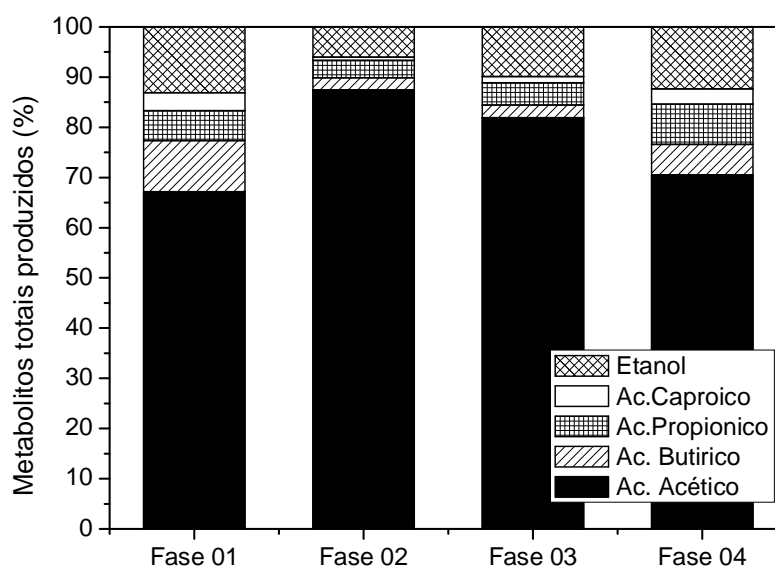
O percentual de etanol produzido nas fases avaliadas variou entre 6,01% (Fase 02) e 13,09% (Fase 01). Segundo a reação de formação de etanol a partir da glicose, a produção de etanol não apresenta influência direta na produção de H₂. Porém, o consumo da glicose para formação de etanol pode acarretar na redução dos rendimentos de produção de H₂ devido a

competição pelos elétrons positivos presentes (REIS, 2010). Zhu *et al* (2009) apresentaram em seu trabalho uma possível rota de produção de hidrogênio na qual hidrogênio e etanol são produzidos simultaneamente.

Não foi observada uma relação direta entre o percentual de etanol e o rendimento de H₂ no presente trabalho, visto que o maior e o menor percentual de etanol foram encontrados nas fases que apresentaram os maiores rendimento de H₂.

Vale destacar que, a fermentação de efluentes de laticínios pode gerar outros metabólitos que não foram avaliados no presente trabalho, incluindo ácido láctico, lactato, formiato e propanol (PERNA *et al.*, 2013; ROSALES-COLUNGA *et al.*, 2012; VENETSANEAS *et al.*, 2009; CALLI *et al.*, 2008; COLLET *et al.*, 2004).

FIGURA 46 –Metabólitos totais produzidos em cada fase operacional do reator.



OBSERVAÇÃO: Proporção entre a soma dos metabólitos totais produzidos em relação a concentração molar.

FONTE: Autora, 2014.

TABELA 23 – Concentração molar dos metabólitos produzidos durante a operação do reator.

Concentração (mM)	Ácido Acético	Ácido Butírico	Ácido Propiônico	Ácido Capróico	Etanol
Fase 01	4,38	0,82	0,40	0,28	0,84
Fase 02	12,31	0,34	0,49	0,09	0,84
Fase 03	7,30	0,22	0,40	0,10	0,84
Fase 04	4,05	0,33	0,44	0,17	0,67

FONTE: Autora, 2014.

TABELA 24 – Concentração dos metabólitos produzidos durante a operação do reator.

Concentração (mg/L)	Ácido Acético	Ácido Butírico	Ácido Propiônico	Ácido Capróico	Etanol
Fase 01	263,06	72,48	29,42	32,17	38,67
Fase 02	739,10	29,74	36,59	10,56	38,69
Fase 03	438,35	19,27	29,38	11,58	38,68
Fase 04	243,08	28,74	32,36	19,97	30,95

FONTE: Autora, 2014.

5.2.9 Rendimento de Hidrogênio

Os valores de rendimento obtidos durante a condução do experimento estão apresentados na Tabela 25. Segundo a literatura, os rendimentos molares máximos obtidos a partir da fermentação da lactose pelas rotas do acetato e do butirato são iguais a 8 molH₂/mol de lactose consumida e 4 molH₂/mol de lactose consumida, respectivamente (CALLI *et al.*, 2008). Já a partir da glicose, o rendimento teórico pelas rotas do ácido acético e ácido butírico são iguais a 4 mol H₂/mol de glicose consumida e 2 mol H₂/mol de glicose consumida, respectivamente (Reis, 2010).

Tanto a fermentação da lactose quanto da glicose devem ser levadas em consideração no presente trabalho, pois a primeira é o principal carboidrato relacionado aos efluentes de laticínios e a segunda foi adicionada como suplemento ao afluente do reator (2 g/L).

No presente trabalho, o valor máximo para o rendimento médio, igual a 2,56 molH₂/mol carboidrato, foi encontrado na fase que apresentou a menor taxa de carregamento orgânico (Fase 01). Este parâmetro decresceu a medida que aumentou a TCO aplicada ao reator.

TABELA 25 – Rendimento médio obtido durante a operação do reator.

Rendimento	Média (mol H₂/mol carboirato)	Mínimo (mol H₂/mol carboirato)	Máximo (mol H₂/mol carboirato)	Desvio (mol H₂/mol carboirato)
Fase 01	2,56	2,07	3,26	0,62
Fase 02	2,05	1,90	2,21	0,22
Fase 03	0,95	0,75	1,15	0,28
Fase 04	0,81	0,51	1,02	0,23

FORTE: Autora, 2014.

5.2.10 Balanço de carbono

A Tabela 26 apresenta as médias das DQOs teóricas dos metabólitos produzidos, do efluente e a diferença entre elas. Pode-se observar que a diferença entre a DQO efluente medida e a DQO teórica variou entre 1.355,41 (Fase 04) e 4.987,60 (Fase 02). Tal diferença deve-se provavelmente, aos demais metabólitos produzidos durante a fermentação do efluente utilizado como substrato que não foram medidos do presente trabalho, dentre eles o ácido láctico e o propanol.

Além de a literatura indicar a formação de outros metabólitos, os cromatogramas obtidos nas análises realizadas para o presente trabalho apresentaram picos em tempos diferentes dos indicados para os ácidos acético, butírico e propiônico e para o etanol. Os métodos utilizados podem detectar outros compostos incluindo os ácidos isobutírico, isovalérico e valérico (método de extração por éter e por *headspace*) e acetona, metanol, isobutanol e n-butanol (método por *headspace*) (ADORNO *et al.*, 2014).

TABELA 26 – Médias das DQOs teóricas dos metabólitos e do efluente do RALF.

DQO teórica	Fase 01	Fase 02	Fase 03	Fase 04
DQO t Ácido. Acético (mg/L)	280,42	787,88	467,28	259,12
DQO t Ácido. Butírico (mg/L)	131,78	54,07	35,04	52,25
DQO t Ácido. Propiônico (mg/L)	44,53	55,38	0,60	48,98
DQO t Etanol (mg/L)	81,17	81,22	81,18	64,97
DQO t Ácido. Capríco (mg/L)	71,00	23,30	25,56	44,07
DQO t Carboidrato (mg/L)	1807,71	2784,40	1976,9	2436,73
DQO t Biomassa (mg/L)	893,77	565,40	231,00	448,56
DQO t Total (mg/L)	3310,38	4351,65	2817,56	3354,68
DQOefl (mg/L)	4.768,51	9.339,25	6.471,08	4.712,09
DQOefl – DQO t Total(mg/L)	1.458,13	4.987,60	3.653,52	1.357,41

OBSERVAÇÕES: DQO t – Demanda química de oxigênio teórica; DQO efl - Demanda química de oxigênio do efluente.

FONTE: Autora, 2014.

5.3 Considerações gerais

A Tabela 27 apresenta um resumo dos principais parâmetros monitorados durante a operação do reator.

Observa-se que as fases de adaptação do reator (Fases 01, 02 e 03) apresentaram os valores de pH médio mais favoráveis para a produção de hidrogênio, em decorrência da característica do resíduo coletado. A variação do pH foi inversamente proporcional ao rendimento de hidrogênio, ou seja, quanto maior o valor do pH menor o rendimento obtido. Isso pode ser verificado na Tabela 27, onde o maior valor de pH ($8,04 \pm 4,25$) e o menor valor do rendimento ($0,81 \pm 0,23$ mol H₂/mol carboidrato) foram obtidos na mesma fase operacional (Fase 04).

A avaliação do pH é essencial para produção fermentativa de hidrogênio, pois esse parâmetro afeta diretamente a atividade da hidrogenase (KOTHARI *et al.*, 2012). Segundo Sá *et al.* (2014), o pH ótimo para a produção de hidrogênio encontra-se na faixa de 5 a 7, sendo o pH em torno de 5,5 relacionado aos melhores rendimentos de hidrogênio. Fang e Liu (2002) obtiveram em seu trabalho, utilizando sacarose como substrato de um reator contínuo, o rendimento ótimo de hidrogênio em pH igual a 5,5. Abaixo desse valor de pH, não foi detectado metano no biogás, devido a supressão da atividade metanogênica sob condições ácidas.

O pH está relacionado com três fatores importantes: desempenho da produção de H₂, crescimento de microrganismos metanogênicos e mudança da rota para solventogênese. Os microrganismos metanogênicos são capazes de crescer em uma faixa de pH relativamente estreita, entre 6,0 e 8,0, sendo o controle desse parâmetro essencial para evitar a formação de metano por meio do consumo de H₂. (VALDEZ-VAZQUEZ e POGGI-VARALDO, 2009). Ainda segundo Valdez-Vazquez e Poggi-Varaldo. (2009), em relação à solventogênese, ácidos orgânicos gerados durante a fermentação causam redução no pH, que chegando aproximadamente a 4,5 pode induzir a mudança para a solventogênese, ocasionando um decréscimo na produção de hidrogênio a depender do solvente produzido. Caso este solvente seja o etanol, tal decréscimo pode não ser observado, pois há uma rota fermentativa em que etanol e hidrogênio são produzidos simultaneamente, (Zhu *et al.*, 2009).

Outro importante parâmetro na avaliação do desempenho do reator é a DQO. A maior remoção média de DQO foi obtida na Fase 03, igual a 44,95±15,18%. Tal remoção é superior àquela indicada na literatura para a acidogênese (~30%), sendo um indicativo de que a metanogênese não foi suficientemente inibida nesta fase de operação do reator. Outro indicativo de atividades metanogênicas nesta fase é o elevado percentual de metano no biogás, igual a 27,53±9,76%, sendo o maior entre as fases avaliadas.

A conversão média de carboidratos foi indiretamente proporcional à taxa de carregamento orgânico aplicada ao reator, indicando que uma sobrecarga de matéria orgânica é prejudicial ao desempenho do reator no que diz respeito à conversão de carboidratos. Efeito contrário foi observado em relação ao rendimento de hidrogênio. Na Fase 01, que apresentou a menor TCO, foi encontrado o maior rendimento, igual a 2,56±0,62 mol H₂/mol carboidrato. Comportamento oposto foi observado no trabalho de Perna *et al.* (2013), no qual o aumento da TCO afetou positivamente tanto a produção de hidrogênio quanto o rendimento, atingindo os valores máximos, iguais a 0,042±0,008 LH₂/h/L e 0,668±0,002 molH₂/mol lactose, respectivamente, na fase operacional em que o reator esteve submetido à maior TCO aplicada (37±1 kgDQO/m³/d).

Não se pode afirmar que a TCO foi o único parâmetro a interferir na produção de hidrogênio, visto que diversas características do efluente apresentaram variação entre as fases de operação do reator, com destaque para o pH pois, como já discutido anteriormente, tem grande

influência na produção de hidrogênio. Pode-se observar na Figura 47, que nas 03 primeiras fases de operação, o pH não apresentou significativa variação nos seus valores, sendo a TCO o principal parâmetro responsável pela variabilidade na produção de hidrogênio. Já a última fase, na qual o reator foi alimentado com os efluentes da 3^a, 4^a e 5^a coletas, os valores de pH apresentaram uma ampla variação, tendo esse parâmetro influenciado significativamente no desempenho do reator.

Dois dos três parâmetros mais importantes para a avaliação do desempenho do reator em relação à produção de hidrogênio obtiveram seus melhores resultados na Fase 02. Esta fase apresentou a maior produção volumétrica média de hidrogênio ($0,80 \pm 0,21 \text{ LH}_2/\text{h/L}_{\text{reator}}$) e o mais elevado conteúdo de hidrogênio no biogás ($35,72 \pm 9,43\%$). Além disso, corroborando com a constatação anterior, esta fase também apresentou o maior percentual de ácido acético entre as fases analisadas ($87,42 \pm 1,03\%$). A produção volumétrica obtida nesta fase mostra-se superior às encontradas na literatura em relação a efluentes contendo algum composto relacionado a laticínios (soro de queijo, efluente geral e lactose). Rosales-Colunga *et al.* (2012), por exemplo, utilizaram lactose como substrato de um reator em batelada para produção de hidrogênio e obtiveram uma produção volumétrica igual a $0,015 \text{ LH}_2/\text{h/L}$. Venetsaneas *et al.* (2012) avaliaram a produção de hidrogênio um reator CSTR alimentado com soro de queijo. Neste trabalho, os autores obtiveram a produção máxima de hidrogênio igual a $0,121 \pm 0,015 \text{ LH}_2/\text{h/L}$ quando houve controle da alcalinidade durante o experimento. Perna *et al* (2013) também utilizaram soro de queijo como substrato para produção de H_2 , porém utilizaram um reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito fixo para tal produção. Estes autores obtiveram a produção máxima, igual a $0,042 \text{ LH}_2/\text{h/L}$ na fase em que o reator foi submetido à maior taxa de carregamento orgânico ($37 \pm 1 \text{ kgDQO}/\text{m}^3/\text{d}$).

O rendimento máximo de hidrogênio foi obtido na Fase 01 ($2,56 \pm 0,62 \text{ mol H}_2/\text{mol}$ carboidrato). Esta fase também apresentou a maior conversão média de carboidratos ($53,96 \pm 9,11\%$) e o maior percentual de ácido butírico ($10,23 \pm 11,45\%$) dentre as fases avaliadas durante a operação do reator. Os valores de rendimento encontrados na literatura apresentaram uma ampla faixa de variação. O trabalho de Ferchichi *et al.*(2005), por exemplo, obteve um rendimento de H_2 de $2,7 \text{ molH}_2/\text{mol}$ lactose ($7,89 \text{ mmolH}_2/\text{g}$ lactose) em um reator em batelada que utilizou como substrato soro de queijo. Já Perna *et al* (2013) que também utilizaram soro de

queijo para produção de H_2 obtiveram um rendimento máximo igual a $0,668 \pm 0,002$ mol H_2 /mol lactose. Davila-Vazquez *et al.* (2008) avaliaram tanto a lactose quanto o soro de queijo como substrato para produção de hidrogênio em reatores em batelada e, obtiveram neste trabalho rendimentos iguais a $3,6 \pm 0,03$ mol H_2 /mol de substrato e $3,1 \pm 0,04$ mol H_2 /mol de substrato, respectivamente.

Diante do exposto, observa-se que a Fase 02 apresentou as condições operacionais mais favoráveis à produção de hidrogênio. Apesar do rendimento médio obtido na Fase 01 ter sido superior, os valores desse parâmetro apresentaram-se mais estáveis na Fase 02, o que pode ser verificado por meio do menor valor de desvio padrão obtido.

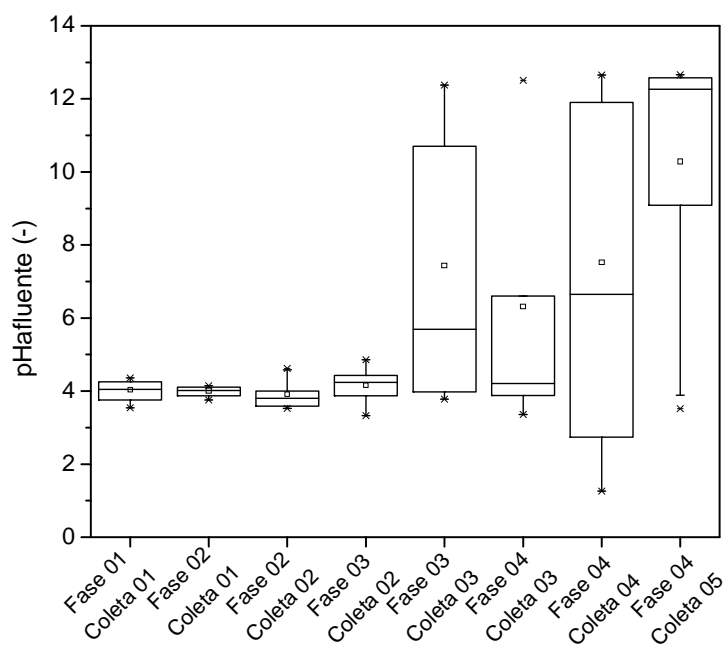
TABELA 27 – Resumo dos principais parâmetros operacionais avaliados durante monitoramento do reator em cada fase operacional.

Parâmetro	Fase 01	Fase 02	Fase 03	Fase 04
TCO aplicada (kgDQO/m ³ /d)	28,65±8,91	53,25±7,81	95,76±29,10	139,72±95,54
pH afluente médio	4,04±0,25	3,96±0,30	5,31±2,67	8,04±4,25
pH efluente médio	3,92±0,76	3,64±0,86	3,74±1,30	7,11±3,93
Remoção média de DQO (%)	37,59±14,88	32,35±20,74	44,95±15,18	41,49±16,35
Percentual médio de H_2 no biogás (%)	-	35,72±9,43	25,08±8,81	29,72±21,67
Percentual médio de CH_4 no biogás (%)	-	22,24±19,26	27,53±9,76	17,67±12,88
Percentual médio de CO_2 no biogás (%)	-	42,04±9,84	47,39±18,56	52,61±22,37
Produção volumétrica média de H_2 (L H_2 /h/L _{reator})	0,40±0,19	0,80±0,21	0,48±0,16	0,61±0,24
Rendimento (mol H_2 /mol carboidrato)	2,56±0,62	2,05±0,22	0,95±0,28	0,81±0,23
Conversão média de carboidratos (%)	53,96±9,11	40,00±15,12	36,60±16,21	18,56±15,57
Percentual médio de H_{Ac} (%)	67,15±11,50	87,42±1,03	81,94±3,45	70,52±7,65
Percentual médio de H_{Bu} (%)	10,23±11,45	2,45±0,90	2,49±0,12	6,07±1,62
Percentual médio de H_{Pr} (%)	5,91±0,47	3,49±0,36	4,48±0,01	8,02±2,60
Percentual médio de H_{cap} (%)	3,62±2,80	0,64±0,19	1,19±0,44	3,01±1,93
Percentual médio de ETOH (%)	13,09±3,20	6,01±0,68	9,91±2,90	12,38±8,36

OBSERVAÇÕES: H_{Ac} – ácido acético; H_{Bu} – ácido butírico; H_{Pr} – ácido propiônico ; H_{cap} – ácido capríco; ETOH – etanol.

FONTE: Autora, 2014.

FIGURA 47 –Diagramas de caixas obtidos para os valores de pH afluente separados por fase e por coleta.



FONTE: Autora, 2014.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- O efluente da indústria em questão apresentou grande variabilidade nas suas características, tanto entre coletas quanto entre os efluentes obtidos em uma mesma coleta, o que influenciou significativamente a operação do reator, indicando a necessidade de equalização do efluente antes da alimentação do reator.
- O estudo demonstrou a capacidade de geração de hidrogênio utilizando efluentes de laticínios em um reator anaeróbio de leito fluidificado, alcançando uma produção de hidrogênio de $0,80 \text{ LH}_2/\text{h}/\text{L}_{\text{reator}}$ (Fase 02 e TDH = 6 h).
- O aumento da taxa de carregamento orgânico (TCO) foi prejudicial ao desempenho do reator. Os menores valores obtidos para a eficiência de conversão de carboidratos e para a concentração de ácidos voláteis no efluente do RALF foram encontrados na fase que apresentou a menor TCO (Fase 04).
- As Fases 01 e 02 (menores TCOs) apresentaram os melhores resultados em relação à produção de hidrogênio.
- A Fase 02 apresentou a maior produção volumétrica média de hidrogênio, o mais elevado percentual de hidrogênio no biogás e o maior percentual de ácido acético entre as fases avaliadas. Enquanto que a Fase 01 apresentou o rendimento máximo de hidrogênio, a maior conversão média de carboidratos e o maior percentual de ácido butírico.
- O ácido acético foi o principal metabólito produzido em todas as fases operacionais do reator, com percentual variando entre 65% e 90%.
- Entre as condições avaliadas, a Fase 02 apresentou as condições operacionais mais favoráveis à produção de hidrogênio. Apesar do rendimento médio obtido na Fase 01 ter sido superior, os valores desse parâmetro apresentaram-se mais estáveis na Fase 02, o que pode ser verificado por meio do menor valor de desvio padrão obtido.
- Não se pode afirmar que a redução da eficiência do reator se deu exclusivamente devido ao aumento da TCO, pois a grande variabilidade das características dos efluentes entre as amostras coletadas aumentou o número de interferentes no desempenho do reator, com destaque para o pH que apresentou variação significativa em seus valores, principalmente no período de avaliação da estabilidade do reator (Fase 04).

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para uma melhor avaliação da influência da taxa de carregamento orgânico na produção de hidrogênio, seria interessante obter efluentes com menor variabilidade das características entre as coletas realizadas. Essa menor variabilidade pode ser possivelmente obtida através de um controle operacional do processo produtivo e/ou de uma maior capacidade de armazenamento e homogeneização dos efluentes coletados.

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.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA): AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA): WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19th ed. Washington, 1998.
- AMINI, M.; YOUNESI, H.; LORESTANI, A.A.Z.; NAJAFPOUR, G. Determination of optimum conditions for dairy wastewater treatment in UAASB reactor for removal of nutrients. **Bioresource Technology**, v.145, p.71-79, 2013.
- ANDRADE, L.H.; MENDES, F.D.S.; ESPINDOLA, J.C.; AMARAL, M.C.S. Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v.126, p.21-29, 2014.
- ANDRADE, L.H. **Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nanofiltração visando o reuso**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.
- ANTONOPOULOU, G.; GAVALA, H.N.; SKIADAS, I.V.; ANGELOPOULOS, K.; LYBERATOS, G. Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of remaining biomass. **Bioresource Technology**, v.99, p.110-119, 2008.
- AQUINO, S.; CHERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Ambiental e Sanitária**, v.10, p.152-161, 2005.

BANKS, C.J.; ZOTOVA, E.A.; HEAVEN, S. Biphasic production of hydrogen and methane from waste lactose in cyclic-batch reactors. **Journal of Cleaner Production**, v.18, p.95-104, 2010.

BANU, J. R.; ANANDAN, S.; KALIAPPAN, S.; YEOM, I. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. **Solar Energy**, v.82, p.812-819, 2008.

BARROS, A.R. **Produção de hidrogênio e etanol em reator anaeróbio de leito fluidizado: avaliação do desempenho de três materiais suporte em diferentes condições operacionais**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2012.

BARROS, A.R. **Influência de diferentes materiais suporte na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2009.

BONI, M.R.; SBAFFONI, S.; TUCCINARDI, L. The influence of slaughterhouse waste on fermentative H₂ production from food waste: Preliminary results. **Waste Management**, v.33, p.1362-1371, 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Projeções do Agronegócio - Brasil 2012/13 a 2022/23 – Projeções de Longo Prazo**. Brasília – DF, 2013. Disponível em:<http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/projecoes%20-%20versao%20atualizada.pdf>. Acesso em: 25 out. 2013.

BUSATO, R. **Desempenho de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente como tratamento de efluente de reator UASB: estudo de caso da ETE de Imbituva**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

CABELLO, P.E.; SCOGNAMIGLIO, F.P.; TERÁN, F.J.C. Tratamento de Vinhaça em Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado. **Engenharia Ambiental**. v.06, n.01, p.321-338, 2009.

CALLI, B.; SCHOENMAEKERS, K.; VANBROEKHOVEN, K.; DIELS, L. Dark fermentative H₂ production from xylose and lactose – Effects of on-line pH control. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.522-530, 2008.

CAMPOS, J.R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. PROSAB - Programa de Pesquisas em Saneamento Básico. ABES. Rio de Janeiro, 1999.

CASTILLO, S.; ZAPICO, A.; DOUBROVINE, N.; LAFFORGUE, C.; FONADE, C. Study of a compact bioreactor for the in-line treatment of dairy wastewaters: case of effluents produced on breeding farms. **Desalination**., v.214, p.49-61, 2007.

CAO, X.; ZHAO, Y. The influence of sodium on biohydrogen production from food waste by anaerobic fermentation. **J. Mater Cycles Waste Manag**, v.11, p.244-250, 2009.

CETESB – Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Guia Técnico de Produtos Lácteos – Série P+L**. São Paulo – SP, 2008.

CHEN, X.; SUN, Y.; XIU, Z.; LI, X.; ZHANG, D. Stoichiometric analysis of biological hydrogen production by fermentative bacteria. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.31, p.539-549, 2006.

COLLET, C.; ADLER, N.; SCHWITZGUÉBEL, J.; PÉRINGER, P. Hydrogen production by *Clostridium thermolacticum* during continuous fermentation of lactose. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.29, p.1479-1485, 2004.

COMINO, E.; RIGGIO, V.A.; ROSSO, M. Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. **Bioresouce Technology**, v.114, p.46-53, 2012.

CRUZ, A. L. M. **Degradação Anaeróbia de Efluentes de Laticínios em reatores UASB**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade de Aveiro. Aveiro, 2012.

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

DAVILA-VASQUEZ, G.; ALATRISTE-MONDRAGÓN, F.; LEÓN-RODRIGUES, A.; RAZO-FLORES, E. Fermentative hydrogen production in batch experiments using lactose, cheese whey and glucose: Influence of initial substrate concentration and pH. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.4989-4997, 2008.

DAVILA-VAZQUEZ, G.; LEÓN-RODRÍGUEZ, A.; ALATRISTE-MONDRAGÓN, F.; RAZO-FLORES, E. The buffer composition impacts the hydrogen production and the microbial community composition in non-axenic cultures. **Biomass and Bioenergy**, v.35, p.3174-3181, 2011.

DUBOIS, S.M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.L.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric Methods for determination of sugar and related substance. **Analytical Chemistry**, v.28, p.350-356. 1956.

EMBRAPA. **A Indústria de laticínios no Brasil: passado, presente futuro**. 1. ed. Juiz de Fora, MG, 2010. Disponível em: <www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/870411/1/CT102.pdf>. Acesso em: 26 out. 2013.

FANG H.H.P.; LIU, H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. **Bioresource Technology**, v.82, p.87-93, 2002.

FERCHICHI, M.; CRABBE, E.; GIL, G.; HINTZ, W.; ALMADIDY, A. Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. **Journal of Biotechnology**, v.120, p.402-409, 2005.

FERREIRA, I.C.S. **Tratamento terciário da indústria de laticínios através da adsorção de lactose em argila esmectítica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

GADHE, A.; SONAWANE, S.; VARMA, M.N. Kinetic analysis of biohydrogen production from complex dairy wastewater under optimized condition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, p.1306-1314, 2014.

GANNOUN, H.; KHELIFI, E.; BOUALLAGUI, H.; TOUHAMI, Y.; HAMDI, M. Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter. **Bioresource Technology**, v.99, p.6105-6111, 2008.

GUTIERREZ, V. R. S. **Desenvolvimento de um protótipo para produção biológica de hidrogênio a partir de resíduos agroindustriais**. Relatório de pesquisa. Universidade Federal de Alagoas, 2013.

- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da Pecuária Municipal – 2013**. Rio de Janeiro- RJ. v.41, p.1-108, 2013. Disponível em: <
ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Pecuaria/Producao_da_Pecuaria_Municipal/2013/ppm2013.pdf>.
Acesso em 25 fev. 2015
- JÚNIOR, G.N.; SANTOS, E.B. Evolução da Produção Leiteira do Brasil. **Revista Veterinária e Zootecnia**, v.20, p.216-217, 2013. Disponível em: <
<http://www.universidadedoleite.com.br/mercado-evolucao-da-producao-leiteira-do-brasil>>.
Acesso em: 05 jan. 2014.
- KOTHARI, R.; SINGH, D.P.; TYAGI, V.V.; TYAGI, S.K. Fermentative hydrogen production – An alternative clean energy source. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.2337-2346, 2012.
- KOVACIK, B.; TOPALOGLU, B. Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. **Biomass and Bioenergy**, v.34, p.1321-1329, 2010.
- KUSHWAHA, J.P.; SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies **Water Research**,v.44, p.5867-5874, 2010.
- LI, Y.F.; REN, N.Q.; CHEN, Y.; ZHENG, G.X. Ecological mechanism of fermentative hydrogen production by bacteria. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.32, p.755-760, 2007.
- LIMA, E.C. **Remoção de sulfato em efluentes de curtume usando processo biológico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.
- LUCAS *et al.* **Produção biológica de hidrogênio a partir dos resíduos do processamento da mandioca, leite e laranja**. Anais do II seminário do projeto temático – Produção de bioenergia no tratamento de águas residuárias e adequação ambiental dos efluentes e resíduos gerados, 2012.
- LUO, J.; DING, L.; QI, B.; JAFFRIN, M. Y.; WAN, Y. A two-stage ultrafiltration and nanofiltration process for recycling dairy wastewater. **Bioresource Technology**, v.102, p.7437-7442, 2011.

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

OMIL, F.; GARRIDO, J.M.; ARROJO, B.; MÉNDEZ, R. Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale. **Water Research**, v.37, p.4099-4108, 2003.

PEIXOTO, G. **Produção de Hidrogênio em Reator Anaeróbico de Leito Fixo e Fluxo Ascendente a Partir de Água Residuária de Indústria de Refrigerantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

PERNA, V.; CASTELLO, E.; WENZEL, J.; ZAMPOL, C.; LIMA, D.M.F.; BORZACCONI, L.; VARESCHE, M.B.; ZAIAT, M.; ETCHEBEHERE, C. Hydrogen production in a upflow anaerobic packed bed reactor used to treat cheese whey. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p.54-62, 2013.

QASIM, W.; MANE, A.V. Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques. **Water Resources and Industry**, v.4, p.1-12, 2013.

REIS, C.M. **Efeito da velocidade ascensional e do tempo de detenção hidráulica na produção de hidrogênio em reator anaeróbico de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2010.

ROSALES-COLUNGA, L.M.; RAZO-FLORES, E.; RODRÍGUEZ, A.D.L. Fermentation of lactose and its constituent sugars by *Escherichia coli* WDHL: Impact on hydrogen production. **Bioresource Technology**, v.111, p.180-184, 2012.

SANTOS, M.G. **Eficiência do processo *Clean in Place* (CIP) na remoção de biofilmes formados por *Listeria monocytogenes* simulando diferentes condições encontradas em laticínios**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2009.

SEBRAE. **Boletim Setorial do Agronegócio – Bovinocultura leiteira**. Recife – PE, 2010.

Disponível em: <<http://www.sebrae.com.br/setor/leite-e-derivados/Boletim%20Bovinocultura.pdf>>. Acesso em: 24 out. 2013.

SEIFERT, K.; WALIGORSKA, M. LANIECKI, M. Hydrogen generation in photobiological process from dairy wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p9624-9629, 2010.

SILVA, A.C.F.M. **Tratamento de resíduos líquidos de laticínios em reator anaeróbio compartimentado seguido de leitos cultivados**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

SILVA, D.J.P. **Resíduos na Indústria de Laticínios. Série Sistema de Gestão Ambiental**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG, 2011.

SILVA, F.K; EYNG,J. O tratamento de águas residuais de indústria de laticínios: um estudo comparativo entre os métodos de tratamento com biofiltro e com o sistema convencional de lagoas. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v.01, n.02, p.4-22, 2013.

SILVA, W.R. **Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais**. Tese (Doutorado em Química Analítica). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

TCHAMANGO, S.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E.; HADJIEV, D.; DARCHEN, A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. **Science of the Total Environment**, v.408, p.947-952, 2010.

TEIXEIRA, C.O. **Efluentes de laticínios, enquadramento legal e a representação dos técnicos e técnicos e gerentes**. Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados). Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora – MG, 2011.

TOCCHI, C.; FEDERICI, E.; FIDATI, L.; MANZI, R.; VINCIGURERRA, V.; PETRUCCIOLI, M. Aerobic treatment of dairy wastewater in an industrial three-reactor plant: Effect of aeration regime on performances and on protozoan and bacterial communities. **Water Research**, v. 46, p.3334-3344, 2012.

VALDEZ-VAZQUEZ, I.; POGGI-VARALDO, H.M. Hydrogen production by fermentative consortia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.1000-1013, 2009.

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, p.3713-3717, 2009.

VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, v.30, n.8, p.1799-1803, 2007.

VOURCH, M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. **Desalination**, v.219, p.190–202, 2008.

WANG, J.; WAN, W. Effect of Fe²⁺ concentration on fermentative hydrogen production by mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.1215-1220, 2008.

YANG, P.; ZHANG, R.; MCGARVEY, J.A.; BENEMANN, J.R. Biohydrogen production from cheese processing wastewater by anaerobic fermentation using mixed microbial communities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.32, p.4761-4771, 2007.

ZHU, H.; PARKER, W.; BASNAR, R.; PRORACKI, AL.; FALLETTA, P.; BÉLAND, M.; SETO, P. Buffer requirements for enhanced hydrogen production in acidogenic digestion of food wastes. **Bioresource Technology**, v.100, p.5097-5102, 2009.