

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GEORGIA NAYANE SILVA BELO GOIS

**Produção de hidrogênio e metano a partir da vinhaça de cana-de-açúcar em
reatores anaeróbios de leito fluidizado**

Maceió – AL

2017

GEORGIA NAYANE SILVA BELO GOIS

Produção de hidrogênio e metano a partir da vinhaça de cana-de-açúcar em reatores anaeróbios de leito fluidizado

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Karla de Souza Abud

Maceió – AL

2017

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

G616p Gois, Georgia Nayane Silva Belo.

Produção de hidrogênio e metano a partir da vinhaça de cana-de-açúcar em reatores anaeróbios de leite fluidizado / Georgia Nayane Silva Belo Gois – 2017. 90 f. : il.

Orientador: Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim.

Coorientadora: Ana Karla de Souza Abud.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 78-87.

1. Digestão anaeróbia. 2. Sistema de duas fases. 3. Acidogênese. 4. Metanogênese. 5. Vinhaça – Cana-de-açúcar. 6. Hidrogênio – Produção. 7. Metano – Produção.
I. Título.

CDU: 66.0:62-622/-623

Georgia Nayane Silva Belo Gois

Produção de hidrogênio e metano a partir da vinhaça de cana-de-açúcar em reatores anaeróbios de leito fluidizado

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 30 de março de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim (PPGEQ/UFAL – Orientador)



Prof.ª. Dr.ª. Ana Karla de Souza Abud (UFS - Coorientadora)



Prof.ª. Dr.ª. Renata Maria Rosas Garcia Almeida (PPGEQ/UFAL)



Prof.ª. Dr.ª. Allani Christine Monteiro Alves da Rocha (CESMAC – Membro Externo)



Prof.ª. Dr.ª Karina Ribeiro Salomon (CTEC/UFAL – Membro Externo)



A minha querida tia, Rosana Belo (*In memoriam*), pelo exemplo de professora que era.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram no caminhar de mais uma etapa da minha vida, em especial:

À Deus, pelo dom da vida e por me guiar nos momentos difíceis.

Aos meus amados pais, George e Zeneide, pelo amor, criação e dedicação. Por me compreender nos momentos difíceis e por sempre guardar uma palavra de conforto. Tudo o que sou hoje devo a eles.

A minha avó, Maria, por todo amor.

A meu sobrinho, Carlos Eduardo, por me ensinar a descobrir um amor incomparável.

A minha irmã Eduarda, meu tio Kéu, minhas tias Vaninha, Zilvaneide, Pretinha e meus primos Erika e Edla pela amizade, companhia e incentivo, vocês alegram minha vida.

A toda minha família, por todo amor, dedicação, paciência e, principalmente, por não deixar de acreditar em mim.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Lucena, pela atenção, orientação e disponibilidade de ajudar sempre, pelos ensinamentos e pela cobrança. Muito obrigada!

À minha coorientadora, Profa. Dra. Ana Karla, pela atenção, paciência, cobrança, ensinamentos e disponibilidade. Muito obrigada!

À Norma Cândida, que não mediu esforços para ajudar, sempre estando presente com sua experiência, ensinamentos e amizade, foi fundamental para conclusão deste trabalho.

Ao Cadu, pela amizade e por sempre me incentivar para seguir a área acadêmica e nunca desistir de mim.

Aos meus meninos, Williane, Vinicius, Pablo, Gabryel e Emanuelle, pelo companheirismo, pela ajuda nos experimentos, pela amizade, pelos ensinamentos. Vocês foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. Muito obrigada!

Ao pessoal do LSA Stephanie, Rodrigo, Nadjane por acompanhar a saga das análises.

Aos meus amigos de infância, Thaila, Gabi, Jefferson, Márcio, e do colégio, Ilana, Adriana, Tarso, Victor, Gustavo, Arthur e Jr., por todos os momentos de descontração e de apoio sempre que precisei. E, também, da graduação, Louis, João Felipe, Gabriela, Maria Clara, Izabelle, Juliana, Tiago, Paula, Bahia e Raul.

Aos meus amigos do EJC, Chaves, Kecia, Targino, Ninha, Nara, Tacia, Juh, Mila, Philippe, George, Tatá, Igor. E a os amigos da Qualitex, Geovanio, Giovanna, Rafaela, Larissa, Janile, Aline, Eduardo e Galeguinho. Por sempre ter uma palavra de apoio.

Aos amigos que fiz no mestrado, Bruno, Victor, Pedro, Ruth, Renata, Carla, Cíntia, Tiago, Taciana e Rodrigo, por todos os momentos de aflição, companheirismo e descontração. Juntos, conseguimos realizar mais essa etapa.

Aos mestres, pelos ensinamentos e dedicação.

À CAPES, pelo financiamento do projeto.

Ao pessoal dos laboratórios LSA e LTBA, pelo companheirismo e trabalho em equipe.

Por fim, a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para esta conquista e que, por distração, não foram citados, o meu obrigado.

*“Há tempo de nascer, e tempo de morrer;
tempo de plantar, e tempo de arrancar o
que se plantou.”*

Eclesiastes 3:2

RESUMO

A preocupação com as questões ambientais tem se tornado cada vez mais nítida, levando à procura por novas tecnologias limpas e sustentáveis. Devido a isto, sobressaem os estudos por fontes renováveis de energia, tendo a produção de etanol representação de destaque em fonte renovável no país. A vinhaça, principal subproduto da produção de etanol, pode ser convertida a biogás pelo processo de digestão anaeróbia. Nesse contexto, surgem estudos sobre uma promissora alternativa para aumentar a produção de fonte de energia limpa, a produção hidrogênio e de metano a partir de processos anaeróbios. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi aplicar o resíduo agroindustrial do processamento de cana-de-açúcar em reatores anaeróbios para a produção biológica de hidrogênio e metano, estudando, simultaneamente, a fases acidogênica e metanogênica. Os reatores foram operados sob aumento progressivo da carga orgânica volumétrica (COV), variando o tempo de detenção hidráulica (TDH) de operação. Para a aderência dos microrganismos, a argila expandida foi empregada como material suporte nos dois reatores. A produção de hidrogênio e metano no sistema de duas fases foi identificada, sendo obtidas maiores produção, rendimento e porcentagem no biogás de hidrogênio no TDH de 4 h, correspondendo aos valores de 0,33 L H₂/h L, 2,40 mol H₂/mol glicose e 32,85%. Para a produção, rendimento e porcentagem de metano no biogás, foram observados maiores valores no TDH de 12 h. Tais valores corresponderam, respectivamente, a 0,00708 L CH₄/h L, 0,0235 L CH₄/g DQO e 51,81%. Durante a operação dos reatores foi observada a presença, em todas as fases, dos ácidos acético (12,2 - 7,9%), butírico (31,3 - 38,2%), isobutírico (2,5 - 1,9%), propiônico (16,2 - 23%), capróico (1,3 - 1,2%) e valérico (1,7 - 1,1%), além de metanol (22 - 11,3%) e etanol (12,8 - 15,2%). Concluímos no geral que o presente trabalho teve um ganho muito interessante tanto para produção de biogás, como também um ganho ambiental, pois se trata de um tratamento de efluente industrial.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia, sistema de duas fases, acidogênese, metanogênese, vinhaça.

ABSTRACT

The concern for environmental issues has become increasingly clear, leading to the search for new clean and sustainable technologies. In this context, it appears as an alternative the production of hydrogen and methane from anaerobic processes. One of the byproducts of this renewable source is vinasse and the conversion of this material into fermentable sugars by the anaerobic digestion process is considered a promising alternative to increase production of another source of clean energy, the biogas. In this context, the objective of this study was to apply the agro-industrial residue from sugarcane processing in anaerobic reactors for the biological production of hydrogen and methane, studying, simultaneously, the acidogenic phase and methanogenic phases. The reactors were operated under progressive increase of volumetric organic load (VOC), varying the hydraulic holding time (HDT) of operation. For adherence of the microorganisms, the expanded clay was used as support material in the two reactors. The production of hydrogen and methane in the two phase system was identified, obtaining higher yield, yield and percentage in the hydrogen biogas in the TDH of 4 h, corresponding to the values of $0.33 \text{ L H}_2 (\text{h L})^{-1}$, $2.40 \text{ mol H}_2 (\text{mol glucose})^{-1}$ and 32.85%. For production, yield and percentage of methane in biogas, higher values were observed in the TDH of 12 h. These values corresponded respectively to $0.00708 \text{ L CH}_4 (\text{h L})^{-1}$, $0.0235 \text{ L CH}_4 \text{ gDQO}^{-1}$ and 51.81%. During the reactor operation, acetic (12.2 - 7.9%), butyric (31.3 - 38.2%), isobutyric (2.5 - 1.9%), propionic (16.2 - 23%), caproic (1.3 - 1.2%) and valeric (1,7 - 1,1%), in addition to methanol (22 - 11.3%) and ethanol (12.8 - 15.2%). We conclude in general that the present work had a very interesting gain for both biogas production, as well as an environmental gain, since it is an industrial effluent treatment.

Keywords: Anaerobic digestion, two phases system, acidogenesis, methanogenesis, vinasse.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Conversão de carboidrato (representado pela glicose) a acetil coenzima A.	23
Figura 2: Fluxograma simplificado do processo produtivo de etanol e de açúcar e subprodutos.....	37
Figura 3: Fluxograma das atividades desenvolvidas no experimento.	39
Figura 4: Esquema de instalação e operação do RALF1 e RALF2.	44
Figura 5: Esquema de operação de cada reator.	47
Figura 6: Variação no pH afluente e efluente no RALF ₁	52
Figura 7: Variação da concentração dos carboidratos em forma de glicose afluente e efluente, e eficiência.....	53
Figura 8: Variação da DQO afluente e efluente e eficiência de remoção da DQO do RALF ₁	54
Figura 9: Variação da COV no afluente e no efluente e eficiência de remoção no RALF ₁	55
Figura 10: Variação do pH afluente e efluente em função do tempo.	66
Figura 11: Variação de DQO no afluente e no efluente e eficiência no RALF ₂	67
Figura 12: Variação da COV no afluente e no efluente e eficiência no RALF ₂	68
Figura 13: Variação da alcalinidade no afluente e no efluente para o RALF ₂	69
Figura 14: Variação média dos AVT no afluente e no efluente do RALF ₂	70
Figura 15: Rendimento de metano e eficiência de remoção em função do tempo de operação no RALF ₂	72
Figura 16: Produção de metano em função do tempo de operação e eficiência de remoção no RALF ₂	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações da vinhaça na produção de hidrogênio e metano.	38
Tabela 2: Frequência nas análises para monitoramento dos reatores.	41
Tabela 3: Características físicas da argila expandida (cinasita).	41
Tabela 4: Dimensão, densidade e velocidade mínima de fluidificação para as partículas de argila expandida.	42
Tabela 5: TDH e vazão adotada em cada fase experimental.	45
Tabela 6: Propriedades físico-químicas da vinhaça.	50
Tabela 7: Variação do pH afluente e pH efluente em função do TDH referente ao RALF ₁	51
Tabela 8: Carboidratos totais no afluente e efluente e eficiência de conversão por fase do RALF ₁	52
Tabela 9: DQO média no afluente e efluente da vinhaça e eficiência de conversão no RALF ₁	53
Tabela 10: COV média no afluente e no efluente e eficiência de conversão no RALF ₁	55
Tabela 11: Valores médios da taxa de produção de hidrogênio (HPR), rendimento de hidrogênio (HY) e eficiência de conversão de cada fase do RALF ₁	56
Tabela 12: Percentagem de cada composição do biogás no RALF ₁	57
Tabela 13: Concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF ₁	59
Tabela 14: Porcentagem de cada metabólito produzido durante a operação do RALF ₁	59
Tabela 15: Balanço de massa em termos da DQO na etapa acidogênica (RALF ₁).	62
Tabela 16: Resumo do comportamento do RALF ₁ em cada fase de operação.	64
Tabela 17: Variação do pH afluente e pH efluente no RALF ₂	65
Tabela 18: DQO média no afluente e no efluente e eficiência de conversão no RALF ₂	66
Tabela 19: COV médias no afluente e no efluente e eficiência no RALF ₂	68
Tabela 20: Alcalinidade média no afluente e no efluente no RALF ₂	69

Tabela 21: AVT médio afluyente e efluente do RALF2.....	70
Tabela 22: Médias do rendimento e da produção de metano, eficiência de remoção e TDH no RALF2.....	71
Tabela 23: Percentagem da composição do biogás no RALF2.....	73
Tabela 24: Resumo do comportamento do RALF2 em cada fase de operação.....	74

LISTA DE ABREVIACOES E SIMBOLOS

ΔG	Variaco de Energia Livre de Gibbs	kJ/mol
APHA	American Public Health Association	
AVT	cidos Voláteis Totais	mH _{Ac} /L
COV	Carga Orgânica Volumétrica	gDQO/L d
CTE	Centro de Tecnologia	
C		
DQO	Demanda Química de Oxigênio	mg/L
EtOH	Etanol	
HAc	cido Acético	
HCp	cido Capróico	
HBu	cido Butírico	
HIsb	cido Isobutírico	
HIvl	cido Isovalérico	
HPr	cido Propinico	
HVI	cido Valérico	
HPR	Produco Volumétrica de Hidrogênio	L H ₂ /L h
HY	Rendimento de Hidrogênio mol H ₂ .mol glicose-1	mol H ₂ /mol glicose
MtOH	Metanol	
MPR	Produco Volumétrica de Metano	L CH ₄ /L h
MY	Rendimento de Metano	L CH ₄ /g DQO
pH	Potencial Hidrogeniônico	
RALF₁	Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado Acidogênico	
RALF₂	Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado Metanogênico	
SMP	Metabólitos Totais Produzidos	mM
SST	Sólidos Suspensos Totais	mg/L
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L
ST	Sólidos Totais	mg/L
TDH	Tempo de Detenco Hidráulica	h

UFAL

Universidade Federal de Alagoas

Vmf

Velocidade Mínima de Fluidificação

cm/s

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 Geral	20
2.2 Específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Digestão anaeróbia	21
3.2 Rotas metabólicas na digestão anaeróbia	22
3.3 Fatores que influenciam a digestão anaeróbia	25
3.7.1. pH.....	25
3.7.2. Tempo de detenção hidráulica (TDH).....	26
3.7.3. Carga orgânica volumétrica (COV)	26
3.7.4. Temperatura.....	27
3.7.5. Tratamento do inóculo	28
3.7.6. Substrato.....	29
3.4 Reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF)	30
3.5 Produção de metano a partir de reatores anaeróbios	31
3.6 Sistemas combinados acidogênico-metanogênico visando à produção de biogás.	33
3.7 Produção de hidrogênio utilizando resíduos agroindustriais	35
3.8 Vinhaça, um subproduto da destilação do etanol.	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Caracterização físico-química	40
4.2 Análises cromatográficas	40
4.3 Frequência das análises	41
4.4 Material suporte	41
4.5 Tratamento do inóculo	42
4.6 Reatores anaeróbios de leito fluidizado	43
Figura 4: Esquema de instalação e operação do RALF1 e RALF2.	44
4.7 Montagem e operação dos reatores	45

4.8	Cálculos dos principais parâmetros	48
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1	Caracterização físico-química da vinhaça	50
5.2	Monitoramento do reator acidogênico (RALF₁)	51
5.2.1	pH.....	51
5.2.2	Concentração de carboidratos	52
5.2.3	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	53
5.2.4	Efeito da carga orgânica volumétrica na produção de hidrogênio	54
5.2.5	Composição do biogás	57
5.2.6	Produção de metabólitos	58
5.2.7	Balanco de carbono	62
5.3	Monitoramento do reator metanogênico (RALF₂)	65
5.3.1	pH.....	65
5.3.2	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	66
5.3.3	Carga Orgânica Volumétrica (COV).....	67
5.3.4	Alcalinidade e ácidos voláteis totais	69
5.3.5	Produção e rendimento do metano no RALF ₂	71
5.3.6	Composição do biogás no RALF ₂	73
6.	CONCLUSÃO	75
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE	88

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com as questões ambientais tem se tornado cada vez mais nítida, levando à procura por novas tecnologias limpas e sustentáveis. Nesse contexto, surge como alternativa o uso de fontes energéticas renováveis. O álcool etílico, ou etanol como é conhecido, tem um grande destaque, pois atualmente é o biocombustível mais desenvolvido. Como se trata de uma fonte renovável limpa, sua utilização diminuirá os altos índices da poluição mundial.

É de grande importância o desenvolvimento de novos estudos na problemática dos resíduos industriais, o tratamento desse efluente, se torna fundamental para a manutenção do produto final no mercado e para o ganho ambiental, tendo em vista a diminuição de poluentes.

Os processos fermentativos apresentam a vantagem de poder utilizar resíduos agroindustriais como substrato, uma vez que são materiais ricos em carboidratos, o que facilita a bioconversão e os tornam atrativos sob os pontos de vista ambiental e econômico.

Na digestão anaeróbia, microrganismos acidogênicos e metanogênicos presentes no meio reacional diferem muito entre si em termos fisiológicos, necessidades nutricionais e cinética de crescimento, sendo a dificuldade em manter o equilíbrio entre esses dois grupos de microrganismos a causa principal da instabilidade em reatores anaeróbios (LULLIO et al., 2014).

A separação do processo de fermentação em duas fases possui vantagens sobre o processo convencional de etapa única. Primeiramente, essa separação permite a seleção de diversos microrganismos em cada reator, aprimorando, a retenção dos microrganismos e a estabilidade do processo. Além disso, acarreta maior remoção da demanda química de oxigênio (DQO), visto que a primeira fase (produção de hidrogênio) não reduz completamente a matéria orgânica dos substratos (remoção em torno de 20%), sendo a matéria orgânica não degradada restante removida na fase subsequente (produção de metano) (PEIXOTO et al., 2012).

O biogás é gerado basicamente pela decomposição natural do material orgânico, ou seja, através de processos biológicos, tendo como componentes o hidrogênio, o metano, o dióxido de carbono e o gás nitrogênio, sendo a maior parte composta por metano (40 a 60%) e a menor por concentrações do gás nitrogênio. Se capturado do processo, pode ser utilizado em máquinas térmicas e gerar energia elétrica (GEHRING, 2014).

Por serem constituídos basicamente de carboidratos, os resíduos agroindustriais podem ser utilizados como substratos para processos fermentativos (ROSA et al., 2011). Nesse seguimento, a vinhaça ganha um enorme destaque por apresentar uma elevada carga poluente, cerca de cem vezes maior do que os esgotos domésticos, podendo atingir cerca de 150 g/L de DQO, tornando-a uma excelente fonte para digestão anaeróbia (SEARMSIRIMONGKOL et al., 2011).

O tratamento da vinhaça é um dos mais importantes e desafiadores para o processo de produção industrial de etanol. Dentre das principais opções, o tratamento biológico é validado como um processo adequado de tratamento dessas águas residuárias com alto potencial poluente proveniente da agroindústria (ALBANEZ, 2015).

Além do processo tradicional da digestão anaeróbia para produção de metano pelas arqueas metanogênicas, atualmente a vinhaça de cana-de-açúcar, um efluente que é disposto inadequadamente a altas temperaturas, tem chamado a atenção para o desenvolvimento de novos processos tecnológicos, com a finalidade de adequar corretamente esta água residuária (CHRISTOFOLETTI et al., 2013).

Alguns estudos utilizando a vinhaça como substrato em reatores do tipo batelada, leito fixo e anaeróbio de fluxo ascendente (UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket) já foram desenvolvidos e seus resultados indicam a viabilidade deste resíduo na produção de hidrogênio (FERRAZ JR et al., 2014; LAZARO et al., 2014; SANTOS et al., 2014) e metano (SANTANA JR, 2013; FARIA, 2014). Diante do sucesso destes pesquisadores, o presente trabalho teve como objetivo principal a produção de hidrogênio e metano a partir da vinhaça de cana-de-açúcar em reatores anaeróbio de leito fluidificado (RALF).

Pesquisadores alcançaram excelentes resultados ao testar este tipo de reator na produção de hidrogênio (LIN et al., 2009; AMORIM, 2009; REIS, 2010; BARROS et al., 2011) e metano (BARROS, 2013; MARTINS, 2015), sendo observado que alguns fatores que influenciam a produção de hidrogênio e metano deveriam ser melhor explorados, tais como a influência da carga orgânica volumétrica (COV) e do tempo de detenção hidráulico (TDH), a formação dos metabólitos solúveis, entre outros.

Em vista disso, a partir da revisão bibliográfica realizada, este estudo propôs a utilização de um sistema combinado acidogênico-metanogênico de reatores anaeróbio de leito fluidizado submetido à variação do TDH e da COV, a fim de verificar a melhor faixa para produção de hidrogênio e metano a partir da vinhaça da cana-de-açúcar.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a produção simultânea de hidrogênio e metano em um sistema combinado acidogênico-metanogênico, utilizando reatores anaeróbios de leito fluidizado rearranjados em série e alimentados com vinhaça da cana-de-açúcar como fonte de carbono.

2.2 Específicos

- Avaliar o desempenho da vinhaça de cana-de-açúcar na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado;
- Avaliar a produção de metano em reator anaeróbio de leito fluidizado a partir do reaproveitamento do efluente do reator acidogênico (RALF₁);
- Avaliar o efeito de diferentes valores de TDH em ambos os reatores sobre a produção do biogás;
- Avaliar a melhor faixa da carga orgânica volumétrica (COV) para ambos os reatores;
- Avaliar a concentração de metabólitos líquidos (ácidos acético, butírico, propiônico e capróico, bem como etanol) para o reator acidogênico (RALF₁);
- Avaliar os metabólitos gasosos (hidrogênio e metano) detectados em ambos os reatores.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Digestão anaeróbia

O processo anaeróbio envolve etapas metabólicas complexas, as quais ocorrem em estágios sequenciais e precisam da atividade de no mínimo três diferentes grupos de microrganismos: bactérias fermentativas/acidogênicas, bactérias sintróficas/acetogênicas e microrganismos metanogênicos. De forma simplificada, a digestão anaeróbia é um processo bioquímico que utiliza ação de bactérias e arqueas para quebrar compostos complexos e produzir o biogás, composto basicamente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (FEIDEN, 2001).

Na primeira etapa da digestão anaeróbia ocorre a hidrólise que é um processo onde o material orgânico complexo (polímeros) é transformado em materiais orgânicos dissolvidos mais simples (açúcares, aminoácidos e peptídeos). Nesta etapa, a transformação de materiais particulados em materiais dissolvidos só é possível pela ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. Entre as bactérias com capacidade hidrolítica, podem-se citar os gêneros *Clostridium*, *Micrococcus*, *Staphylococcus*, *Bacteroides*, *Butyvirio*, *Bacillus*, *Acetivirio* e *Eubacterium* (PARKIN; OWEN, 1986; DAS; VEZIROGLU, 2001).

Na etapa de acidogênese, grande parte dos microrganismos fermenta açúcares, aminoácidos e ácidos graxos resultantes da hidrólise do material orgânico complexo, produzindo ácidos orgânicos (principalmente os ácidos acético, propiônico e butírico), alcoóis (etanol), cetonas (acetona), dióxido de carbono e hidrogênio. Os microrganismos fermentativos são os primeiros a atuar na etapa sequencial de degradação do substrato e, devido a isto, bactérias acidogênicas possuem um tempo mínimo de geração de aproximadamente 30 min e as mais elevadas taxas de crescimento microbiano. A etapa acidogênica só será limitante ao processo se o material a ser degradado não for facilmente hidrolisado (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Os microrganismos sintróficos acetogênicos convertem compostos orgânicos intermediários da etapa anterior em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. São assim denominados pelo fato de sua existência depender da atividade de microrganismos consumidores de hidrogênio. As reações acetogênicas não são termodinamicamente favoráveis nas condições padrão, mas ocorrem espontaneamente em reatores anaeróbios graças à interação de microrganismos acetogênicos e metanogênicos (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

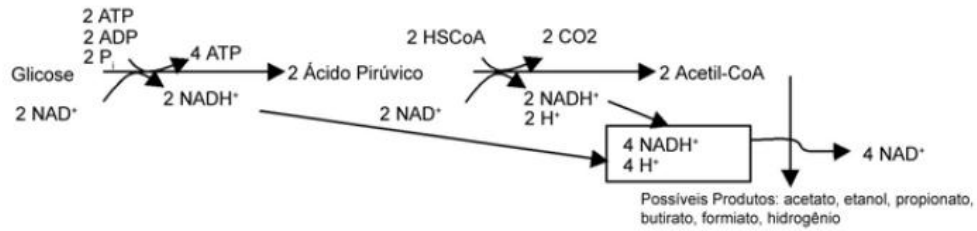
Na última etapa estão presentes dois grupos de arqueas metanogênicas atuando sobre os produtos gerados nas fases anteriores. As arqueas metanogênicas acetoclásticas são responsáveis pela produção de aproximadamente 70% de metano do processo, possuindo como fonte de energia os ácidos acéticos para produzir metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2) através do seu metabolismo. As arqueas metanogênicas hidrogênótóxicas produzem cerca de 30% de metano do processo, tendo o hidrogênio como fonte de energia e o gás carbônico (CO_2) como aceptor de elétrons, convertendo-se numa maior energia e gerando metano a partir dessa reação (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006).

Para acelerar a digestão anaeróbia dos compostos mais complexos podem ser adotadas condições de concepção de projeto e operacionais do sistema de tratamento para favorecer o processo. Em relação ao projeto, têm-se dois requisitos básicos: (i) o sistema deve manter uma quantidade máxima de massa de bactérias ativas para atuar no processo de digestão anaeróbia e (ii) é necessário que a superfície de contato entre o material orgânico presente no afluente e a massa bacteriana do sistema seja intensa. Quanto às condições operacionais, os fatores que influenciam são a temperatura, o pH, a presença de nutrientes e a ausência de materiais tóxicos no afluente (SILVA, 2009).

3.2 Rotas metabólicas na digestão anaeróbia

Os microrganismos fermentativos, em condições anaeróbias, não possuem um aceptor final de elétrons, sendo o substrato orgânico utilizado tanto como aceptor quanto como doador de elétrons, ou seja, uma parte da matéria orgânica poluente é oxidada enquanto a outra é reduzida. A fermentação de 1 mol de glicose por esse processo produz 2 moles de ácido pirúvico (Figura 1) e, como o ácido pirúvico possui uma oxidação maior do que a da glicose, sua formação utiliza 2 moles de NADH, forma reduzida do transportador de elétrons (NAD^+) comumente presente na degradação de carboidratos. Por sua quantidade ser limitada dentro das células, o microrganismo necessita reoxidar e reciclar o transportador de elétrons, retirando, assim, 2 moles presentes na molécula de NADH. Os microrganismos aeróbios reciclam os elétrons de NADH para o oxigênio, o que gera a formação da água, enquanto os microrganismos anaeróbios fermentativos reciclam os elétrons para molécula de piruvato, formando diversos compostos reduzidos (principalmente propionato, butirato, hidrogênio, etanol, propanol e formiato), a depender do tipo de microrganismo e das condições ambientais envolvidas (RITTMANN; MCCARTY, 2001).

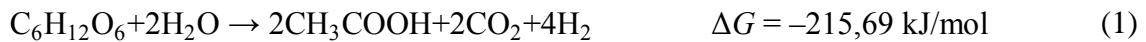
Figura 1: Conversão de carboidrato (representado pela glicose) a acetil coenzima A.



Fonte: Rittmann & McCarty, 2001.

A produção de hidrogênio também pode ocorrer a partir de inúmeros compostos que contenham matéria orgânica em sua composição. Os principais indicadores desta produção são o ácido acético e o ácido butírico, favoráveis à produção de hidrogênio como mostram, respectivamente, as reações descritas nas Equações 1 e 2 (AMORIM et. al, 2009; REIS, 2010).

Produção do ácido acético:



Produção do ácido butírico:



As produções de ácido acético e ácido butírico geram, respectivamente, 4 e 2 moles de hidrogênio. Dessa maneira, pode-se observar que a formação de ácido acético produz mais hidrogênio do que a formação do ácido butírico, ou seja, quanto maior for a produção desses ácidos, maior será a capacidade de produzir hidrogênio. Outros metabólitos que também podem ser produzidos são o ácido propiônico (reação descrita na Equação 3), considerado uma substância inibidora da produção de hidrogênio, e o etanol (reações descritas nas Equações 4 e 5). Na formação do ácido propiônico há consumo de dois moles de hidrogênio (REIS, 2010).

Produção do ácido propiônico:

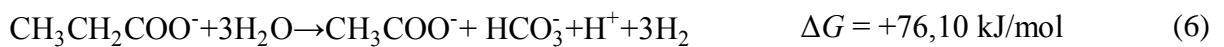


Produção de etanol:

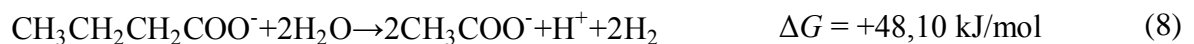


Os microrganismos acetogênicos crescem de maneira relativamente lenta, mesmo nas mais baixas concentrações de hidrogênio dissolvido, com tempos mínimos de duplicação de 1,5 - 4,0 dias. As reações acetogênicas não são termodinamicamente favoráveis nas condições padrão ($\Delta G > 0$), mas ocorrem espontaneamente em reatores anaeróbios (MOSEY, 1983). Como o seu nome indica, os microrganismos acetogênicos são responsáveis por converter ácido propiônico (reações descritas nas Equações 6 e 7), ácido butírico (reação descrita na Equação 8) e etanol (reação descrita na Equação 9) em ácido acético. A Equação 10 define a reação de transformação de hidrogênio e gás carbônico em ácido acético.

Produção de ácido acético a partir de ácido propiônico:



Produção de ácido acético a partir de ácido butírico:



Produção de ácido acético a partir de etanol:



Produção de ácido acético a partir do H_2 e CO_2 :



As arqueas metanogênicas acetoclásticas, responsáveis pela maior produção de metano envolvido no processo de digestão anaeróbia, crescem com tempo mínimo de duplicação entre 2 e 3 d. Elas normalmente ajudam a controlar o valor de pH da fermentação por meio da remoção do ácido acético e da formação de dióxido de carbono (MOSEY, 1983), como mostra a reação descrita na Equação 11.

Produção de metano:



As arqueas metanogênicas hidrogenotróficas são coletoras de hidrogênio, regulando o potencial redox do processo de digestão anaeróbia, a taxa de produção total de ácido e a mistura de ácidos que são gerados pelos microrganismos formadores de ácido. O tempo mínimo de crescimento de duplicação cerca de 6 h (MOSEY, 1983) e elas absorvem energia para o crescimento a partir da reação descrita na Equação 12.

Produção de metano:



3.3 Fatores que influenciam a digestão anaeróbia

É necessário fazer um acompanhamento de alguns parâmetros que influenciam a produção biológica de hidrogênio em reatores anaeróbios, entre eles o pH, o tempo de detenção hidráulica (TDH), a carga orgânica volumétrica (COV), a temperatura, o método de tratamento do inóculo e a quantidade necessária de substrato.

3.7.1. pH

A acidez e a alcalinidade são parâmetros de grande importância, pois estão diretamente ligados às rotas metabólicas, ou seja, à sobrevivência dos microrganismos no reator. Determinadas pelo pH, existe uma faixa adequada para cada tipo de reator e para produção de hidrogênio, metano ou outro subproduto envolvido nos processos anaeróbios.

As arqueas metanogênicas operam dentro de uma faixa de neutralidade, sendo ideal para essas bactérias a estabilização do pH entre 6,5 e 7,5, onde valores abaixo dessa faixa irão prejudicar a produção de metano pelas arqueas. As bactérias produtoras de ácido possuem uma sensibilidade a meios ácidos e podem se desenvolver melhor na faixa entre pH 5,0 e 6,0. Quando a hidrólise ocorre mais rapidamente que a metanogênese, o acúmulo dos ácidos graxos reduz o pH do sistema, afetando a produção de metano (GEHRING, 2014).

Estudos mostram que o aumento do pH, até um determinado ponto, favorecem uma maior capacidade das bactérias em produzir hidrogênio. Todavia, o pH em níveis altos pode reduzir essa produção (AMORIM, 2009). Não existe uma faixa de pH ótima para produção de hidrogênio, mas alguns autores chegaram a valores entre 4,0 e 7,0 (VAN GINKEL et al., 2001; LEE et al., 2003; FAN et al., 2004; AMORIM, 2012).

Chen et al. (2005) e Mu et al. (2007), operando um reator em batelada, obtiveram os melhores resultados quando usaram o sistema em pH 5,5. Os primeiros atingiram uma taxa de produção volumétrica de hidrogênio máxima de 163 mL/L h e rendimento de hidrogênio de 2,78 mol H₂/mol sacarose. Mu et al. (2006) conseguiram um rendimento máximo de 252 mL H₂/mol sacarose.

Luo et al. (2010) e Liu et al. (2011) admitiram 6,0 como pH ótimo para a produção de hidrogênio. Luo et al. (2010) chegaram entre 66,3 e 67,8 mL H₂/g SSV (sólidos suspensos voláteis) como maiores rendimentos de hidrogênio, em pH inicial 5 e 6, respectivamente, sob

a condição termofílica. Liu et al. (2011), quando usaram o pH 6, obtiveram em torno de 1,72 a 1,83 mmol H₂/mmol glicose.

3.7.2. Tempo de detenção hidráulica (TDH)

O TDH é um parâmetro indispensável, podendo ser manuseado por meio do controle da vazão, com a intenção de se observar o comportamento da produção de hidrogênio. Alguns pesquisadores observaram que baixos valores de TDH favorecem a produção de hidrogênio, dificultando o crescimento das arqueas metanogênicas (CHEN; LIN, 2003; IYER et al., 2004; SHIDA, 2008; AMORIM et al., 2009; TENCA et al., 2011). Assim, baixos valores de TDH contribuem para o carregamento dos microrganismos metanogênicos nos reatores produtores de hidrogênio (CHEN et al., 2001).

De acordo com Shida (2008), ao diminuir o TDH de 8 h para 1 h em um RALF (reator anaeróbio de leito fluidizado) processando água residuária sintética, verificou-se um aumento da produção volumétrica de hidrogênio de 0,28 para 1,15 L H₂/h L_{reator}. Também foi observado um aumento do rendimento de produção do hidrogênio de 1,84 para 2,29 mol H₂/mol glicose, mediante a redução do TDH de 8 para 2 h.

Iyer et al. (2004) caracterizaram grupos de bactérias em um reator de fluxo contínuo e mistura completa (CFSTR) operado em dois diferentes TDH (30 e 10 h), obtendo uma taxa de produção de hidrogênio de 80 mL/h e rendimento de 0,91 mol H₂/mol glicose no TDH de 30 h, enquanto que no TDH de 10 h a produção de hidrogênio foi de 436 mL/h e o rendimento, 1,61 mol de H₂/mol glicose.

Faria (2014) utilizou reatores com TDH de 16 e 7,5 h, respectivamente, e COV média de 20 e 35 g DQO_{total}/L d, respectivamente. Foram observadas produção volumétrica e produção específica de metano de até 0,46 N LCH₄/L d e de 0,16 L CH₄/g DQO_{total} removida, respectivamente, o que indicou a readaptação da microbiota. Autores como Luo et al. (2010) e Hanfez et al. (2010) também avaliaram a produção de metano a partir de TDH de 96 e 10 h, respectivamente.

3.7.3. Carga orgânica volumétrica (COV)

A COV influencia a produção de hidrogênio, tendo em vista que relaciona a concentração do substrato (DQO) e o TDH. Também é conhecida por TCO. É definida pela Equação 13.

$$\text{COV} = \frac{\text{DQO}_{\text{afluente}}}{\text{TDH}} \quad (13)$$

De acordo com Zanella et al. (2008), a taxa de carregamento orgânico é um dos principais parâmetros de projeto, de acompanhamento e de desenvolvimento de reatores em tratamento de efluentes. O aumento na carga orgânica indica uma maior possibilidade de produção de hidrogênio (REIS, 2010).

Estudos detectaram que a produção volumétrica de hidrogênio apresenta um comportamento linear com a TCO até um determinado ponto (SHIDA, 2008; BARROS, 2009; AMORIM, 2009; REIS, 2010). De acordo com Barros et al. (2009), o aumento na quantidade de H₂ presente no biogás de 15,79 a 46,79% e da produção volumétrica de 0,35 a 0,95 L/h L_{reator} com o aumento da TCO ocorre até 163,39 kg DQO/m³ d, enquanto o rendimento de produção de H₂ aumenta com a elevação da TCO até 89,36 kg DQO/m³ d, de 0,90 a 1,90 mol H₂/mol glicose.

Santana Junior (2013) avaliou, primeiramente, a adaptação de inóculo mesofílico para a conversão anaeróbia termofílica da vinhaça de cana-de-açúcar, em dois reatores UASB postos em série R1 e R2. Os reatores foram mantidos na temperatura de 55 °C e operados por 387 d. Os maiores valores de produção volumétrica ocorreram com o aumento da COV de 7,5 a 12,5 e de 6,5 a 11,3 g DQO_{total}/L d, alcançando uma produção de 0,205 e 0,365 L CH₄/L d, utilizando como afluente a vinhaça, no R1 e R2, respectivamente.

Ferraz Junior (2013) utilizou reatores de leito empacotado (APBR) para produção de hidrogênio a partir da vinhaça, aplicando uma COV de 36,4 a 108,6 kg DQO/m³ d e um TDH de 8 a 24 h. Obteve melhor resultado no TDH de 10 h e COV de 84,2 kg DQO/m³ d, com uma produção volumétrica de 575,3 mL H₂/L d e um rendimento de 1,4 mmol H₂/mol glicose.

3.7.4. Temperatura

Os microrganismos também são classificados de acordo com a faixa de temperatura onde possam se proliferar. Mudanças significativas na temperatura devem ser previstas no tratamento das águas residuárias e o projeto deve fornecer informações e flexibilidade suficiente para garantir a estabilidade do processo (LETTINGA et al., 2001).

Zhang e Shen (2006) estudaram a influência da temperatura e da concentração de ferro na produção de hidrogênio e concluíram que os dois parâmetros interferem em sua produção. O aumento na temperatura de 25 para 40 °C favoreceu a produção de hidrogênio; todavia,

quando a temperatura passou para 45 °C, a mesma foi prejudicada. O rendimento máximo foi na temperatura de 35 °C (371,7 mL).

Mu et al. (2007) analisaram a produção de hidrogênio em diferentes temperaturas na faixa mesofílica e perceberem um aumento na produção de hidrogênio de 2112 ± 23 para 3922 ± 45 mL H₂/g SSV.d quando a temperatura passou de 33 para 39 °C. Na temperatura de 41 °C diagnosticou-se um decréscimo na produção de hidrogênio (3780 ± 39 mL H₂/g SSV.d).

Faria (2014) avaliou o desempenho de um reator UASB na faixa de temperatura mesofílica utilizando o melaço de cana-de-açúcar diluído como substrato para produção de metano. O reator UASB foi operado no TDH de 24 h com COV médias de até 15 g DQO_{total}/L d e foram observadas produção volumétrica e produção específica de metano de até 0,97 N L CH₄/L d e de 0,194 L CH₄/g DQO_{total} removida.

Alguns estudos realizados comprovam que existe uma faixa ótima de temperatura entre 25 e 60 °C, sendo possível verificar a alta capacidade das bactérias de produzirem o hidrogênio por meio da fermentação. Entretanto, a elevação das temperaturas pode ocasionar uma diminuição na produção (WANG; WAN, 2009).

3.7.5. Tratamento do inóculo

Processos acidogênicos necessitam do tratamento do inóculo para minimizar o crescimento de microrganismos metanogênicos consumidores de hidrogênio. Todavia, se o interesse é a produção de metano, esse tratamento prévio não é necessário. Entre as técnicas empregadas, destacam-se os tratamentos ácido, alcalino, térmico, com clorofórmio, entre outros (AMORIM, 2012).

Maintinguer et al. (2008) utilizaram pré-tratamento térmico do inóculo e controle do pH para separar as bactérias produtoras de hidrogênio. Os autores observaram a eficiência da conversão de sacarose em hidrogênio, aplicando quatro concentrações diferentes desse substrato (630, 1184, 1816 e 4128 mg sacarose/L) e obtiveram rendimento da produção de hidrogênio de 1,2; 1,6; 1,2 e 0,3 mol H₂/mol sacarose, respectivamente.

Kim et al. (2006) realizaram um pré-tratamento a 90 °C por 10 min para selecionar bactérias acidogênicas e eliminar as arqueas metanogênicas, atingindo uma máxima produção de hidrogênio de 1,30 mol H₂/mol sacarose.

Em um reator do tipo RALF, Wu et al. (2003) verificaram que, empregando sacarose como substrato, a maior taxa de produção de hidrogênio alcançada foi de $0,925 \text{ L H}_2/\text{h L}_{\text{reator}}$ em TDH de 2 h, após tratamento térmico do inóculo.

3.7.6. Substrato

Alguns critérios básicos são necessários pra produção de hidrogênio a partir do processo fermentativo, devendo a água residuária obedecê-los. A principal característica que o substrato deve ter é ser rica em carboidratos. Além disso, deve-se escolher um substrato que possua concentração necessária para que a fermentação e a recuperação da energia sejam energeticamente favoráveis (LAMAISON, 2009).

Venkata Mohan et al. (2008) utilizaram como substrato águas residuárias das destilarias em dois valores operacionais de pH, visando a produção de hidrogênio simultânea ao tratamento de águas residuais, em sequenciamento anaeróbio, utilizando um reator de biofilme lote (ASBR). Foi feito um pré-tratamento ácido (pH 3 por 24 h) sequencialmente a choques térmicos ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h) nos conjuntos anaeróbios mistos. Em seguida, este material foi usado como inóculo e inserido ao biorreator. O reator foi operado em batelada, a temperatura ambiente ($28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e com TDH de 24 h, sendo percebido pelos autores que um ambiente ácido (pH 6,0) favoreceu a produção de H_2 (taxa de produção de $26 \text{ mmol H}_2/\text{d}$ e produção específica de $6,98 \text{ mol H}_2/\text{kg DQO d}$). Já em um ambiente neutro (pH 7,0), a produção de H_2 apresentou taxa de produção de $7 \text{ mmol H}_2/\text{d}$ e produção específica de $1,63 \text{ mol H}_2/\text{kg DQO d}$. No entanto, a eficiência de DQO para o pH neutro foi 69,68%, enquanto no pH 6,0 foi 56,25%.

Yetis et al. (2000) utilizaram como substrato efluente de refinarias de açúcar pré-tratados para produção de hidrogênio com o auxílio da bactéria *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001 em um fotobiorreator coluna de 0,4 L. O hidrogênio foi produzido a uma taxa de $0,001 \text{ L/h L}_{\text{cultura}}$ e diluição de 20% no efluente. Para ajustar a concentração de carbono para 70 mM e a concentração de azoto para 2 mM, sacarose ou ácido L-málico foram adicionados como fonte de carbono e glutamato de sódio como fonte de azoto. Após esses ajustes, a taxa de produção de hidrogênio foi elevada para $0,005 \text{ L H}_2/\text{h L}_{\text{cultura}}$. Alcançou-se a produção de hidrogênio durante 100 dias em três diferentes taxas diluições, sendo a produção máxima $2,67 \text{ L}$ (em 100 dias), a uma taxa de diluição de $0,0013 \text{ h}^{-1}$.

3.4 Reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF)

Como consequência da grande procura por processo anaérobios, houve a necessidade de desenvolver um sistema de alta taxa, no qual exige mecanismos para a retenção da biomassa, com baixos tempos de detenção hidráulica (TDH) e elevados tempos de retenção celular.

De acordo com Chernicharo (1997), os reatores anaérobios podem ser classificados em dois grupos, diferenciados pelo tipo de crescimento de biomassa, podendo ser reatores de crescimento microbiano disperso ou de crescimento microbiano aderido.

O reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF) corresponde ao sistema de alta taxa de crescimento microbiano aderido e consiste em um recipiente cilíndrico contendo material suporte inorgânico. Esse material suporte é fluidizado pela velocidade ascendente do líquido, a qual é gerada pelas bombas de alimentação e recirculação. No topo do reator está localizado um separador que garante a separação do líquido, do biogás e do sólido (AMORIM, 2007).

Lin et al. (2009) verificaram o desempenho RALF sob diferentes concentrações de sacarose (5, 10, 20 e 40 DQO g/L) e de TDH (6, 4 e 2 h), obtendo maior produção volumétrica de hidrogênio ($1,80 \pm 0,02$ L/h L_{reator}) em TDH de 2 h e concentração de sacarose de 40 g DQO/L. O rendimento máximo foi de $4,26 \pm 0,04$ mol H_2 /mol sacarose, em TDH de 6 h e concentração de sacarose de 20 g DQO/L. O conteúdo de hidrogênio no biogás foi igual ou superior a 40%.

Para adesão dos microrganismos são utilizados materiais suporte que possuem a finalidade de manter um melhor contato entre os microrganismos e o meio líquido no interior do reator, tendo grande importância na sobrevivência do sistema e na eficiência do processo de digestão anaeróbia.

Como principais características, o material suporte deve proporcionar uma boa aderência da biomassa sobre as partículas, aumentando a eficiência do processo, a exemplo da resistência física à abrasão, da superfície porosa favorável à colonização de microrganismos, da facilidade para alcançar a fluidificação e da capacidade de favorecer a transferência de massa entre o meio e o biofilme (SPEECE, 1996; SHIDA, 2008).

Barros et al. (2011) estudaram a produção de hidrogênio em RALF utilizando como materiais suportes polietileno e pneu inservível e obtiveram um melhor desempenho com a utilização do pneu, atingindo rendimento máximo de hidrogênio de 2,25 mol H_2 /mol glicose, em um TDH de 2 h.

Chang et al. (2002) examinaram três diferentes materiais suporte (carvão ativado, argila expandida e espuma de poliuretano) em ensaio em batelada, visando a retenção de biomassa e a produção de hidrogênio, e verificaram que a argila expandida obteve um dos melhores desempenhos. Depois de um período de um ciclo de cultivo, as colunas empacotadas com carvão ativado, argila expandida e espuma de poliuretano acumularam, respectivamente, 5,53 g SSV/L, 1,85 g SSV/L e 0,94 g SSV/L de biomassa. Em relação à produção de hidrogênio, o desempenho do reator com carvão ativado, argila expandida e espuma de poliuretano obtiveram, respectivamente, volumes de 1010 mL, 980 mL e 190 mL.

Barros et al. (2010) analisaram o desempenho da argila expandida em relação ao poliestireno. Na produção volumétrica de hidrogênio, em TDH de 2 h, obtiveram valores de 1,21 L/h L_{reator} e 1,90 L/h L_{reator} , respectivamente. Em relação ao rendimento máximo, 2,59 mol H_2 /mol glicose e 1,90 mol H_2 /mol glicose, respectivamente, em TDH de 1 h.

Amorim et al. (2012) investigaram a argila expandida como suporte para a produção de hidrogênio e metano, em reatores anaeróbios de duas fases. A produção máxima de hidrogênio no RALF foi de 2,04 L/h L_{reator} . Utilizando conchas de sururu para a produção de metano no reator de leito fixo, chegaram a uma produção máxima de 42,463 L/h L_{reator} , concluindo que a concha de sururu atuou como eficiente neutralizador do pH.

Ferraz Júnior (2013) aplicou a digestão anaeróbia em um sistema combinado acidogênico-metanogênico utilizando a vinhaça de cana-de-açúcar como substrato e avaliou a influência de materiais suportes como argila expandida, carvão vegetal, cerâmica porosa e polietileno de baixa densidade na produção de hidrogênio. Alcançou as melhores produções volumétricas nos reatores com argila expandida e polietileno 74,3 e 84,2 mL H_2 /L d, respectivamente.

Martins (2015) avaliou a argila expandida no reator acidogênico e as conchas de sururu no reator metanogênico, em um sistema de duas fases. Alcançou maiores rendimento e porcentagem no biogás de hidrogênio no TDH de 2 h, correspondendo aos valores de 2,45 mol H_2 /mol glicose e 33,82%. Para a produção, o rendimento e a porcentagem no biogás de metano, foram observados maiores valores no TDH de 24 h. Tais valores corresponderam, respectivamente, a 1,56 L/h L, 0,09 L CH_4 /g DQO e 38,60%.

3.5 Produção de metano a partir de reatores anaeróbios

Mecanismos biológicos realizados em meio anaeróbio para a produção de metano são influenciados por diversos fatores, sendo os mais importantes a concentração de substrato, a

carga orgânica volumétrica (COV), a temperatura, o pH, o tempo de detenção hidráulica (TDH) e o teor de sólidos.

Os microrganismos produtores de metano necessitam de um ambiente parcialmente neutro, com um pH na faixa entre 7 e 8, o que influencia na solubilidade e na dissociação de alguns compostos, a exemplo do sulfureto. O reator metanogênico, operando em temperatura mesofílica (30 a 40 °C), apresenta uma faixa ótima de pH (6,7 a 7,4), enquanto que, se o pH for maior que 8 e menor que 6, o reator não funcionará adequadamente. Quanto ao TDH, valores baixos podem ocasionar o arraste das arqueas metanogênicas. Caso o mesmo seja inferior à taxa de reprodução dos microrganismos, o TDH pode diminuir com a ajuda de um material suporte (POULSEN, 2003).

Wong et al. (2014) avaliaram a produção de metano a partir da degradação do resíduo do processamento de óleo de palma em reator anaeróbio com agitador contínuo e sob temperatura mesofílica de 35 °C. O reator foi operado em diferentes vazões de alimentação (375, 450, 560, 750 e 1125 mL/d), as quais correspondem a valores de TDH de 12, 10, 8, 6 e 4 d, respectivamente. Foi observado que a degradação anaeróbia no reator metanogênico alcançou uma redução de DQO de 66% e uma taxa de produção de metano de 532,06 mL CH₄/d no TDH de 12 d.

Riaño et al. (2011) avaliaram a produção de metano por codigestão anaeróbia de dejetos suínos com água residuária de vinícola, em reator operando em batelada e de modo semicontínuo, sob condições mesofílicas. Os experimentos em batelada revelaram que o maior rendimento de metano foi de 348 mL CH₄/g DQO d, obtido com adição de 85% de água residuária de vinícola e 0,7 g DQO/g SSV. A produção de metano a partir dos dejetos suínos sem adição de água residuária de vinícola foi de 27 mL CH₄/g DQO d. No modo semicontínuo, alcançaram-se produções máximas de 635 mL CH₄/g DQO d com adição de 40% de água residuária de vinícola e 256 mL CH₄/g DQO d sem adição.

Buitrón et al. (2014) empregaram águas residuárias da indústria de tequila como fonte de carbono para produção de hidrogênio e metano em duas fases. Inicialmente, utilizaram um reator batelada com três diferentes concentrações de substrato 0,5, 1 e 5 mg DQO_{solúvel}/L para um TDH de 18 h, onde não foi observada nenhuma inibição. Um segundo reator foi testado, utilizando um TDH de 6 h e seis novas concentrações (2, 6, 8, 12, 14 e 16 g DQO_{solúvel}/L). O efluente gerado nos dois reatores utilizou 2 g de DQO/L num reator UASB para produção de metano. As taxas de produção de hidrogênio volumétrico e de hidrogênio específica foram 57,4 ± 4,0 mL de H₂/L h e 918 ± 63 mL de H₂/g SSV d, na concentração de substrato de 16 g de DQO/L e 6 h de TDH. Para o metano, a taxa volumétrica, a taxa específica de produção e o

rendimento foram, respectivamente, $11,7 \pm 0,7$ mL de $\text{CH}_4/\text{L h}$, $7,2 \pm 0,4$ mL de $\text{CH}_4/\text{g DQO h}$ e $257,9 \pm 13,8$ mL de $\text{CH}_4/\text{g DQO}$ para um TDH de 24 h.

Faria (2014) estudou o desempenho de dois reatores UASB em série na faixa de temperatura termofílica, utilizando a vinhaça diluída como substrato. Os reatores foram operados com TDH de 16 e 7,5 h, e COV média de 20 e 35 g $\text{DQO}_{\text{total}}/\text{L d}$, sendo alcançada uma produção volumétrica de até 0,46 mL $\text{CH}_4/\text{L d}$ e uma produção específica de 0,16 L $\text{CH}_4/\text{g DQO}$.

Barros (2013) avaliou a conversão anaeróbia da vinhaça e do melão em metano, com aumento da carga orgânica volumétrica (COV) em dois reatores UASB (R1 e R2) com volumes de 40,5 e 21,5 L, na faixa de temperatura mesofílica. Os reatores UASB foram operados durante 350 d, a vinhaça foi utilizada nos primeiros 230 dias e nos últimos dias (309 a 350 d), sendo adicionado melão no meio do experimento (230 a 308 d). Os reatores foram operados com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 2,8 e 1,8 d e COV de 0,2 a 11,5 g $\text{DQO}_{\text{total}}/\text{L d}$ no R1 e R2, respectivamente. Nos primeiros 230 d, a produção volumétrica de metano foi de até 0,8 L $\text{CH}_4/\text{L d}$ no R1 e de 1,3 L $\text{CH}_4/\text{L d}$ no R2. Já nos 140 d, a produção específica de metano foi crescente no R1 (0,133 para 0,181 L $\text{CH}_4/\text{g DQO}_{\text{total}}$ removida) e no R2 (0,145 a 0,185 L $\text{CH}_4/\text{g DQO}_{\text{total}}$ removida). Após 230 d de operação, com o tratamento do melão, a produção volumétrica de metano nos reatores R1 e R2 diminuiu para 0,294 e 0,163 L $\text{CH}_4/\text{L d}$, respectivamente.

Os autores acima citados indicaram que tanto o TDH como a carga orgânica volumétrica (COV) são parâmetros de grande importância para a operação dos reatores metanogênicos.

3.6 Sistemas combinados acidogênico-metanogênico visando à produção de biogás.

A separação do processo de fermentação em duas fases apresenta várias vantagens sobre o processo convencional de etapa única. Promove-se maior remoção de DQO, visto que a primeira fase (produção de hidrogênio) não reduz significativamente o teor de matéria orgânica dos substratos (remoção geralmente em torno de 20%), ao passo que a matéria orgânica restante não degradada é majoritariamente removida na fase subsequente (produção de metano) (PEIXOTO et al., 2012).

O tratamento anaeróbio em dois estágios propicia a melhoria da eficiência do tratamento, maior produção de energia, aumenta a estabilidade e flexibilidade do processo e

permite a aplicação de altas cargas orgânicas. Entretanto, são pouco explorados comercialmente, comparando-se com o processo anaeróbio unitário (NASH et al., 2012).

Luo et al. (2010) estudaram a produção simultânea de hidrogênio e metano a partir da vinhaça da mandioca em um sistema de dois estágios, em reatores de agitação contínua, alcançando um rendimento médio de hidrogênio e metano de 56,6 mL H₂/g SSV (TDH 24 h; 13 kg DQO/m³ d) e 249 mL CH₄/g (TDH 96h; 3,15 kg DQO/m³ d), respectivamente.

Martins (2015) verificou o uso do efluente industrial do processamento do coco para a geração de hidrogênio e metano em dois reatores do tipo RALF. Foram obtidos maiores rendimento e porcentagem de hidrogênio no biogás no TDH de 2 h (2,45 mol H₂/mol glicose e 33,82%). Todavia, a maior produção de hidrogênio ocorreu no TDH de 1 h (0,57 L/h L). Para a produção, o rendimento e a porcentagem de metano no biogás, foram observados maiores valores no TDH de 24 h (1,56 L/h L, 0,09 L CH₄/g DQO e 38,60%).

Hanfez et al. (2010) investigaram a produção simultânea de hidrogênio e metano em um sistema de dois estágios, composto por um reator de mistura seguido de um sedimentador, com o intuito de dissociar o tempo de retenção celular (TRC) do TDH, e de um reator de mistura metanogênico. Obtiveram um rendimento médio de hidrogênio e metano de 26 mol H₂/mol glicose (TDH 8 h; 22,5 kg DQO/m³ d) e 368 mL CH₄/g DQO (TDH 10 h; 0,6 kg DQO/m³ d).

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

Wang et al. (2017) também utilizaram um sistema bifásico CSTR_H - UASB_{Met} e investigaram a diminuição gradativa do TDH na produção simultânea de hidrogênio e de metano a partir de efluente açucarado. O efluente da fermentação do hidrogênio do reator (CSTR_H) foi utilizado para alimentar o reator metanogênico (UASB_{Met}). Conseguiram, em um TDH de 15 h, uma taxa de produção de metano de 3,74 ± 0,13 mmol/L h; Para um TDH de 5 h, obtiveram uma taxa de produção de hidrogênio de 5,69 ± 0,06 mmol/L h.

3.7 Produção de hidrogênio utilizando resíduos agroindustriais

Os subprodutos residuais a serem utilizados na produção de hidrogênio passam por um critério onde a disponibilidade, o custo, a quantidade de carboidratos e a biodegradação são de grande importância. Açúcares simples, como glicose, sacarose e lactose são substratos propícios para a bioconversão e para a produção de hidrogênio (KAPDAN; KARGI, 2006). Como alternativa, os resíduos agroindustriais podem ser utilizados como tais substratos para processos fermentativos, pois são constituídos basicamente de carboidratos (ROSA et al., 2011).

A produção de hidrogênio a partir de processos biológicos está sendo muito utilizada por ser uma metodologia eficiente na obtenção de um combustível limpo, diminuindo, assim, a geração de gases poluentes que contribuem para o efeito estufa. A produção biológica de hidrogênio pode ser obtida por duas vias: (1) através do processo de fermentação, utilizando compostos orgânicos do processo de fotossíntese (biofotólise direta e indireta ou fotodecomposição) e (2) por processos híbridos que utilizam bactérias fotossintéticas e fermentativas (BARROS, 2009).

A vantagem do processo fermentativo para produção de hidrogênio se justifica pela utilização de águas residuárias, pela possibilidade de produção durante o dia, já que não necessita da presença de luz, pela alta velocidade de reação e pela facilidade da reprodução das bactérias fermentativas para suprir o meio de produção (MIZUNO et al., 2000; NICODEMOS et al., 2008).

Santos et al. (2014), visando a produção de hidrogênio, utilizaram como subproduto a vinhaça e avaliaram o efeito de altos valores da taxa de carregamento orgânico (TCO) em dois reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALF). O primeiro reator foi operado com valores de TCO de 60, 90, 180 e 360 kg DQO/m³ d e concentração de vinhaça de 15000 mg DQO/L. O segundo foi operado com valores de TCO de 80, 120, 240 e 480 kg DQO/m³ d e com concentração de vinhaça de 20000 mg DQO/L. Os autores verificaram maior produção de hidrogênio no primeiro reator (1,49 L H₂/h L_{reator}), sob TCO de 360 kg DQO/m³ d.

Lazaro et al. (2014) avaliaram a produção de hidrogênio de um consórcio microbiano utilizando diferentes concentrações de vinhaça de cana-de-açúcar (2 e 12 g DQO/L), a 37 °C e 55 °C. Nos ensaios mesofílicos (37 °C), o rendimento de hidrogênio alcançado foi de 1,72 a 2,23 mmol H₂/g DQO. Já para temperatura de 55 °C o aumento da concentração do substrato provocou o decréscimo no rendimento de 2,31 para 0,44 mmol H₂/g DQO.

Com isso, a utilização de resíduos agroindustriais ricos em carboidratos é uma excelente fonte para produção de hidrogênio a partir da biodigestão anaeróbia, fato que vem chamando a atenção de pesquisadores, já que fontes puras de carboidratos, como glicose, sacarose e lactose, podem tornar o processo economicamente inviável.

3.8 Vinhaça, um subproduto da destilação do etanol.

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol, com 30.492.728 m³ gerado em 2015/2016 (MAPA, 2017). A vinhaça de cana-de-açúcar é subproduto da produção do etanol, onde a maior parte desse volume (97%) é utilizada na fertirrigação das plantações de cana-de-açúcar, gerando, assim, um problema de grande impacto ambiental, uma vez que a aplicação demasiada da vinhaça no solo provoca contaminação do lençol freático com potássio (K), salinização do solo, lixiviação de metais e sulfatos, liberação de odores desagradáveis e emissão de gases do efeito estufa, como o óxido nitroso (N₂O), que é muito mais poluente do que o dióxido de carbono (CO₂) (PESQUISA FAPESP, 2015).

A vinhaça possui açúcares superaquecidos e furfurais da hidrólise ácida, presença de metais pesados e poluentes orgânicos (clorofórmio, pentaclorofenol, fenol e cloreto de metileno), compostos fenólicos (como ácidos tânico e húmico, oriundos da matéria-prima), carotenóides, clorofila, antocianinas, betalaínas, riboflavinas e quinonas (WILKIE et al., 2000; ARIMI et al., 2014).

De acordo com Moraes et al. (2014), a legislação brasileira regulamenta a aplicação da vinhaça no solo com base na quantidade de potássio. Contudo, em relação ao material orgânico e às emissões de gases causadores do efeito estufa, não há regulamentação. Devido à grande quantidade de vinhaça produzida e o uso excessivo na fertirrigação, tratamentos inovadores e alternativos foram desenvolvidos (CHRISTOFOLETTI et al., 2012).

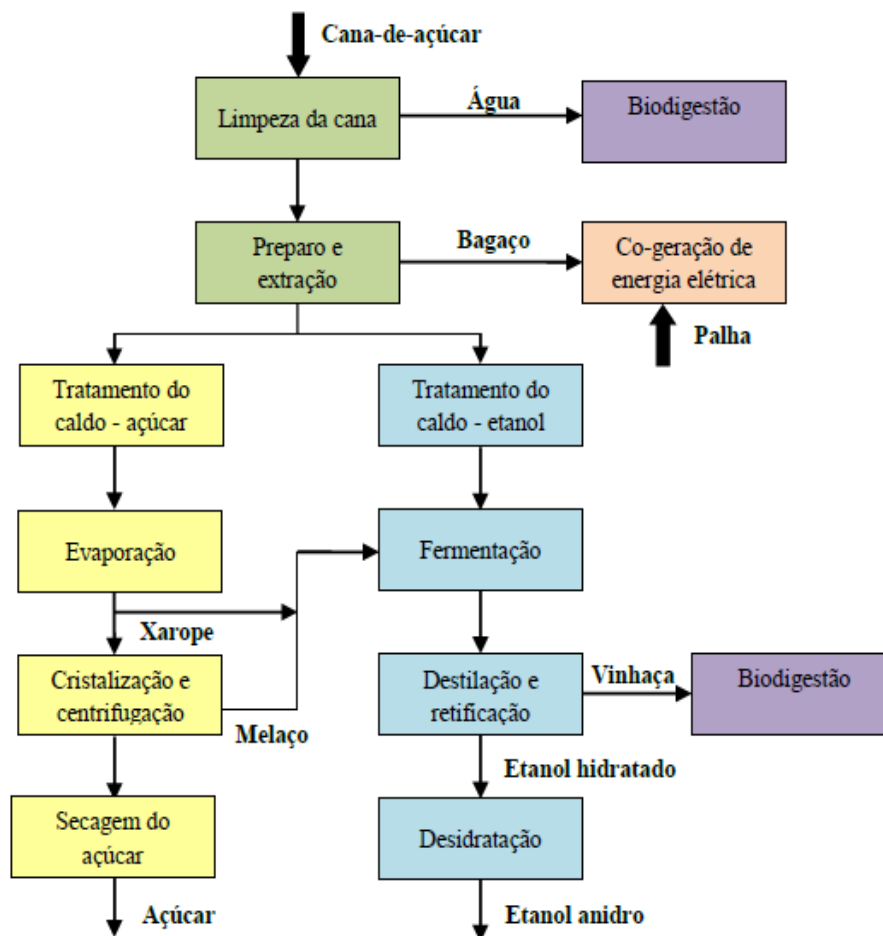
Dentro dessa realidade, surge como alternativa a geração de novas tecnologias e processos que auxiliem na transformação de fontes renováveis, diminuindo assim a emissão de gases poluentes e, por conseguinte, o aquecimento global (PANWAR et al., 2011).

A produção e as características da vinhaça são altamente estáveis e dependem da natureza, composição da matéria-prima utilizada e do processo de produção de etanol, como sistema de preparo do mosto e modo de condução de fermentação alcoólica, linhagem de levedura, destilação, água utilizada na lavagem e no resfriamento, dentre outros fatores (WILKIE et al., 2000). A Figura 2 mostra o processo produtivo do etanol e do açúcar e os subprodutos gerados.

Por apresentar uma elevada carga poluente, cerca de cem vezes maior do que os esgotos domésticos, podendo atingir cerca de 150 g DQO/L, a vinhaça é uma ótima fonte para digestão anaeróbia (SEARMSIRIMONGKOL et al., 2011) devido a sua riqueza em matéria orgânica, além de possuir três importantes componentes: nitrogênio, fósforo e potássio (CABELLO, 2009).

A digestão anaeróbia tem como vantagens um menor consumo de energia quando comparada aos sistemas aeróbios, uma menor produção de lodo em virtude da baixa produção de biomassa, a possibilidade de aproveitamento do biogás gerado, o decréscimo da carga orgânica da vinhaça para sua aplicação no solo, entre outras (CORTEZ et al., 2007; SALOMON, 2007). Como desvantagens, Cortez et al. (2007) citam um maior tempo de detenção hidráulica (TDH) em comparação aos sistemas aeróbios e a produção de gases com corrosividade e odor desagradável.

Figura 2: Fluxograma simplificado do processo produtivo de etanol e de açúcar e subprodutos.



Fonte: Adaptado de Moraes et al., 2015.

A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos que empregaram a vinhaça como substrato para produção de hidrogênio e metano através da biodigestão anaeróbia.

Tais resultados mostram que devem ser estimuladas e financiadas novas pesquisas, a fim de buscar novas tecnologias e inovações que aumentem a produção de biogás a partir da vinhaça.

Tabela 1: Aplicações da vinhaça na produção de hidrogênio e metano.

Referência	Reator Temperatura	pH TDH	Concentração	HY* HPR*
Venkata Mohan et al. (2008)	Biofilme lote (ASBR) 28 ± 2 °C	6,0 e 7,0 24 h	2,42 - 9,6 kg DQO/m ³ d	6,98-1,63 mol H ₂ /kg DQO d 26 - 7 mmol H ₂ /d
Júnior Ferraz et al. (2014)	4 reatores de leito fixo (APBR) 55 °C	6,5 24/16/12/8 h	36,2 / 54,3/ 72,4 / 108,6 kg DQO/m ³ d	1,4 mol H ₂ /mol _{carboidrato} 526,8 mL H ₂ /d.L
Lazaro et al (2014)	2 reatores em Batelada 37 °C e 55 °C	-	2 - 12 g DQO/L	1,72 - 2,23 mmol H ₂ /g DQO 2,31 - 0,44 mmol H ₂ /g DQO
Santos et al. (2014)	2 RALF _s 55°C	4,87 - 5,06 6/4/2/1 h	15000 - 20000 mg DQO/L	2,23 mmol H ₂ /g DQO 1,49 L H ₂ /h L _{reator}
Telles (2015)	4 reatores em Batelada	5,48 a 5,49	10,57 / 21,99 / 33,33 / 43,76 g DQO/L	1,31 / 0,94 / 0,84 / 0,77 mmol H ₂ /mol _{glicose}
Referência	Reator Temperatura	pH TDH	Concentração	MPR*
Santana Junior (2013)	2 reatores UASB (R1+R2) 55 °C	6,5 a 7,0 387 d	(7,5 a 12,5) e (6,5 a 11,3) g DQO/L d	0,205 e 0,365 L CH ₄ /L d
Faria (2014)	UASB (R1+R2) 55 °C	7,3-5,85 16 e 7,5 h	20 e 30 g DQO/L d	0,16 L CH ₄ /L d
Barros (2013)	UASB 37 °C e 55 °C	6,5 a 6,8 2,8 e 1,8 d	0,2 a 11,5 g DQO/L d	0,8 e 1,3 L CH ₄ /L d

*HY: Rendimento da Produção de Hidrogênio. *HPR: Produção Volumétrica de Hidrogênio. *MPR: Produção Volumétrica de Metano.

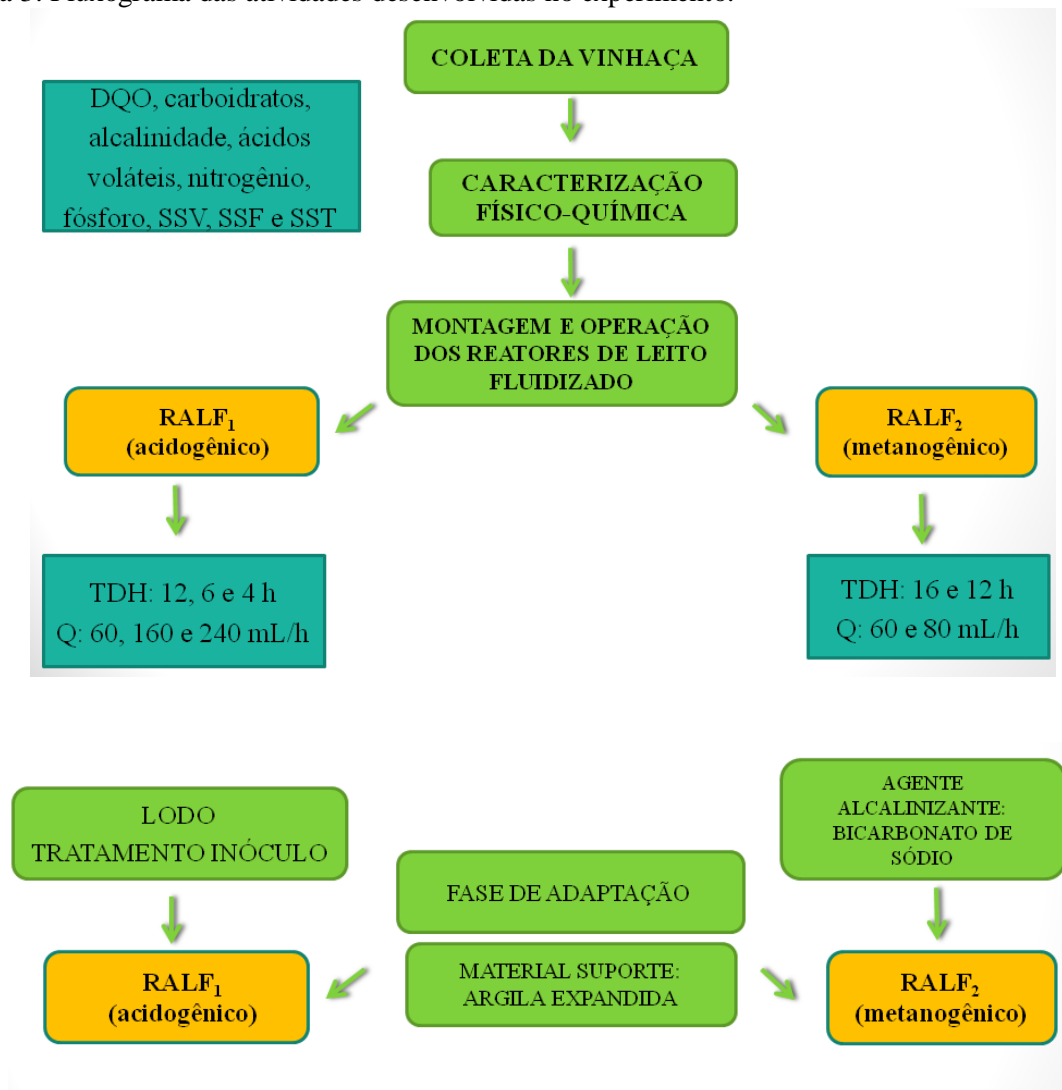
Fonte: Autor, 2016.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo foi escolhido um sistema combinado acidogênico-metanogênico, com o intuito de produzir separadamente hidrogênio e metano. Para uma melhor identificação, os reatores anaeróbios de leito fluidizado foram nomeados com as siglas RALF₁ (acidogênico) e RALF₂ (metanogênico). O RALF₁ foi alimentado com a vinhaça *in natura*, obtida do processamento da cana-de-açúcar, enquanto o RALF₂ foi alimentado pelo efluente do RALF₁.

A Figura 3 apresenta um fluxograma com as principais atividades desenvolvidas. Inicialmente a vinhaça foi coletada em uma usina de cana-de-açúcar e álcool localizada no Bairro do Benedito Bentes, em Maceió, Alagoas. A mesma foi armazenada em recipientes plásticos de 20 a 35 L e mantidos em freezer a -15 °C até o uso, quando era descongelado. Foram realizadas três coletas no decorrer do experimento, totalizando aproximadamente 450L.

Figura 3: Fluxograma das atividades desenvolvidas no experimento.



Em seguida a montagem e operação dos reatores, tanto do RALF₁ como do RALF₂, para ambos utilizamos como material suporte a argila expandida e passaram por uma fase de adaptação a fim de monitorar os principais parâmetros. Para o RALF₁ aplicamos o tratamento do lodo. E para o RALF₂ para o ajuste do pH utilizamos o bicarbonato de sódio.

4.1 Caracterização físico-química

As análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental, no Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Para a caracterização inicial da vinhaça foram determinadas a DQO, o pH, os teores de nitrogênio, sulfato, fósforo, sólidos e carboidrato, bem como a acidez.

As análises físico-químicas foram realizadas periodicamente. As determinações de pH, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), sólidos totais fixos (STF), ácidos voláteis e alcalinidade foram feitas de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). As concentrações de nitrogênio foram realizadas pelo método Kjeldhal (AOAC, 2002). A concentração de fósforo, pelo método da redução do ácido ascórbico, e a de sulfato pelo método de precipitação com cloreto de bário em meio ácido (APHA, 1998).

Para carboidratos foi utilizada a metodologia de Dubois et al. (1956), que se baseia no fato de que açúcares simples, complexos e seus derivados, incluindo metil ésteres com grupos redutores livres ou potencialmente livres, quando tratados com fenol e ácido sulfúrico concentrado, dão coloração amarelo-alaranjado, com uma reação sensível e coloração estável. Essa metodologia fornece a concentração de carboidratos em mg glicose /L.

Baseado no trabalho de Peixoto (2008), o procedimento de medição da vazão volumétrica de hidrogênio foi realizada através da quantificação do volume do gás pelo medidor Milligas-Counter durante 1 min, por 10 vezes consecutivas. O volume foi dado pela média aritmética dos valores obtidos.

4.2 Análises cromatográficas

A composição do biogás (H₂, CH₄ e CO₂) produzido durante a operação do RALF₁ e do RALF₂ foi monitorada em função do tempo por meio da técnica de cromatografia gasosa, em conformidade com o método aplicado por Maintinguer et al. (2008). Utilizou-se um cromatógrafo Shimatzu modelo GC 2010 (software GC Solution), com um detector de

condutividade térmica e argon como gás de transporte. As temperaturas do injetor, detector e coluna foram mantidas a 30 °C, 200 °C e 230 °C, respectivamente.

Os metabólitos solúveis (ácidos orgânicos voláteis e alcoóis) produzidos no reator acidogênico foram monitorados por cromatografia gasosa (cromatógrafo Shimatzu modelo GC 2010, software GC Solution) com detector de ionização de chama (FID) e coluna HP-INNOWAX de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, com hidrogênio como gás de arraste, de acordo com o método descrito por Adorno et al. (2014).

4.3 Frequência das análises

Na Tabela 2 é apresentada a frequência analítica para cada um dos reatores. De acordo com os resultados obtidos, foi determinada a influência de cada parâmetro nos reatores.

Tabela 2: Frequência nas análises para monitoramento dos reatores.

Análises	Frequência	
	RALF ₁	RALF ₂
pH e vazão	Diariamente	Diariamente
DQO	2 vezes/semana	2 vezes/semana
Carboidratos	2 vezes/semana	2 vezes/semana
Composição do biogás	4 vezes/semana	4 vezes/semana
Ácidos orgânicos e alcoóis	1 vez/semana	-
Alcalinidade e ácidos voláteis	-	2 vezes/semana

Fonte: Autor, 2016.

4.4 Material suporte

O material suporte utilizado neste trabalho foi a argila expandida, pelo bom desempenho da mesma apresentado em trabalhos anteriores (BARROS et al., 2011; AMORIM, 2013; MARTINS, 2015), facilidade de aquisição e baixo custo. A argila expandida a ser empregada possui as características físicas fornecidas na Tabela 3. A argila foi utilizada em ambos os reatores.

Tabela 3: Características físicas da argila expandida (cinasita).

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

Fonte: Ortega et al., 2001.

A argila expandida foi adquirida como pedras para uso de jardinagem por possuir, dentre outras características, densidade levemente superior à da água. Isso implica em baixo custo de bombeamento e garante a permanência das partículas de argila na parte inferior do reator, pois este possui fluxo é ascendente.

A argila foi lavada e colocada em um recipiente com água para o teste de seleção das partículas, onde as que apresentaram densidade maior que a da água, ou seja, as que ficaram no fundo do recipiente, serão utilizadas no reator.

A velocidade mínima de fluidificação e a vazão de recirculação para a argila expandida foram determinadas a partir de dados experimentais de velocidade superficial e perda de carga, conforme metodologia proposta por Amorim (2009). As características como dimensão, densidade e velocidade de mínima fluidificação são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Dimensão, densidade e velocidade mínima de fluidificação para as partículas de argila expandida.

Particula	ϕ (mm)	ρ (g/cm ³)	V_{mf} (cm/s)
Argila expandida	2,8 – 3,35	1,50	1,24

Fonte: Amorim, 2009.

4.5 Tratamento do inóculo

O lodo utilizado no experimento foi coletado num reator UASB usado no tratamento de efluente de suinocultura localizado no Centro de Ciências Agrárias (CECA) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), em Rio Largo/AL.

O lodo utilizado no reator RALF₁ passou por um tratamento térmico prévio, a fim de impedir o crescimento dos microrganismos metanogênicos consumidores de hidrogênio e permitir a formação de esporos das bactérias produtoras de hidrogênio. O pré-tratamento térmico foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Maintinguer et al. (2008), com uma adaptação utilizada por Kim et al. (2006), consistindo no aquecimento prévio do lodo por 10 min a 90 °C e posterior resfriamento em banho de gelo até que este atinja a temperatura de 25 °C. Após tratamento prévio, o lodo foi misturado ao afluente (vinhaça), onde passou a recircular do barrilete para o reator durante 48 h para promover um melhor contato entre o material suporte e os microrganismos. Como no RALF₂ o intuito é a produção de metano, não foi necessário tratamento prévio.

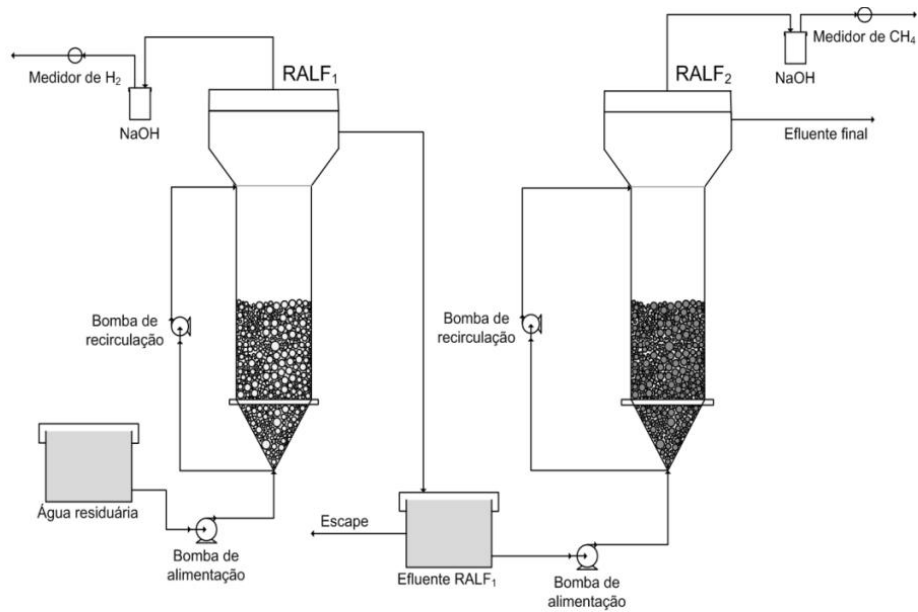
4.6 Reatores anaeróbios de leito fluidizado

Os reatores anaeróbios de leito fluidizado empregados no presente estudo foram construídos em acrílico transparente, com altura de 115 cm, diâmetro interno de 5 cm, diâmetro externo de 11 cm e volume total de 1,2 L, equipados com separadores gás-líquido para permitir a realização das análises das frações gasosa e líquida, coletadas separadamente. A Figura 4 mostra os reatores RALF₁ e RALF₂ montados em série, inicialmente vazios.

Para a alimentação do reator foi utilizada uma bomba DOSITEC, modelo DLX MA/A, com vazão máxima de 1 L/h e pressão máxima de 15 Bar, de acordo com dados do fornecedor. Já a bomba responsável pela recirculação foi uma bomba dosadora ECOSAN, com vazão de 10 a 200 L/h e pressão de 6 kg/cm², conforme dados do fornecedor.

O barrilete de alimentação do RALF₁ foi armazenado na geladeira, a 20 °C, a fim de evitar a fermentação da vinhaça.

Figura 4: Esquema de instalação e operação do RALF1 e RALF2.



Fonte: Autor, 2016.

Os reatores operaram continuamente, sob temperatura ambiente, sendo avaliada a carga orgânica volumétrica (COV) através da variação progressiva do tempo de detenção hidráulica (TDH) no qual os reatores foram submetidos, ou seja, não foi fixada nenhuma concentração inicial. Dessa forma, foram analisados os desempenhos dos reatores utilizando a vinhaça do processamento da cana-de-açúcar quanto à produção de hidrogênio no RALF₁ e à produção de metano no RALF₂.

Inicialmente, foram aplicados diferentes TDHs nos reatores, onde cada TDH representou uma fase anaeróbia. A vazão em cada fase experimental foi estabelecida em função do TDH correspondente, sendo obtida pela razão entre o volume útil do reator e o TDH. A operação para cada fase experimental para ambos os reatores, pode ser visualizada na Tabela 5.

Tabela 5: TDH e vazão adotada em cada fase experimental.

Fase Experimental	RALF ₁		RALF ₂	
	TDH (h)	Vazão (mL/h)	TDH (h)	Vazão (mL/h)
I	Adaptação	Adaptação	Adaptação	Adaptação
II	16	60	12	80
III	12	80	16	60
IV	6	160	-	-
V	4	240	-	-

Fonte: Autor, 2016.

Os valores dos TDHs foram determinados de acordo com Ferraz Júnior et al. (2014), que produziu hidrogênio a partir de TDHs de 24, 16, 12 e 8 h. Para a produção de metano, os autores Luo et al. (2010) e Hanfez et al. (2010) utilizaram TDHs de 96 e 10 h, respectivamente. Foram adotados valores decrescentes para o reator acidogênico e crescente para o reator metanogênico metano.

4.7 Montagem e operação dos reatores

Para que os reatores operassem continuamente, sob temperatura ambiente, foram analisados os desempenhos dos reatores utilizando a vinhaça do processamento da cana-de-açúcar quanto à produção de hidrogênio no RALF₁ e à produção de metano no RALF₂ (Tabela 5), conforme ilustrado na Figura 5.

Os reatores foram acompanhados durante 220 dias, passando por uma fase inicial de adaptação para promover a adesão dos microrganismos ao material suporte, verificar e ajustar os principais parâmetros, tanto para acidogênese quanto para metanogênese.

Inicialmente, percebeu-se que durante a alimentação do RALF₁ a vinhaça estava fermentando, o que interferiu diretamente na produção de hidrogênio; como medida, foi necessário refrigerá-la (20°C). Ao passar das fases, foi-se aperfeiçoando as mesmas em relação à diluição e à frequência na alimentação.

A diluição da vinhaça foi necessária por conta da sua elevada carga, medida que auxiliou uma melhor degradação microbiana, onde se percebeu após a diluição a produção do hidrogênio, que apresentou o melhor resultado no TDH de 4 h no mês de novembro.

No RALF₂, inicialmente, não se verificou a produção do metano a partir do efluente do RALF₁ sem tamponamento, sendo necessário o ajuste do pH com bicarbonato de sódio. Com o passar das fases, aumentou-se a concentração do bicarbonato, por dificuldades para manter o pH nas proximidades da neutralidade. Por não se ter um agitador mecânico, a alimentação foi corrigida e trocada diariamente. Após essa medida, a melhor produção de metano ocorreu no TDH de 12 h, durante os meses de agosto e setembro.

Figura 5: Esquema de operação de cada reator.

A C I D O G R Ê A N L I F C O 1	FASE DE ADAPTAÇÃO							
	VINHAÇA S/ DILUIÇÃO	FASE DE ADAPTAÇÃO	TDH (16h)	TDH (12h)	TDH (12h)	TDH (6h)	TDH (6h)	TDH (4h)
B A R R I L H E T E N Ã O R E F R I G E R A D O	BARRILHETE NÃO REFRIGERADO	BARRILHETE REFRIGERADO (22°C)	DILUIÇÃO (25% VINHAÇA + 75% ÁGUA)	DILUIÇÃO (25% VINHAÇA + 75% ÁGUA)	DILUIÇÃO (50% VINHAÇA + 50% ÁGUA)	DILUIÇÃO (50% VINHAÇA + 50% ÁGUA)	DILUIÇÃO (50% VINHAÇA + 50% ÁGUA)	DILUIÇÃO (50% VINHAÇA + 50% ÁGUA)
	ALIMENTAÇÃO SEMANAL	(Em todas as fases, apartir desse mês) ALIMENTAÇÃO SEMANAL	ALIMENTAÇÃO SEMANAL	ALIMENTAÇÃO SEMANAL	ALIMENTAÇÃO DIÁRIA	ALIMENTAÇÃO DIÁRIA	ALIMENTAÇÃO DIÁRIA	ALIMENTAÇÃO DIÁRIA
M E T A N O G R Ê A N L I F C O 2	FASE DE ADAPTAÇÃO	FASE DE ADAPTAÇÃO	TDH (16h)	TDH (16h)	TDH (12h)	TDH (12h)	TDH (16h)	TDH (16h)
	EFLUENTE RALF1 SEM TAMPONAMENTO	EFLUENTE RALF1 COM TAMPONAMENTO (2g/l de Bicarbonato de Sódio)	EFLUENTE RALF1 COM TAMPONAMENTO (2g/l de Bicarbonato de Sódio)	EFLUENTE RALF1 COM TAMPONAMENTO (3g/l de Bicarbonato de Sódio)	EFLUENTE RALF1 COM TAMPONAMENTO (6g/l de Bicarbonato de Sódio)	EFLUENTE RALF1 COM TAMPONAMENTO (8g/l de Bicarbonato de Sódio)	EFLUENTE RALF1 COM TAMPONAMENTO (8g/l de Bicarbonato de Sódio)	EFLUENTE RALF1 COM TAMPONAMENTO (8g/l de Bicarbonato de Sódio)
B A R R I L H E T E E M T E M P E R A T U R A A M B I E N T E	BARRILHETE EM TEMPERATURA AMBIENTE (Todas as fases)	BARRILHETE EM TEMPERATURA AMBIENTE (Todas as fases)	BARRILHETE EM TEMPERATURA AMBIENTE (Todas as fases)	BARRILHETE EM TEMPERATURA AMBIENTE (Todas as fases)	BARRILHETE EM TEMPERATURA AMBIENTE (Todas as fases)	BARRILHETE EM TEMPERATURA AMBIENTE (Todas as fases)	BARRILHETE EM TEMPERATURA AMBIENTE (Todas as fases)	BARRILHETE EM TEMPERATURA AMBIENTE (Todas as fases)
	ALIMENTAÇÃO SEMANAL	ALIMENTAÇÃO SEMANAL	ALIMENTAÇÃO SEMANAL	ALIMENTAÇÃO DIÁRIA	ALIMENTAÇÃO DIÁRIA	ALIMENTAÇÃO DIÁRIA	ALIMENTAÇÃO DIÁRIA	ALIMENTAÇÃO DIÁRIA
	19	38	69	98	131	161	192	220

Fonte: Autor, 2016.

4.8 Cálculos dos principais parâmetros

As definições matemáticas dos principais parâmetros aplicados neste trabalho para o rendimento do hidrogênio (HY), taxa de produção de H₂ (HPR), taxa de produção de CH₄ (MPR) e rendimento de CH₄ (MY) estão descritas, respectivamente, pelas Equações 14 a 17.

$$HY = \frac{\text{Quantidade de H}_2 \text{ produzido (mol)}}{\text{Quantidade de glicose consumida (mol)}} \quad (14)$$

$$HPR = \frac{\text{Quantidade de H}_2 \text{ produzido (L)}}{\text{TDH (h)} \times \text{Volume útil do reator (L)}} \quad (15)$$

$$MPR = \frac{\text{Quantidade de CH}_4 \text{ produzido (L)}}{\text{TDH (h)} \times \text{Volume útil do reator (L)}} \quad (16)$$

$$MY = \frac{\text{Quantidade de CH}_4 \text{ produzido (L)}}{\text{Quantidade de DQO consumida (g)}} \quad (17)$$

Para determinar o balanço de massa, foram usadas as relações estequiométricas de oxidação da glicose, da biomassa, do ácido acético, do ácido butírico, do ácido propiônico, do ácido capróico e do etanol para calcular a DQO efluente teórica, de acordo com as reações descritas pelas Equações 18 a 24.

Glicose:



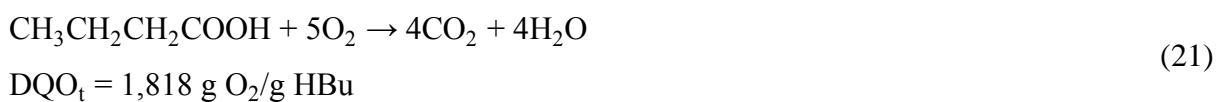
Biomassa:



Ácido acético:



Ácido butírico:

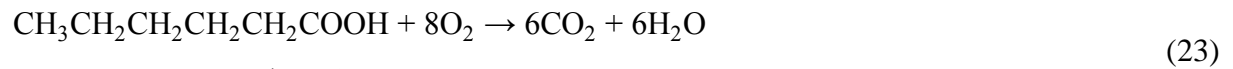


Ácido propiônico:



$$\text{DQO}_t = 1,513 \text{ g O}_2/\text{g HPr}$$

Ácido caprónico:



$$\text{DQO}_t = 2,207 \text{ g O}_2/\text{g HCa}$$

Etanol:



$$\text{DQO}_t = 2,090 \text{ g O}_2/\text{g EtOH}$$

A DQO teórica total foi dada pelo somatório da DQO teórica da biomassa e da glicose remanescente com as DQO teórica dos metabólitos produzidos durante o experimento (Equação 25).

$$\text{DQO}_{\text{Teórica total}} = \text{DQO}_{\text{Teórica total glicose}} + \text{DQO}_{\text{Teórica total da biomassa}} + \text{DQO}_{\text{Teórica total dos metabólicos}} \quad (25)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização físico-química da vinhaça.

Foram realizadas análises físico-químicas do efluente utilizado nos ensaios de biodigestão anaeróbia, cujos resultados estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6: Propriedades físico-químicas da vinhaça.

Parâmetro	Unidades	Vinhaça Bruta	Vinhaça Biodegradada
pH	-	4,42 ± 0,16	6,33 ± 0,56
DQO	mg/L	37882,16 ± 5843,75	11266,04 ± 4110,6
Carboidrato (glicose)	mg/L	12932,5 ± 2402,0	-
Fósforo	mg/L	78,56 ± 2,32	-
Nitrogênio total	mg/L	76,25 ± 46,70	-
Sólidos suspensos totais	mg/L	20367, 0± 106,1	2260,2 ± 1405,2
Sólidos suspensos fixos	mg/L	107,0 ± 43,8	1385,0 ± 1288,1
Sólidos suspensos voláteis	mg/L	20260,0 ± 62,2	875,2 ± 237,1
Ácidos Voláteis Totais	(mgH _{Ao} /L)	3148,61 ± 469,7	2462,3 ± 625,6
Alcalinidade	(mgCaCO ₃ /L)	ND	1744,5 ± 724,5

Fonte: Autor, 2016. ND = Não determinada.

Alguns autores caracterizaram a vinhaça e observaram valores próximos ao encontrado neste estudo, confirmando que a vinhaça é um excelente substrato para produção de biogás a partir da biodigestão da mesma.

Telles (2015) caracterizou a vinhaça para produção de hidrogênio e obteve 43341 mg/L, 14504 mg/L e 78 mg/L para demandas químicas de oxigênio (DQO), carboidratos e fósforo, respectivamente.

Santana Junior (2013) também utilizou a vinhaça e o melaço para produzir metano, obtendo na caracterização da vinhaça valores de 45000 mg/L para DQO e 62 mg/L para fósforo total, próximos ao encontrado neste trabalho.

Silva & Abud (2014) realizaram a biodigestão anaeróbia da vinhaça e a utilizaram como biofertilizante em sementes de feijão, obtendo valores 38911,2 mg/L para DQO, levando a concluir que a vinhaça é uma excelente fonte para o processo de biodigestão, alcançando um biofertilizante com baixa DQO (redução 66,7%).

Vale ressaltar que a vinhaça é um subproduto bem instável e que difere sua composição a depender da safra, condições da matéria-prima e processos industriais submetidos na produção de etanol.

5.2 Monitoramento do reator acidogênico (RALF₁).

Os parâmetros analisados no acompanhamento do reator acidogênico RALF₁ foram: pH, concentração de carboidratos, DQO, COV, concentração de metabólitos líquidos, produção e rendimento de hidrogênio e composição do biogás, detalhados a seguir.

5.2.1 pH

A Tabela 7 apresenta a variação do pH afluente relativo a cada fase de operação do RALF₁. Os dados indicam que o pH não sofreu grandes variações, com o pH efluente médio de operação do RALF₁ oscilando em torno de $4,00 \pm 0,11$, uma faixa adequada para a produção de hidrogênio, de acordo com a literatura (AMORIM et al., 2013; MARTINS, 2015).

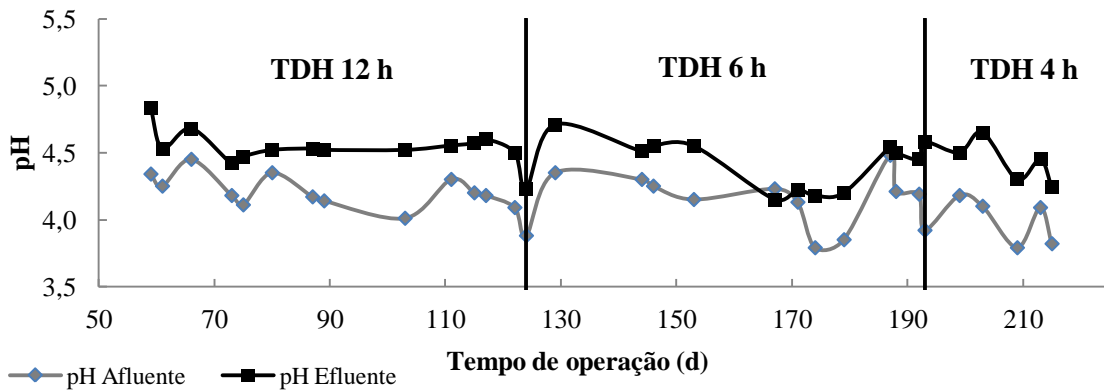
Tabela 7: Variação do pH afluente e pH efluente em função do TDH referente ao RALF₁.

TDH (h)	pH Afluente	pH Efluente
12	$4,17 \pm 0,07$	$4,52 \pm 0,03$
6	$4,20 \pm 0,12$	$4,53 \pm 0,10$
4	$4,00 \pm 0,13$	$4,46 \pm 0,11$

Fonte: Autor, 2016.

Na fase de adaptação, observou-se que a vinhaça estava fermentando e estava interferindo tanto no pH do efluente quanto na adaptação dos microrganismos acidogênicos. Como medida de controle, o barrilhete de alimentação do RALF₁ foi refrigerado a uma temperatura de 19 °C. A Figura 6 demonstra o comportamento do pH ao longo do experimento, onde se pode verificar uma continuidade ácida no reator.

Figura 6: Variação no pH afluente e efluente no RALF₁.



Fonte: Autor, 2016.

5.2.2 Concentração de carboidratos

A Tabela 8 apresenta os valores médios das concentrações de carboidratos totais (glicose) das correntes afluente e efluente, além das eficiências de conversão do sistema em função das fases. A Figura 7 ilustra a variabilidade das concentrações de carboidratos no afluente e efluente em função do tempo de operação.

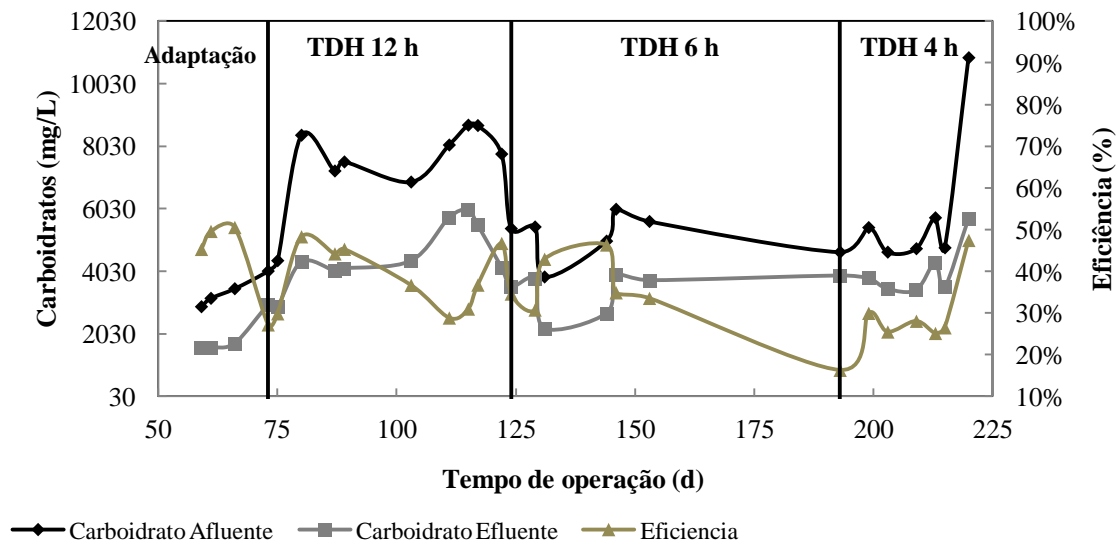
Tabela 8: Carboidratos totais no afluente e efluente e eficiência de conversão por fase do RALF₁.

TDH (h)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Eficiência (%)
12	7174 ± 1243	4411 ± 805	37 ± 0,07
6	5194 ± 653	3547 ± 350	30 ± 0,06
4	5003 ± 391	4016 ± 565	25 ± 0,03

Fonte: Autor, 2016.

A concentração de entrada (afluente) de carboidratos para o sistema teve mínimo de 2902 mg/L e máximo de 8710 mg/L. As médias das concentrações de carboidratos afluentes variaram em torno de 7174,55 mg/L (TDH = 12 h) e 5003 mg/L (TDH = 4 h). Verificou-se decréscimo tanto na média do afluente quanto na eficiência de conversão, fato observado à medida que o TDH diminuiu. Na Figura 8, observa-se que a maior eficiência de conversão deu-se no TDH de 12 h (48%) e a menor no TDH de 6 h (20%).

Figura 7: Variação da concentração dos carboidratos em forma de glicose afluente e efluente, e eficiência.



Fonte: Autor, 2016.

Contatamos que a elevada concentração da vinhaça foi determinante no decréscimo da eficiência de conversão, prejudicando assim a produção de hidrogênio.

5.2.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Tabela 9 apresenta os valores médios da DQO afluente e efluente, bem como a eficiência de remoção da DQO no RALF₁, com os gráficos de variabilidade das DQO afluente e efluente e de eficiência de remoção visualizados na Figura 8.

Tabela 9: DQO média no afluente e efluente da vinhaça e eficiência de conversão no RALF₁.

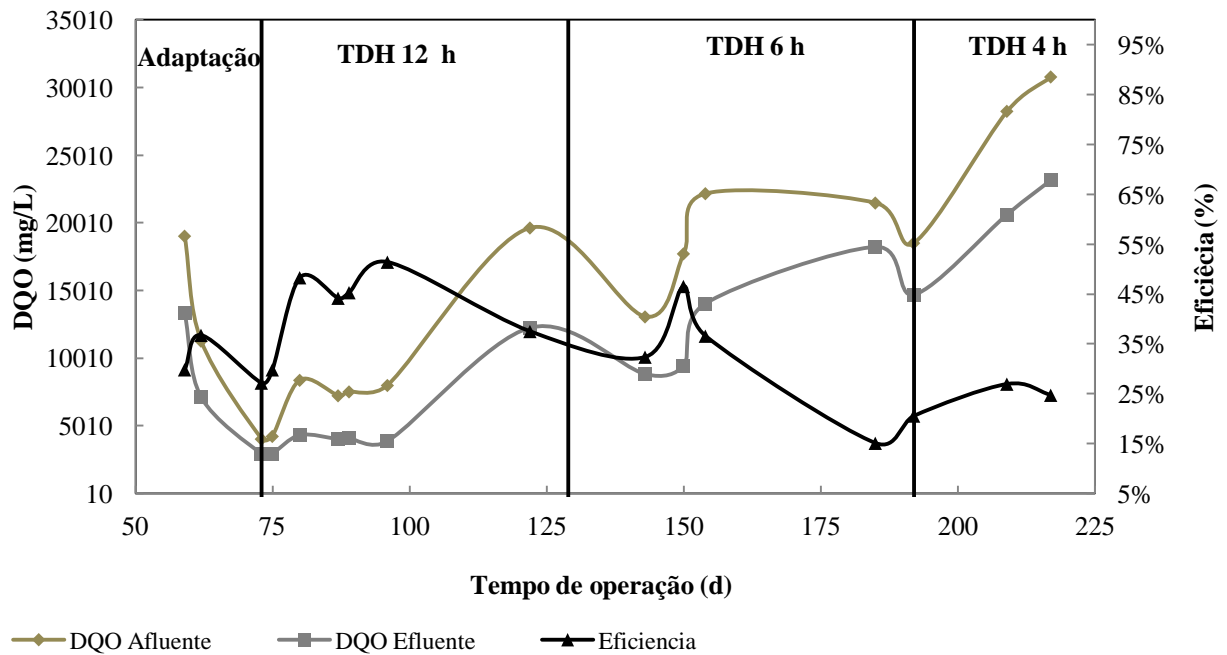
TDH (h)	DQO Afluente (mg/L)	DQO Efluente (mg/L)	Eficiência (%)
12	8443 ± 3201	4939 ± 2095	40 ± 0,07
6	18623 ± 2588	12656 ± 3128	32 ± 0,09
4	25871 ± 4895	19516 ± 1066	24 ± 0,02

Fonte: Autor, 2016.

A média dos valores da DQO de todas as fases foi de aproximadamente 14406 mg/L para o afluente e 9791 mg/L para o efluente, com uma eficiência média de remoção de 34%.

Na Figura 8, os resultados obtidos demonstram que diminuir o TDH provocou a redução no desempenho do reator em termos da remoção de DQO, fato que pode ter ocorrido pelos microrganismos presentes não conseguirem degradar toda matéria orgânica.

Figura 8: Variação da DQO afluente e efluente e eficiência de remoção da DQO do RALF₁.



Fonte: Autor, 2016.

Por meio da determinação da DQO verificou-se a eficiência de remoção da matéria orgânica em cada reator. Observa-se que a eficiência variou entre 40 e 24%. Telles (2015), utilizando a vinhaça como subproduto para produção de hidrogênio, alcançou uma eficiência de remoção da DQO entre 22 e 55%.

O efeito da concentração do substrato na estabilidade e na produção de hidrogênio ainda não é totalmente comprovado e esclarecido (AMORIM et al., 2012). A concentração de carboidrato influencia diretamente na formação dos metabólicos (ANTONOPOULOU et al., 2008). Em contrapartida, concentrações muito elevadas de substrato podem diminuir esta capacidade (SARIPAN; REUNGSANG, 2013).

5.2.4 Efeito da carga orgânica volumétrica na produção de hidrogênio

A princípio, não foi estipulado um valor fixo para COV, ou seja, variou-se tanto a DQO_{afluente} como também o TDH no decorrer de cada fase. Analisando o comportamento do reator, pode-se determinar a melhor faixa de COV para produção de hidrogênio, diante da condição do experimento.

De acordo com a Tabela 10, nota-se que as médias da COV afluente foram crescentes, variando entre 16 (TDH 12 h) e 155 mg/L (TDH 4 h), com a COV efluente se comportando

da mesma maneira, variando entre 9 (TDH 12 h) e 117 mg/L (TDH 4 h), à medida que o TDH diminui.

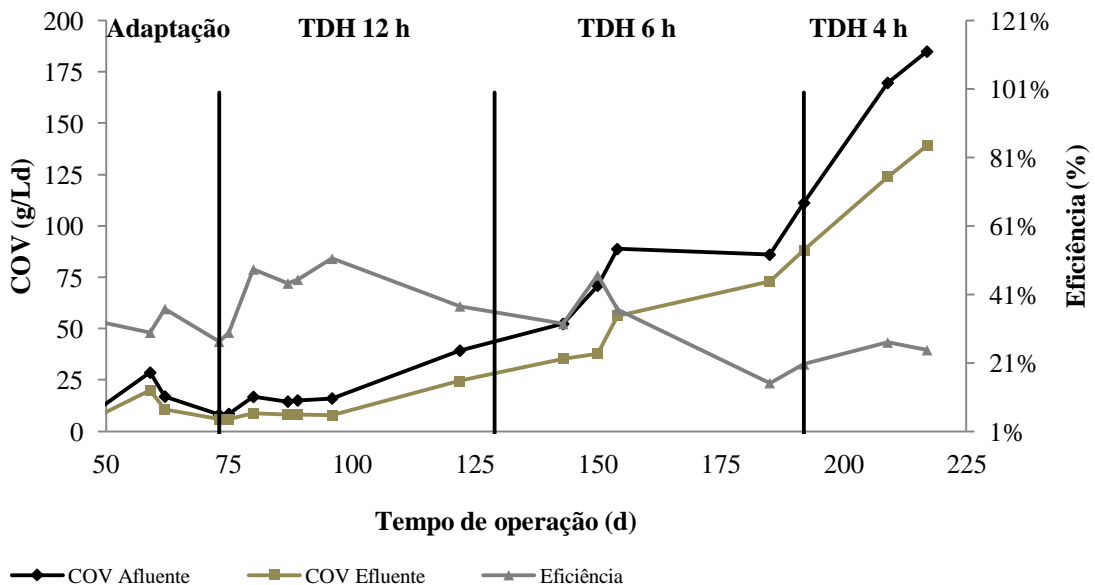
Tabela 10: COV média no afluente e no efluente e eficiência de conversão no RALF1.

TDH (h)	COV Afluente (g DQO/L d)	COV Efluente (g DQO/L d)	Eficiência (%)
12	16 ± 6,4	9 ± 4,19	40 ± 7,74
6	70 ± 12,4	43 ± 8,72	38 ± 5,37
4	155 ± 29,3	117 ± 19,2	24 ± 2,30

Fonte: Autor, 2016.

Pela Figura 9, percebe-se que à medida que o TDH diminui a COV aumenta e a eficiência do sistema decresce, verificando a maior eficiência no TDH de 12 h (51%) e a menor no TDH de 6 h (15%). Por sua vez, a maior produção e o maior rendimento de hidrogênio ocorreram no TDH de 4 h.

Figura 9: Variação da COV no afluente e no efluente e eficiência de remoção no RALF1.



Fonte: Autor, 2016.

Dessa maneira, foi verificado um crescimento na produção de hidrogênio e no rendimento à medida que houve um aumento na COV e, conseqüentemente, um decréscimo no TDH. Percebeu-se que no TDH de 4h, apresentou uma maior produção, pois o aumento da vazão auxiliou numa melhor renovação de microorganismos, ou seja, à medida que se

renovavam produziam os ácidos responsáveis pela produção do hidrogênio. Observamos que nos TDH de 12 e 6 h, houve um acúmulo de ácidos prejudicando o sistema, não sendo os microorganismos capazes de degradar totalmente essa elevada concentração.

Comportamento semelhante ao encontrado neste trabalho foi observado por Ferraz Júnior (2013), que utilizou a vinhaça de cana-de-açúcar em reatores mesofílico e termofílico, percebendo um aumento na produção e no rendimento de hidrogênio com o aumento da COV (36,2; 54,3 e 72,4 kg DQO/m³ d) e diminuição do TDH (24; 16 e 12 h), alcançando produção (76,7; 525,3 e 1023 mL H₂/L d) e rendimento (0,7; 1,7 e 2,4 mol H₂/mol glicose). Ao reduzir ainda mais o TDH (8 h), alcançou uma produção de 918,2 mL H₂/L d e um rendimento 1,4 mol H₂/mol glicose.

Santos (2014), também utilizando vinhaça como substrato para produção de hidrogênio, observou o comportamento crescente na produção de hidrogênio para uma concentração de 30000 mg DQO/L, com aumento da COV (90; 120; 180 e 360 kg DQO/m³ d) e diminuição do TDH (8; 6; 4 e 2 h), alcançando uma elevação na produção (0,32; 0,55; 0,63 e 0,81 L H₂/L h).

Na Tabela 11 estão dispostos os valores obtidos neste estudo. A taxa de produção de hidrogênio variou entre 0,10 e 0,33 L H₂/L h e o rendimento entre 2,23 e 2,40 mol H₂/mol glicose. A média global da produção volumétrica de hidrogênio foi de 2,74 L H₂/L h, enquanto o rendimento global foi de 0,18 mol H₂/mol glicose. A maior eficiência de conversão, 60%, ocorreu no TDH de 4 h.

Tabela 11: Valores médios da taxa de produção de hidrogênio (HPR), rendimento de hidrogênio (HY) e eficiência de conversão de cada fase do RALF1.

TDH (h)	HPR (L H₂/L h)	HY (mol H₂/mol glicose)	Eficiência (%)
12	0,10 ± 0,035	2,23 ± 0,40	56
6	0,13 ± 0,026	2,24 ± 0,17	56
4	0,33 ± 0,130	2,40 ± 0,05	60

Fonte: Autor, 2016.

O mesmo comportamento foi observado por outros autores (SHIDA et al., 2012; AMORIM et al., 2012; BARROS; SILVA, 2012), sob condições mesofílicas, alcançando uma crescente produção mediante o decréscimo do TDH.

Ren et al. (2010) conseguiram uma produção volumétrica de 0,40 L H₂/L h no TDH de 6 h, atingindo maiores produções em reator termofílico alimentado com vinhaça de cana-de-açúcar (0,43 a 1,96 L H₂/L h) no menor TDH aplicado (1 h).

Wang et al. (2013), em um reator CSTR alimentado com melaço da cana-de-açúcar, verificaram que o uso de menores TDH favorece a produtividade do hidrogênio, aumentando cerca de 4 vezes sua produção (3,18 mmol H₂/L h para 12,27 mmol H₂/L h) quando diminuiu o TDH (10 para 5 h).

No geral, sabe-se que a produção de hidrogênio é dependente do conteúdo de matéria orgânica, principalmente quando a fermentação ocorrer mediante baixos TDH e elevadas COV (WON et al., 2013). Em contrapartida, concentrações muito elevadas de substrato podem diminuir esta capacidade, levando a baixos valores na produção de hidrogênio (SARIPAN; REUNGSANG, 2013).

5.2.5 Composição do biogás

A Tabela 12 apresentam os resultados médios obtidos na avaliação do biogás produzido durante a operação do RALF₁. Notou-se que há uma relação entre a composição do biogás e a diminuição do TDH. Quando o TDH diminuiu de 12 para 6 h, o percentual de hidrogênio no biogás aumentou de 15,41 para 20,47%, ao passo que a próxima redução, até o TDH de 4 h, acarretou num aumento do percentual de hidrogênio para 32,85%.

Tabela 12: Percentagem de cada composição do biogás no RALF₁.

TDH (h)	%H ₂	%CH ₄	%CO ₂
12	15,41 ± 0,04	9,49 ± 0,12	75,1 ± 0,15
6	20,47 ± 0,13	15,51 ± 0,09	64,02 ± 0,23
4	32,85 ± 0,10	20,23 ± 0,09	46,93 ± 0,11

Fonte: Autor, 2016.

Telles (2015), empregando a vinhaça como substrato em reatores batelada para produção de hidrogênio, alcançou uma média em torno de 29,5% de H₂. Martins (2015) obteve uma média de 30,59% no TDH de 4 h a um pH de 4,35, utilizando RALF no tratamento de resíduos de uma indústria de processamento de coco.

Verifica-se que a presença do metano não foi inibida no decorrer das fases. Esse fato pode ter ocorrido pelo desgaste da argila expandida à medida que o TDH diminuía e a vazão aumentava, provocando zonas de estagnação onde os microrganismos metanogênicos

poderiam ter se desenvolvido. Ou pelo fato do tratamento térmico não ter sido eficiente para inibir as arqueas metanogênicas. Para concluir melhor esse comportamento seria necessário fazer um estudo microbiológico para determinar, especificamente, quais os microrganismos presentes no meio reacional.

Comportamento semelhante foi notado por Albanez (2015) utilizando vinhaça em bateladas sequenciais, onde para um pH afluente de 4,5 obteve 14% de CH₄ e 15% de H₂, enquanto que para um pH de 4,7 chegou a 23% de CH₄ e 9% de H₂.

Thanwised et al. (2012) avaliaram o efeito do TDH (24 - 3 h) na produção de hidrogênio a partir de águas residuais de tapioca e observaram formação de metano em pH baixos. A redução do TDH de 24 para 3 h resultou em um aumento do teor de metano, apresentando uma percentagem máxima de 3,7%.

Peixoto (2011) concluiu que tanto o efeito do TDH quanto a composição característica da vinhaça podem ter permitido a geração de microrganismos consumidores de hidrogênio (arqueas metanogênicas e bactérias redutoras de sulfato), constituintes básicos do lodo de uma estação de tratamento de efluente (ETE), fato observado neste trabalho.

Constatou-se que, mesmo como a presença de metano no RALF₁, não houve empecilho para produção de hidrogênio no sistema.

5.2.6 Produção de metabólitos

A vinhaça é considerada um substrato orgânico complexo, onde sua composição pode sofrer mudanças no decorrer de cada safra e em procedimentos operacionais do processamento do açúcar e do etanol. Baseado nisso, as rotas fermentativas e os ácidos orgânicos podem sofrer alterações.

Um resumo das concentrações de todos os metabólitos pode ser observado na Tabela 13. A Tabela 14, por sua vez, apresenta a porcentagem de cada metabólito produzido durante a operação do RALF₁. Detectou-se, em todas as fases de operação do RALF₁, a presença dos ácidos acético (12,2 - 7,9%), butírico (31,3 - 38,2%), isobutírico (2,5 - 1,9%), propiônico (16,2 - 23%), caprótico (1,3 - 1,2%) e valérico (1,7 - 1,1%), além de metanol (22 - 11,3%) e etanol (12,8 - 15,2%). O ácido butírico foi encontrado em maiores concentrações, seguido dos ácidos propiônico e acético. Os alcoóis presentes foram o metanol e etanol, sendo o metanol o que apresentou maiores concentrações. Os demais metabólitos se apresentaram em concentrações menores em comparação aos anteriormente mencionados.

Tabela 13: Concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF1.

	TDH (h)					
	12		6		4	
	mg/L	mM	mg/L	mM	mg/L	mM
Metanol	423,9	13,2	750,8	23,4	238,9	7,5
Etanol	354,1	7,7	529,6	11,5	464,6	10,1
Ác. isobutírico	131,0	1,5	109,0	1,2	114,0	1,3
Ác. propiônico	720,8	9,7	617,7	8,3	1129,7	15,3
Ác. acético	440,3	7,3	398,4	6,6	316,8	5,3
Ác. butírico	1653,1	18,8	970,5	11,0	2221,9	25,2
Ác. valérico	105,3	1,03	89,8	0,88	75,7	0,74
Ác. capróico	89,0	0,77	37,4	0,32	89,0	0,77

Fonte: Autor, 2016.

Tabela 14: Porcentagem de cada metabólito produzido durante a operação do RALF1.

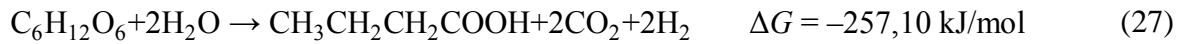
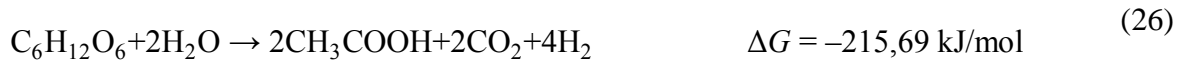
	TDH (h)		
	12	6	4
Metanol (%)	22,03 ± 7,7	36,97 ± 18,5	11,27 ± 3,4
Etanol (%)	12,79 ± 5,2	18,14 ± 6,2	15,25 ± 10,7
Ác. isobutírico (%)	2,48 ± 0,26	1,95 ± 0,23	1,96 ± 0,07
Ác. propiônico (%)	16,22 ± 4,4	13,17 ± 7,0	23,08 ± 3,5
Ác. acético (%)	12,22 ± 2,0	10,48 ± 1,4	7,98 ± 2,4
Ác. butírico (%)	31,27 ± 9,3	17,40 ± 3,4	29,18 ± 7,5
Ác. valérico (%)	1,72 ± 0,25	1,39 ± 0,15	1,12 ± 0,03
Ác. capróico (%)	1,28 ± 0,33	0,51 ± 0,15	1,16 ± 0,26
SMP (mM)	60,07	63,38	66,14

SMP =metabólitos totais produzidos (baseado na concentração molar)

Fonte: Autor, 2016.

A presença dos ácidos acético e butírico indicam rotas preferenciais na produção de hidrogênio, como mostra as Equações 26 e 27. As maiores concentrações desses ácidos foram observadas no TDH de 4 h para o ácido butírico (2221,9 mg/L ou 25 mM) e no TDH de 12 h para o ácido acético (440,3 mg/L ou 7,3 mM). Verificou-se que o ácido butírico apresentou as maiores concentrações no decorrer do experimento, evidenciando um direcionamento para a via fermentativa butírica. Roy et al. (2012) obtiveram, por meio da fermentação butírica de

águas residuárias oriundas das destilarias de álcool, sob condições termofílicas, um rendimento de 2,7 mol H₂/mol glicose.



As elevadas concentrações de ácido butírico estão relacionadas à carga orgânica volumétrica aplicada, fato observado no TDH de 4 h onde a média de COV aplicada foi de 155 g DQO/L d, gerando uma produção média de 2221,9 mg/L ou 25 mM de ácido butírico e uma produção de hidrogênio de 0,33 L H₂/L h, com rendimento volumétrico de 2,4 mol H₂/mol glicose.

Comportamento semelhante foi observado por Santos (2014), na produção de hidrogênio com vinhaça de cana-de-açúcar, alcançando maior concentração de ácido butírico (2705,8 mg/L) na maior carga volumétrica aplicada (120 kg/m³d). Intanoo et al. (2012), empregando águas residuais do processamento de álcool, observaram um aumento na concentração de ácido butírico de 2000 para 10000 mg/L à medida que a carga orgânica volumétrica foi elevada de 68 para 79 kg/m³d.

Quanto à presença do ácido acético, este provavelmente foi produzido através da homoacetogênese, ou seja, da conversão de H₂ e CO₂ em acetato. Observa-se que esta rota, ao invés de ser indicativa da produção de hidrogênio, é consumidora do mesmo. Desta forma, a presença de ácido acético, em maior concentração no TDH de 12 h (440,3 mg/L ou 7,3 mM) e, também, no TDH de 6 h (398,4 mg/L ou 6,6 mM), pode ter contribuído com menores produções volumétricas de hidrogênio (0,13 e 0,10 L H₂/L h), respectivamente. Fato semelhante foi observado por Arooj et al. (2008) e por Barros & Silva (2012), que constataram que a formação de ácido acético leva a uma redução na produção de hidrogênio.

O ácido propiônico foi o segundo metabólito mais presente durante o experimento. A presença do mesmo pode ser justificada pelo fato de que a rota metabólica que gera esse ácido ser a mais favorecida em relação às demais (Equação 28), pois a energia livre de Gibbs é superior.



A maior produção de ácido propiônico foi observada no TDH de 4 h (1129,7 mg/L ou 15,3 mM). No entanto, mesmo encontrando concentrações de ácido propiônico nessa fase, outras vias metabólicas favoráveis para produzir hidrogênio, etanol, acetato e butírico

prevaleceram. O melhor rendimento de produção de hidrogênio é justificado pela grande produção de ácido butírico no TDH de 4 h.

A elevada quantidade de ácido propiônico (23%) também está relacionada com o aumento da carga orgânica volumétrica (155 g DQO/L d), fato também verificado por Han et al. (2012) em um reator CSTR com melaço da refinaria de açúcar como substrato, onde o aumento da porcentagem de ácido propiônico de 0,8 a 18% elevou a COV de 8 para 32 kg/m³ d, crescimento este que não interferiu na produção de hidrogênio (8,67 mmol H₂/L h).

A presença do metanol e etanol em todas as fases deu-se pelo fato do resíduo ser proveniente do setor sucroalcooleiro, sendo provável que eles não tenham sido gerados pela digestão anaeróbia e, sim, sejam característicos da composição da vinhaça.

Contudo, sabe-se que a produção de etanol é considerada desfavorável à produção de hidrogênio (Equação 29). O TDH de 4 h apresentou 11,27 e 15,25% de etanol e metanol, respectivamente.



A produção dos ácidos isobutírico (1,96%), capróico (1,16%) e valérico (1,12%) foram observadas em pequenas quantidades no TDH de 4 h.

Os resultados dos metabólitos solúveis demonstram que, neste estudo, as maiores concentrações dos ácidos individualizados foram influenciadas pelo aumento da COV e que a rota predominante para produção de hidrogênio foi a da fermentação butírica. Além disso, o que difere este estudo dos demais relatados é a necessidade de controlar a manutenção dos microrganismos acidogênicos e prevenir a contaminação de outros organismos não produtores de hidrogênio.

5.2.7 Balanço de carbono

A $DQO_{teórica}$ foi menor do que a DQO_{medida} em todos os reatores (Tabela 15), o que indica a presença de outros metabólitos solúveis não identificados na análise cromatográfica realizada. Segundo Peixoto (2012), a principal razão para a dificuldade no balanço de massa pode ser atribuída à formação de metabólitos não monitorados ou à presença de outros sumidouros de elétrons envolvidos no processo anaeróbio, como o metano, que foi detectado no biogás. No entanto, é possível que os valores que faltam sejam metabólitos solúveis que não foram monitorados como compostos fenólicos (ácido tânico e ácido húmico), além de outros que possam estar presentes na vinhaça (WILKIE et al., 2000).

Tabela 15: Balanço de massa em termos da DQO na etapa acidogênica (RALF1).

	TDH (h)		
	12	6	4
Metanol	564,3	1126,2	358,4
Etanol	612,5	1106,9	971,1
Ác. isobutírico	309,1	198,4	207,5
Ác. propiônico	1178,8	934,5	1709,2
Ác. acético	588,3	424,7	337,8
Ác. butírico	3059,6	1764,3	4039,5
Ác. valérico	235,9	183,1	154,4
Ác. caprótico	297,4	82,3	195,7
Glicose	4196,7	3421,0	5144,3
Biomassa	1511,3	991,6	1507,5
Total	12553,8	10233,1	14625,4
Efluente	14441,6	13047,1	17749,3
$DQO_{Efluente} - DQO_{Total}$ (mg/L)	2233,0	2847,6	3123,9
Consistência (%)	86,0	79,4	82,6

DQO_t : Demanda química oxigênio teórica;

DQO_{Total} : soma de todas as DQO_t ;

$DQO_{Efluente}$: DQO efluente medida do RALF₁;

Consistência = $(1 - DQO_{Total})/DQO_{Efluente}$.

Fonte: Autor, 2016.

A diferença entre a $DQO_{Efluente}$ e a DQO_{Total} variou de 2233,0 (TDH 12 h) a 3123,9 mg/L (TDH 4 h), enquanto a consistência variou entre 86,0 e 82,6%. Telles (2015), utilizando a vinhaça como substrato em reatores batelada, alcançou em dos seus reatores uma diferença entre a $DQO_{Afluente}$ e a DQO_{Total} de 4007 a 3214 mg/L e uma consistência de 62,1 a 34,3%, no início e no final do ciclo.

Amorim (2009) encontrou uma diferença entre 25 e 1259 mg/L quando utilizou a concentração de glicose de 4000 mg/L. Reis (2010) obteve uma diferença máxima de 1602 mg/L, também utilizando glicose como substrato, na concentração 5000 mg/L.

No geral, observou-se que o balanço de carbono em relação à consistência apresentou um excelente resultado, o que pode estar relacionado à presença, em todas as fases, dos ácidos (acético, butírico, isobutírico, propiônico, capróico e valérico) e dos alcoóis (metanol e etanol), contribuindo para o fechamento do balanço.

Os dados observados na literatura, assim como os obtidos neste estudo, apontam para possível produção de outros metabólitos não detectados, como os ácidos láctico, fórmico, succínico, entre outros.

De acordo com o presente estudo, os melhores parâmetros para produção de hidrogênio em temperatura ambiente foram verificadas no pH em torno de 4,5 e TDH de 4 h, aplicando-se uma COV de $155 \pm 29,3$ g DQO/L d, o que ocasionou a maior produção e rendimento de hidrogênio ($0,33 \text{ L H}_2/\text{L h}$ e $2,40 \text{ mol H}_2/\text{mol glicose}$, respectivamente).

Um resumo dos principais parâmetros do RALF₁ está disposto na Tabela 16. Verificamos que um dos principais fatores que foram decisivos para produção de hidrogênio foram o TDH e as elevadas concentrações do substrato, no qual passou inicialmente pela hidrólise, em seguida com ajuda das bactérias fermentativas resultou nos metabólicos líquidos responsáveis pela produção do hidrogênio. A rota fermentação butírica foi mais propícia para produção de hidrogênio (APENDICE D).

Tabela 16: Resumo do comportamento do RALF1 em cada fase de operação.

TDH (h)	12	6	4
pH	4,52	4,53	4,46
E _{DQO} (%)	40	32	24
E _{glicose} (%)	37	30	25
COV (g DQO/L d)	17	70	155
HPR (L H ₂ /L h)	0,10 ± 0,035	0,13 ± 0,026	0,33 ± 0,13
HY (mol H ₂ /mol glicose)	2,23 ± 0,40	2,24 ± 0,17	2,40 ± 0,05
% H ₂	15,4	20,47	32,85
Metanol (mM)	13,2	24,3	7,5
Etanol (mM)	7,7	11,5	10,1
Ácido isobutírico (mM)	1,5	1,2	1,3
Ácido propionico (mM)	9,7	8,3	15,3
Ácido acético (mM)	7,3	6,6	5,3
Ácido butírico (mM)	18,8	11,0	25,2
Ácido valérico (mM)	1,03	0,88	0,74
Ácido capróico (mM)	0,77	032	0,77
DQO _{Efluente} - DQO _{Total} (mg/L)	2233,0	2847,6	3123,9

Fonte: Autor, 2016.

5.3 Monitoramento do reator metanogênico (RALF₂).

Os parâmetros analisados no acompanhamento do reator metanogênico RALF₂ foram: pH, DQO, COV, alcalinidade, ácidos voláteis totais (AVT), produção e rendimento do metano e, por fim, composição do biogás.

5.3.1 pH

A Tabela 17 apresenta a variação de pH afluente e efluente relativa a cada fase de operação do RALF₂. Os dados indicam que o pH não sofreu grandes variações, apresentando uma certa neutralidade, como previsto na literatura, quando as arqueas metanogênicas se desenvolvem melhor em um pH neutro (ESCALANTEA et al., 2009; PEIXOTO et al., 2012; AMORIM et al., 2013; ALBANEZ, 2015).

Tabela 17: Variação do pH afluente e pH efluente no RALF₂.

TDH (h)	pH Afluente	pH Efluente
Adaptação	5,29 ± 0,43	5,95 ± 0,48
12	5,21 ± 0,31	6,58 ± 0,32
16	5,75 ± 0,49	6,34 ± 0,75

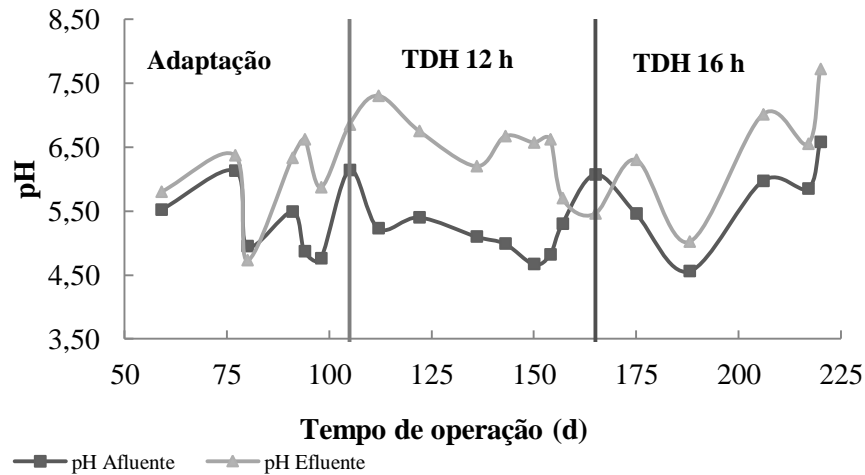
Fonte: Autor, 2016.

A variação do pH afluente foi entre 5,29 (Adaptação) e 5,75 (TDH = 16 h), enquanto o pH efluente variou de 5,95 (Adaptação) a 6,34 (TDH = 16 h). Para que o pH se mantivesse nessa faixa, o efluente do reator acidogênico (RALF₁) foi ajustado diariamente com a adição de bicarbonato de sódio (2 - 8 g/L), de acordo com a necessidade, pois o mesmo apresentou pH ácido, justificando sua utilização para tamponamento do meio reacional (BUITRÓN et al., 2014).

Ribas & Foresti (2010) avaliaram a influência do bicarbonato de sódio (NaHCO₃) no desempenho do reator anaeróbico em batelada sequencial com biomassa imobilizada, tratando vinhaça entre 55 e 35 °C. A remoção de DQO se comportou de maneira crescente e a suplementação de alcalinidade se mostrou essencial para a estabilidade do processo, sendo requerida em menor quantidade a 35 °C.

Na Figura 10, que ilustra a variação do pH, nota-se que na fase de adaptação o bicarbonato não foi capaz de manter o reator tamponado, o que explica a grande oscilação inicial no pH. Verificou-se um melhor tamponamento e controle do pH ao decorrer do TDH de 12 h. Ao aumentar o TDH para 16 h, percebeu-se nova oscilação.

Figura 10: Variação do pH afluente e efluente em função do tempo.



Fonte: Autor, 2016.

5.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Tabela 18 apresenta os valores médios da DQO afluente e efluente, bem como a eficiência de remoção da DQO no RALF₂ e a Figura 11 a variabilidade das DQOs e a eficiência do sistema.

Tabela 18: DQO média no afluente e no efluente e eficiência de conversão no RALF₂.

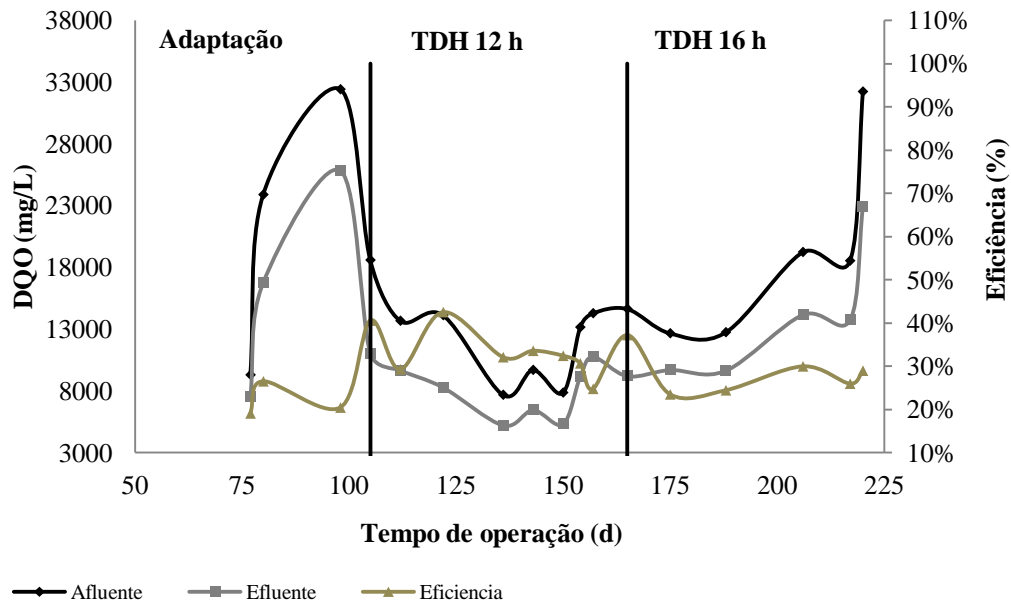
TDH (h)	DQO Afluente (mg/L)	DQO Efluente (mg/L)	Eficiência (%)
Adaptação	21860,11 ± 8382,73	16687,06 ± 6112,05	23,11 ± 0,10
12	12375,04 ± 2978,16	8229,31 ± 1930,88	33,19 ± 0,04
16	18335,06 ± 4994,38	13216,20 ± 3711,73	27,71 ± 0,03

Fonte: Autor, 2016.

As médias da DQO afluente foram decrescentes, variando entre 21860,11 (Adaptação) e 12375,04 mg/L (TDH = 12 h), fato também observado na DQO efluente, variando entre 16687,06 (Adaptação) e 8229,31 mg/L (TDH =12 h).

Os resultados obtidos demonstram que o aumento do TDH provoca a redução do desempenho do reator em termos da remoção de DQO. A média dos valores da DQO de todas as fases foi de aproximadamente 16152,41 mg/L para o afluente e 11481,93 mg/L para o efluente, com uma eficiência média de remoção de 29,5%.

Figura 11: Variação de DQO no afluente e no efluente e eficiência no RALF2.



Fonte: Autor, 2016.

O melhor desempenho do RALF₂ em relação à eficiência de remoção de DQO deu-se no TDH de 12 h (42,47%). No TDH de 16 h houve uma pequena redução para 29,92%, inferior à fase de Adaptação (26,46%). Como se reaproveita o efluente do RALF₁ para alimentação do RALF₂, esse efluente já vem fermentado e com presença de uma elevada carga orgânica, ou seja, a eficiência decresce, pois o reator não consegue degradar completamente esse material.

De acordo com Faria (2014), as baixas eficiências na remoção de DQO_{Total} pode ter ocorrido em virtude do aumento de compostos de difícil degradação, ocasionado pela recirculação do efluente.

5.3.3 Carga Orgânica Volumétrica (COV)

Pela Tabela 19 pode-se verificar que as médias da carga orgânica volumétrica (COV) afluente variaram entre 29,54 (Adaptação) e 27,50 g/L d (TDH = 16 h) e, para o efluente, entre 21,62 (Adaptação) e 19,82 g/L d (TDH = 16h). Percebeu-se, no geral, que à medida que a COV decrescia a eficiência do sistema aumentava e a melhor condição em relação à eficiência (31%) ocorreu no TDH 12 h e COV $24,75 \pm 5,95$ g DQO/L d.

Tabela 19: COV médias no afluente e no efluente e eficiência no RALF2.

TDH (h)	COV Afluente (g DQO/L d)	COV Efluente (g DQO/L d)	Eficiência (%)
Adaptação	29,54 ± 12,67	21,62 ± 10,3	27,95 ± 0,08
12	24,75 ± 5,95	16,45 ± 3,8	31,05 ± 0,04
16	27,50 ± 7,49	19,82 ± 5,6	27,51 ± 0,03

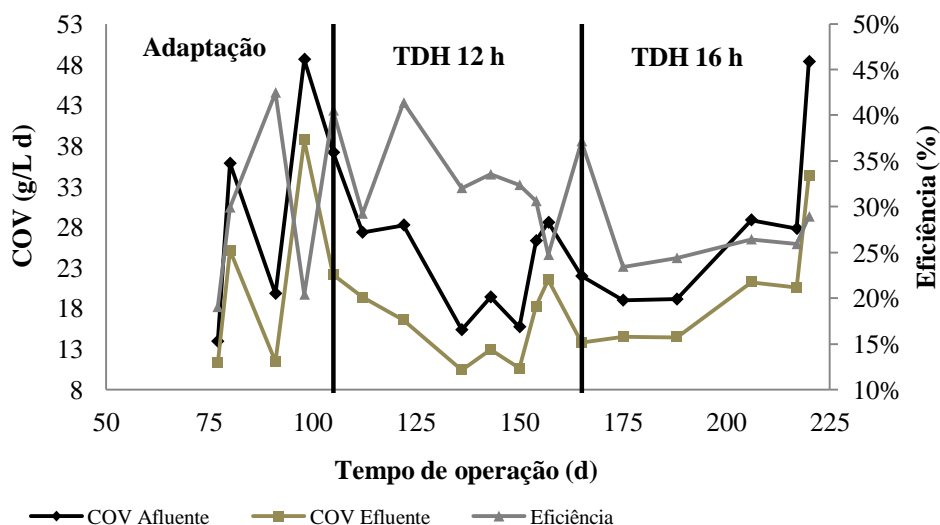
Fonte: Autor, 2016.

Mesmo comportamento foi encontrado por Faria (2014) ao avaliar a fermentação metanogênica mesofílica de melaço e termofílica de vinhaça em reatores UASB. Com uma COV média de 20 e 35 g DQO_{total}/L d no R₁ e R₂, respectivamente, constatou um decréscimo nos valores médios de DQO_{total} do afluente e efluente dos reatores UASB (13245 e 11045 mg/L para R₁ e R₂, respectivamente). Nos primeiros 44 d de operação, as eficiências médias de remoção de DQO_{total} foram 17, 12 e 26%, nos reatores UASB R₁, R₂, R₁+R₂.

Em contrapartida, Santana Junior (2013) utilizou a vinhaça como subproduto para produção de metano e alcançou os maiores valores de produção volumétrica de metano com o aumento da COV. Com a aplicação de COV de 7,5 a 12,5 e de 6,5 a 11,3 g DQO_{total}/L d, atingiu uma produção de 0,205 e 0,365 L CH₄/L d, no R₁ e no R₂, respectivamente.

O comportamento da COV no reator metanogênico é mostrado na Figura 12, onde se observa o aumento da eficiência com decréscimo da COV afluente e efluente. Elevados valores de COV levaram ao acúmulo de ácidos voláteis (AVT), o que pode prejudicar a produção de metano e ocasionar falência do reator.

Figura 12: Variação da COV no afluente e no efluente e eficiência no RALF2.



Fonte: Autor, 2016.

5.3.4 Alcalinidade e ácidos voláteis totais

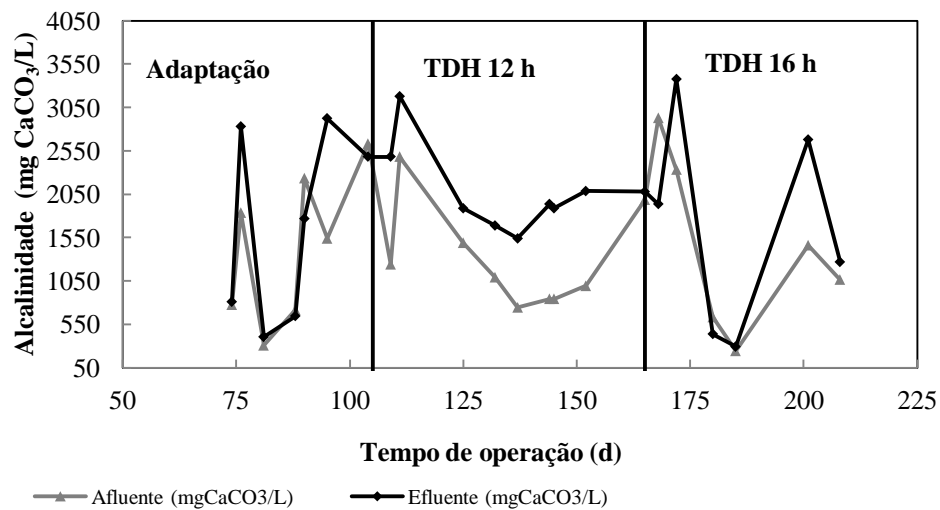
A Tabela 20 apresenta os valores médios de alcalinidade afluente e efluente do RALF₂ em função dos valores de TDH e a Figura 13 a variabilidade nos valores de alcalinidade total afluente e efluente em função do tempo de operação.

Tabela 20: Alcalinidade média no afluente e no efluente no RALF₂.

TDH (h)	Afluente (mg CaCO ₃ /L)	Efluente (mg CaCO ₃ /L)
Adaptação	1234,99 ± 635,16	1305,60 ± 943,55
12	1373,65 ± 551,67	1563,65 ± 389,84
16	1406,04 ± 771,51	1665,12 ± 836,50

Fonte: Autor, 2016.

Figura 13: Variação da alcalinidade no afluente e no efluente para o RALF₂.



Fonte: Autor, 2016.

Os valores médios da alcalinidade afluente apresentaram variação entre 1234,99 (Adaptação) e 1406,04 mg CaCO₃/L (TDH = 16 h) e o efluente entre 1305,60 (Adaptação) e 1665,12 mg CaCO₃/L (TDH = 16 h), um comportamento crescente que ocorreu à medida que o sistema começou a ser tamponado com a adição do bicarbonato de sódio.

Percebeu-se pela Figura 13 que foi difícil o controle e a manutenção na estabilidade do sistema no RALF₂ e que no TDH de 12 h houve uma melhor estabilidade, com um valor máximo de 2482,5 e 3177,6 mg CaCO₃/L afluente e efluente, respectivamente. Verificou-se,

também, que as elevadas concentrações de COV influenciaram os altos valores de alcalinidade.

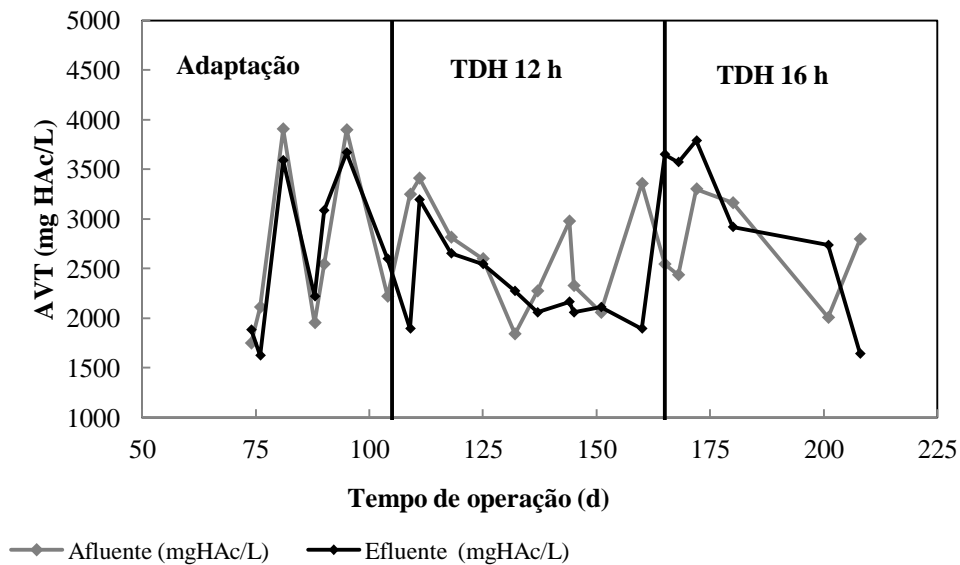
A Tabela 21 apresenta as variações médias das concentrações de ácidos voláteis totais (AVT), na forma de ácido acético (HAc) e a Figura 14 ilustra a variação AVT no afluente e no efluente em função do tempo de operação do RALF₂.

Tabela 21: AVT médio afluente e efluente do RALF₂.

TDH (h)	Afluente (mg HAc/L)	Efluente (mg HAc/L)
Adaptação	2692,82 ± 805,52	2677,92 ± 769,60
12	2603,77 ± 451,66	2387,29 ± 319,37
16	2799,94 ± 405,18	2885,64 ± 681,63

Fonte: Autor, 2016.

Figura 14: Variação média dos AVT no afluente e no efluente do RALF₂.



Fonte: Autor, 2016.

As médias de AVT não apresentaram variações significativas em relação à fase de adaptação e o TDH de 16 h, onde o efluente variou de 2692,82 (Adaptação) para 2799,94 mg HAc/L (TDH =16 h) e o afluente de 2677,92 (Adaptação) para 2885,64 mg HAc/L (TDH =16 h). Por sua vez, houve um comportamento decrescente na fase de adaptação em relação TDH de 12 h, com AVT no efluente 2603,77 e no afluente, 2387,29 mg HAc/L. Este acúmulo de AVT ocorreu por conta das elevadas concentrações de COV, que também prejudicam a produção das arqueas metanogênicas.

Mota et al. (2013) também observaram este fato em bioreator de membrana anaeróbia de duas etapas para o tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar, verificando uma contínua acumulação de AVT no reator metanogênico, provavelmente porque a população de arqueas metanogênicas não foi suficientemente enriquecida e aclimatadas.

No presente trabalho, verificou-se que os maiores índices de Alcalinidade não foram suficientes para neutralizar os maiores valores de AVT durante todo o experimento, deixando o meio reacional cada vez mais ácido. O acúmulo de AVT, resultou na baixa produção de metano.

5.3.5 Produção e rendimento do metano no RALF₂

A Tabela 22 apresenta os valores médios referentes ao rendimento de metano (MY), à produção de metano (MPR) e à eficiência de remoção da DQO para o sistema RALF₂. A Figura 15 exhibe a variabilidade da taxa de produção e do rendimento de metano em função tempo de operação e a Figura 19, a eficiência de remoção de DQO.

Tabela 22: Médias do rendimento e da produção de metano, eficiência de remoção e TDH no RALF₂.

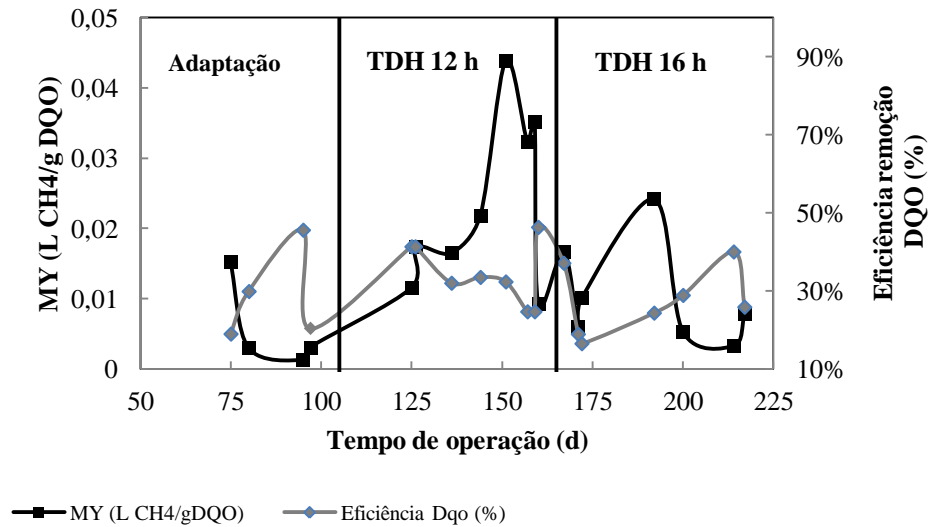
TDH (h)	MY (L CH ₄ /g DQO)	MPR (LCH ₄ /L h)	Eficiência de remoção de DQO (%)
Adaptação	0,0057 ± 0,004	0,00138 ± 0,00015	28,74 ± 0,09
12	0,0235 ± 0,010	0,00708 ± 0,0023	34,56 ± 0,06
16	0,010 ± 0,005	0,0020 ± 0,0005	29,93 ± 0,08

Fonte: Autor, 2016.

O maior rendimento médio de metano e a maior produção média ocorreram na fase correspondente ao TDH de 12 h, com valores de 0,0235 L CH₄/g DQO e 0,00708 L CH₄/Lh, respectivamente.

Na Figura 16 se verifica que, mesmo aumentando o TDH de 12 para 16 h, o maior rendimento ocorreu no TDH de 12 h. Quanto à eficiência de remoção de DQO, este TDH também apresentou as maiores médias (34,56%), percebendo-se menos oscilações, o que colaborou com um maior rendimento de metano. A maior produção foi 0,00708 L CH₄/g DQO.

Figura 15: Rendimento de metano e eficiência de remoção em função do tempo de operação no RALF₂.

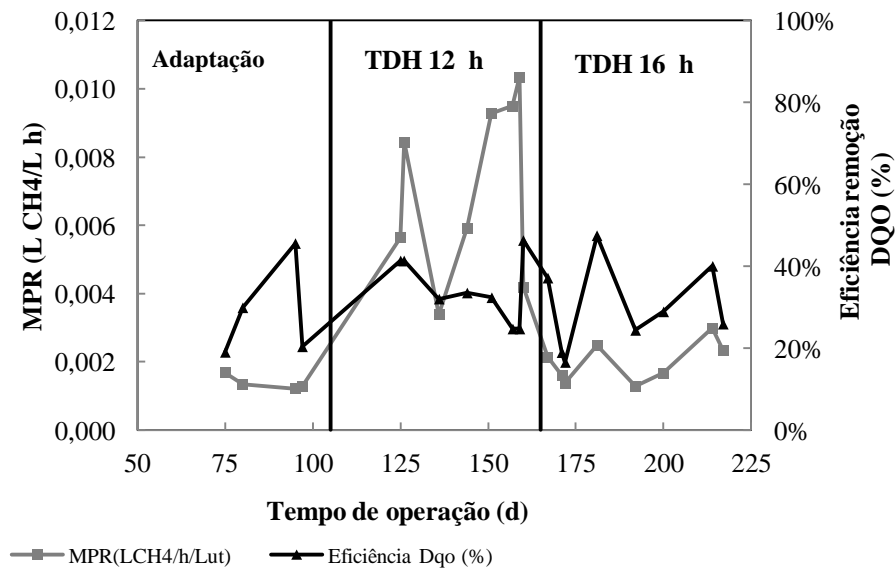


Fonte: Autor, 2016.

Faria (2014) estudou o desempenho de dois reatores UASB em série na faixa de temperatura termofílica, utilizando a vinhaça diluída como substrato, alcançando produção volumétrica e produção específica de metano de até 0,46 mL CH₄/L d e de 0,16 L CH₄/g DQO, respectivamente.

No geral, nota-se que a MPR e o MY cresceram no TDH 12 h e decresceram no TDH de 16 h, ou seja, o aumento no TDH não foi favorável.

Figura 16: Produção de metano em função do tempo de operação e eficiência de remoção no RALF₂.



Fonte: Autor, 2016.

5.3.6 Composição do biogás no RALF₂

A Tabela 23 apresentam os resultados médios obtidos na avaliação do biogás produzido durante o acompanhamento do RALF₂. Observa-se que em ambas as fases detectaram-se os gases H₂, CO₂ e CH₄. Em relação à composição do biogás, verifica-se o melhor resultado no TDH de 12 h, o qual apresentou maior no percentual de CH₄ (51,81%) e menor percentual de H₂ (1,7%) e CO₂ (46,49%).

Tabela 23: Percentagem da composição do biogás no RALF₂.

TDH (h)	%H ₂	%CH ₄	%CO ₂
Adaptação	5,32 ± 0,08	21,49 ± 0,07	73,19 ± 0,12
12	1,70 ± 0,03	51,81 ± 0,16	46,49 ± 0,17
16	5,54 ± 0,07	38,92 ± 0,06	55,54 ± 0,08

Fonte: Autor, 2016.

Nota-se que houve uma pequena produção de hidrogênio na fase metanogênica, esse fato pode ter ocorrido pelo acúmulo de AVT, pois o meio reacional ácido contribuir para essa produção.

Os melhores parâmetros para a produção de metano foram encontrados no TDH de 12 h, no qual o efluente apresentou um pH em torno de 6,58, havendo a correção com bicarbonato de sódio. Aplicou-se uma COV média de 24,75 ± 5,95 g DQO/L d, alcançando uma produção volumétrica de 0,00708 L CH₄/L h e um rendimento de 0,0235 L CH₄/g DQO. A composição do biogás foi 51,81% de CH₄, 1,7% de H₂ e 46,49% de CO₂.

O resumo dos principais parâmetros pode ser visto na Tabela 24. Verificou-se que em relação ao reator metanogênico o parâmetro que foi determinante para produção de metano foi o pH. E que é necessário um melhor controle nas concentrações de AVT e Alcalinidades para uma melhor funcionalidade do reator. A produção de metano deu-se graças à presença das bactérias consumidoras de hidrogênio que com seu consumo mais acetato e/ou CO₂, resultante da acetogêneses, as áqueas metanogênicas hidrogenotróficas e acetoclásticas produziram o metano presente no nosso trabalho (APENDICE D).

Tabela 24: Resumo do comportamento do RALF2 em cada fase de operação.

TDH (h)	Adaptação	12	16
pH	5,95	6,58	6,34
E _{DQO} (%)	23,11 ± 0,10	33,19 ± 0,04	27,71 ± 0,03
E _{COV} (%)	27,95 ± 0,08	31,05 ± 0,04	27,51 ± 0,03
AVT (mg HAc/L)	2677,92 ± 769,6	2387,29 ± 319,3	2885,64 ± 681,6
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	1305,6 ± 943,5	1563,65 ± 389,84	1665,12 ± 836,5
MPR (L CH ₄ /L h)	0,00138 ± 0,00015	0,00708 ± 0,0023	0,0020 ± 0,0005
MY (L CH ₄ /g DQO)	0,0057 ± 0,004	0,023 ± 0,01	0,010 ± 0,005
% CH ₄	21,49 ± 0,07	51,8 ± 0,16	38,92 ± 0,06

Fonte: Autor, 2016.

6. CONCLUSÃO

Os resultados dessa pesquisa indicam que o uso da vinhaça de cana-de-açúcar como substrato, no sistema de duas fases, pode ser adotado para produção simultânea de hidrogênio e metano, visto que a geração dos respectivos gases foi detectada.

Conclui-se que a vinhaça é um substrato muito instável e de composição complexa. Mesmo possuindo uma elevada concentração de carboidrato (indicativo para produção de hidrogênio), verificou-se que essa concentração contribuiu primeiramente para formação ácidos e alcoóis, enquanto que fatores como TDH e COV influenciaram a produção de hidrogênio.

A produção do metano a partir do efluente do RALF₁ indicou que o mesmo ainda possuía matéria orgânica suficiente para ser degradada na etapa seguinte, sendo alcançada em pequenas quantidades, o que pode ter ocorrido devido às elevadas concentrações de AVT no efluente do RALF₁ e às dificuldades de controle no pH durante as operações do reator metanogênico. Todavia, é possível produzir metano a partir do efluente do RALF₁.

O comportamento do TDH na produção de hidrogênio demonstrou que sua produção aumenta à medida que o TDH diminui. Ao longo das fases, observou-se um incremento da produção volumétrica de hidrogênio de 0,13 para 0,33 L H₂/L h, quando o TDH passou de 6 h para 4 h. Em contrapartida, esse fato não foi observado para produção de metano, onde à medida que o TDH aumentava havia um decréscimo na sua produção, de 0,023 para 0,010 L CH₄/L h, quando o TDH foi de 12 para 16 h, respectivamente.

Em relação à COV foi verificado um crescimento na produção e no rendimento de hidrogênio à medida que havia um aumento na COV. O aumento da COV de 70 para 115 g DQO/L d levou a um incremento na produção e rendimento de hidrogênio, de 0,13 L H₂/L h e 2,24 mol H₂/mol glicose para 0,33 L H₂/L h e 2,40 mol H₂/mol glicose, respectivamente. Em contrapartida, para produção de metano, o aumento da COV média de 24,75 para 27,50 g DQO/Ld gerou um decréscimo na produção volumétrica, de 0,00708 para 0,0020 L CH₄/L h, e no rendimento, de 0,0235 para 0,010 L CH₄/g DQO.

Detectou-se, em todas as fases de operação do RALF₁, a presença dos ácidos acético (12,2 - 7,9%), butírico (31,3 - 38,2%), isobutírico (2,5 - 1,9%), propiônico (16,2 - 23%), capróico (1,3 - 1,2%) e valérico (1,7 - 1,1%), além de metanol (22 - 11,3%) e etanol (12,8 - 15,2%). Percebeu-se que as maiores concentrações dos ácidos individualizados foram influenciadas pelo aumento da COV e que a rota predominante para produção de hidrogênio foi a da fermentação butírica. No TDH de 4 h, onde a média de COV aplicada foi de 155 g

DQO/L d, gerou-se uma produção média de 2221,9 mg/L ou 25 mM de ácido butírico, condição onde também houve a melhor produção e rendimento de hidrogênio.

Em relação à composição do biogás foi constatada, nos dois reatores, a presença de CO₂, H₂ e CH₄. O melhor resultado para produção de hidrogênio foi no TDH de 4 h, com um percentual de 32,85% e, para produção de metano, no TDH de 12 h, com um percentual de 51,81%.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a otimização do sistema de produção simultânea de hidrogênio e metano, propõe-se para o RALF₁:

- Refrigerar o efluente, a fim de evitar a fermentação da vinhaça e manter o pH na faixa adequada;
- Caracterizar a vinhaça para avaliar a necessidade de diluição e adição de alguma fonte de carboidrato;
- Investigar um tratamento prévio, além do tratamento térmico;
- Fixar valores para as COVs;
- Fazer uma análise microbiológica e de inibição na produção.

Para o RALF₂, sugere-se:

- Utilizar um agitador mecânico para auxiliar a homogeneização do agente alcalinizante, contribuindo com uma maior eficiência de tamponamento do meio reacional;
- Avaliar diferentes bases como agente alcalinizante;
- Trocar a alimentação e ajustar diariamente o afluente, com a finalidade de evitar a fermentação da vinhaça.
- Fazer uma análise microbiológica e de inibição na produção.

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.

AOAC. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**, 17th ed., Gaithersburg: Ed. William Horwitz, 2002.

ALBANEZ, R. **Codigestão de vinhaça e melão em biorreator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada visando a produção de hidrogênio**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 314 f., 2015.

AMORIM, E. L. C. **Efeito da concentração de glicose e da alcalinidade na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 163 f., 2009.

AMORIM, E. L. C.; BARROS, A. R.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; SILVA, E. L. Anaerobic fluidized bed reactor with expanded clay as support for hydrogen production thorough dark fermentation of glucose. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p.783-790, 2009.

AMORIM, E. L. C.; SADER, L. T.; SILVA, E. L. Effect of substrate concentration on dark fermentation hydrogen production using an anaerobic fluidized bed reactor. **Applied Biochemistry Biotechnology**. v.166, p1248-1263, 2012.

AMORIM, N. C. S. **Produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbio de leito fluidificado**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia, Maceió, 106 f. 2012.

AMORIM, N. C. S.; OLIVERA, A. M.; SOLOMON K. R.; AMORIM, E. L. C. Produção de hidrogênio e metano a partir da manipueira em fases separadas. **8º Congresso Internacional de Bioenergia**, São Paulo, 2013.

ANTONOPOULOU, G.; GAVALA, H. N.; SKIADAS, I. V.; ANGELOPOULOS, K.; LYBERATOS, G. Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. **Bioresource Technology**, v. 99, 110–119, 2008.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th. edn. American Public Health Association**. Washington, DC: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation; 1998.

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

ARIMI, M. M.; ZHANG, Y.; GÖTZ, G. KIRIAMITI, K.; GEIBEN, S. U. Antimicrobial colorants in molasses distillery wastewater and their removal technologies. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n.87, p. 34 a 43, 2014.

AROOJ, M. F.; HAN, S. K.; KIM S. H.; KIM, D. H.; SHIN, H. S. Effect of HRT on ASBR converting starch into biological hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**. v 33, p 6509-6514, 2008.

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, 101 f. 2009.

BARROS, A. R.; ADORNO, M. A. T.; SAKAMOTO, I. K.; MAINTINGUER, S. I.; VARESCHE, M. B. A.; SILVA, E. L. Performance evaluation and phylogenetic characterization of anaerobic fluidized bed reactors using ground tire and pet as support materials for biohydrogen production. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3840-3847, 2011.

BARROS, A. R.; SILVA, E. L. Hydrogen and ethanol production in anaerobic fluidized bed reactor: Performance evaluation for three support materials under different operating conditions. **Biochemical Engineering Journal**, v. 61, p. 59-65, 2012.

BARROS, G. V. **Conversão anaeróbia de vinhaça e melão em reatores UASB inoculados com lodo granulado**. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Jaboticabal–SP, 88f, 2013.

BNDS – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Bioetanol de cana-de-açúcar: **Energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro, 2008, 316p.

BOXMA, B.; GRAAF, R. M.; VAN DER STAAY, G. W. M.; VAN ALEN, T. A.; RICARD, G.; GABALDON, T.; VAN HOEK, A. H. A. M.; MOON-VAN DER STAAY, S. Y.; KOOPMAN, W. J. H.; VAN HELLEMOND, J. J.; TIELENS, A. G. M.; FRIEDRICH, T.; VEENHUIS, M.; HUYNEN, M. A.; HACKSTEIN, J. H. P. Anaerobic mitochondrion that produces hydrogen. **Nature**, v. 434, p. 74-79, 2005.

BUITRÓN G, CARVAJAL C. Biohydrogen production from Tequila vinasses in an anaerobic sequencing batch reactor: effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention time. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9071-9077, 2010.

BUITRÓN, G.; KUMAR, G.; MARTINEZ-ARCE, A; MORENO, G. Hydrogen and methane production via a two-stage processes (H₂-SBR + CH₄-UASB) using tequila vinasses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 19249-19255, 2014.

CABELLO, P. E.; SCOGNAMIGLIO, F. P; TERÁN, F. J. C. Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidizado. **Engenharia Ambiental**, v.6, n.1, p.321-338, 2009.

CHANG, J.S.; LEE, K.S.; LIN, P.J. Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 1167-1174, 2002.

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

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

CHEN, W-M; TSENG, Z-J; LEE, K-S; CHANG, J-S. Fermentative hydrogen production with *Clostridium butyricum* CGS5 isolated from anaerobic sewage sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1063-1070, 2005.

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

CHRISTOFOLETTI, C. A.; FRANCISCO, A.; FONTANETTI, C. S. Biosolid soil application: toxicity tests under laboratory conditions. **Applied and Environmental Soil Science**, Nasr City, p.1-21, 2012.

CHRISTOFOLETTI, C.A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**. v 33, p 2752-61, 2013.

CORTEZ, L. A. B.; SILVA, A.; LUCAS JUNIOR, J.; JORDAN, R. A.; CASTRO, L. R. de. Biodigestão de efluentes. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S. (Coord.). **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007. cap. 15, p. 493-529.

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.

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

ESCALANTEA E. F M.; ORTIZA C. P.; CORONA J. N.; GARCIA Y.G.L.; BORIES A.; PULIDO H. G. Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of *Agave tequilana* Weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. **Biomass and Bioenergy**, v.33, n. 1, p. 14-20, 2009.

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

FARIA , A. A. A. **Fermentação metanogênica mesofílica de melão e termofílica de vinhaça em reatores uasb**. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Câmpus de Jaboticabal-SP, 73f, 2014.

FARIA, A. A. A. **Fermentação metanogênica mesofílica de melão e termofílica de vinhaça em reatores UASB**. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) -

Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Campus de Jaboticabal-SP. 59 f., 2014.

FEIDEN, A. **Tratamento de águas residuárias de indústria de fécula de mandioca através de biodigestor anaeróbico com separação de fases em escala piloto.** Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu. 105f, 2001.

FERRAZ JÚNIOR A. D. N. **Digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar em reator acidogênico de leito fixo seguido de reator metanogênico de manta de lodo.** Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo-USP. São Carlos-SP. 136 f., 2013.

FERRAZ JÚNIOR, A. D. N.; WENZEL, J.; ETCHEBEHERE, C.; ZAIAT, M. Effect of organic loading rate on hydrogen production from sugarcane vinasse in thermophilic acidogenic packed bed reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, p.1-11, 2014.

GEHRING, C. G. **Análise da geração de energia elétrica a partir do biogás produzido na fermentação anaeróbica de vinhaça.** Trabalho de Conclusão de Curso- Escola de Engenharia Elétrica de São Carlos. 124p, 2014.

GUJER, W.; ZEHNDER, A. J. B. Conversion processes in anaerobic digestion. **Water and Science Technology**, v. 15, p. 127-167, 1983.

HAFEZ, H.; NAKHLA, G; EL NAGGAR, M.H. An integrated system for hydrogen and methane production during landfill leachate treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 5010-5014, 2010.

HAN, E.; CHEN, H.; JIAO, A.; WANG, Z.; LI, Y.; REN, N. Biological fermentative hydrogen and ethanol production using continuous stirred tank reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**. V37. p 843-847, 2012.

IÑIGUEZ-COVARRUBIAS G, PERAZA-LUNA F. Reduction of solids and organic load concentrations in Tequila vinasses using a polyacrylamide (PAM) polymer flocculant. **Revista internacional de Contaminación Ambiental**, v. 23, p.17-24; 2007.

INTANOO, P.; RANGSUNVIGIT, P.; NAMPROHM, W.; THAMPRAJAMCHIT, B.; CHAVADEJ, J.; CHAVADEJ, S. Hydrogen production from alcohol wastewater by an anaerobic sequencing batch reactor under thermophilic operation: Nitrogen and phosphorous uptakes and transformation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 11104-11112, 2012.

IYER, P.; BRUNS, M.A.; ZHANG, H. H₂- producing bacterial communities from a heat-treated soil inoculum. **Applied Microbiology & Biotechnology**, v. 66, p. 166-173, 2004.

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

KIM, S.; HAN, S.; SHIN, H. Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16S rDNA-based analysis of the microbial community in a continuous fermenter. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 199-207, 2006.

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

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

LAIME, E. M. O.; FERNANDES, P. D. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. **Revista Trópica-Ciências Agrárias e Biológicas**. v. 5, n. 3, p. 16. 2011.

LAMAISON, F. C. **Aplicação da água residuária do processamento da mandioca como substrato para a produção de hidrogênio por processo fermentativo**. 2009. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) –Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

LAZARO, C.Z.; PERNA, V.; ETCHEBEHERE, C.; VARESCHE, M.B.A. Sugarcane vinasse as substrate for fermentative hydrogen production: The effects of temperature and substrate concentration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 6407-6418, 2014.

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

LETTINGA, G.; REBAC, S.; ZEEMAN, G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. **Trends in Biotechnology**, v. 19, p. 363-370, 2001.

LIN, C. N.; WU, S. Y.; CHANG, J. S.; CHANG, J. S. Biohydrogen production in a three-phase fluidized bed bioreactor using sewage sludge immobilized by ethylene–vinyl acetate copolymer. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3298–3301, 2009.

LIU, I.; WHANG, L.; REN, W.; LIN, P. The effect of pH on the production of biohydrogen by clostridia: thermodynamic and metabolic considerations. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 439-449, 2011.

LULLIO, T. G.; SOUZA L. P.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M. Biomethane production in an ANSBBR Treating wastewater from biohydrogen process. **Applied Biochemistry & Biotechnology**, v.174, p. 1873–1896, 2014.

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

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

MAPA- Ministério da Agricultura, Agropecuária e Abastecimento- **Produção brasileira de cana-de-açúcar, açúcar e etanol**, Publicado em: 02/2017, 2017.

MARTINS, J. S.; **Produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbios a partir do efluente do processamento do coco**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 101 f. 2015.

MIZUNO, O.; OHARA, T.; SHINYA, M.; NOIKE, T., Characteristics of hydrogen production from bean curd manufacturing waste by anaerobic microflora. **Water Science Technology**, v. 42, p. 338-345, 2000.

MORAES, B. S.; JUNQUEIRA, T.L.; PAVANELLO, L.G.; CAVALETTI, A. O.; MANTELATTO, P. E.; BONOMI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense. **Applied Energy**, v. 113, p. 825-835, 2014.

MORAES, B. S.; TRIOLO, J. M.; LECONA, V. P.; ZAIAT, M.; SOMMER, S. G. Biogas production within the bioethanol production chain: use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 227-234, 2015.

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

MOTA, V. T.; SANTOS, F. S.; AMARAL, M. C. S. Two-stage anaerobic membrane bioreactor for the treatment of sugarcane vinasse: Assessment on biological activity and filtration performance. **Bioresource Technology**, n. 146, p. 494 a 503, 2013.

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

NASH, N.; ELBESHBIHY, E.; HAFEZ, H.; NAKHLA, G.; NAGGAR, H. E. Comparative assessment of single-stage and two-stage anaerobic digestion for the treatment of thin stillage. **Bioresource Technology**, Essex, v. 111, p. 122-126, 2012.

NICODEMOS, R. M.; LIMA, A. M.; ASSIS, A. M. **Produção de hidrogênio a partir da fermentação de compostos orgânicos**. VII Encontro Interno. XII Seminário de Iniciação Científica. UFU, 2008.

OLIVEIRA, P. A. V.; HIGARASHI, M. M. Geração e utilização de biogás em unidade de produção de suínos. Série Documentos n. 115. **Embrapa Suínos e Aves: Concórdia**, 2006.

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

PANWAR, N.L.; KAUSHIK, S. C.; KOTHARIA, S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 15, p 1513-1524, 2011.

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

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

PEIXOTO, G.; PANTOJA FILHO, J. L. R.; AGNELLI, J. A. B.; BARBOZA, M.; ZAIAT, M. Hydrogen and methane production, energy recovery, and organic matter removal from effluents in a two-stage fermentative process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 3, p. 651-671, 2012.

PEREIRA Jr., N.; COUTO, M. A. P. G.; SANTA ANNA, L. M. M. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. In: Series on Biotechnology, **Amiga Digital UFRJ**, Rio de Janeiro, v.2,45 p., 2008.

PESQUISA FAPESP, Tecnologia Engenharia Química; Vinhaça para gerar energia, **Revista Pesquisa FAPESP**, v.238, p. 68-71, 2015.

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

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

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

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

RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. **Environmental biotechnology: principles and applications**. McGraw-Hill, New York, 2001.

ROSA, F. R. P.; SANTOS, C. S.; SAKAMOTO, K. I.; VARESCHIE, A. B. M.; SILVA, L. E. Hydrogen production from cheese whey with ethanol-type fermentation: Effect of hydraulic retention time on the microbial community composition. **Bioresource Technology**. v.161,p 10–19, 2014.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T., LEITÃO, R. C. Valorização de resíduos da agroindústria. **II Simpósio**

Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA, Foz do Iguaçu, 2011.

ROY, S.; GHOSH, S.; DAS D. Improvement of hydrogen production with thermophilic mixed culture from rice spent wash of distillery industry. **International Journal of Hydrogen Energy**. V37, p 15867-15874, 2012.

SALOMON, K. R. Avaliação técnico-econômica da biodigestão anaeróbia das vinhaças. Universidade de São Paulo. **II GERA: Workshop de Gestão de Energia e Resíduos na Agroindústria Sucroalcooleira**. Pirassununga: [s.n.], 2007.

SANTANA JUNIOR A. E. **Produção de metano a partir de vinhaça e melão em reatores UASB termofílicos, em dois estágios**. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Câmpus de Jaboticabal-SP, 84f, 2013.

SANTOS, S. C. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado termofílico com vinhaça como substrato orgânico**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 163, 2014.

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

SARIPAN, A.F.; REUNGSANG, A. Biohydrogen production by *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* KKU-EDI: culture conditions optimization using mixed xylose and arabinose as substrate. **Electronic Journal of Biotechnology**, v.16, p. 1-17, 2013.

SEARMSIRIMONGKOL, P.; RANGSUNVIGT, P.; LEETHOCHAVALIT, M.; CHADEJ, S. Hydrogen production from alcohol distillery wastewater containing high potassium and sulfate using anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 12810-12821. 2011.

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

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

SHIDA, G. M.; SADER, L. T.; AMORIM, E. L. C.DE; SAKAMOTO, I. K. MAINTINGUER, S. I.; SAAVEDRA, N. K.; VARESCHE, M.B.A.; SILVA E.L. Performance and composition of bacterial communities in anaerobic fluidized bed reactors for hydrogen production: Effects of organic loading rate and alkalinity. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.37, p. 16925-16934, 2012.

SILES, J. A.; MARTIN, M. A.; CHICA, A.F.; MARTIN A. Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing. **Bioresource Technology** v.101, n. 16, p. 6315–6321, 2010.

SILVA, C. E. F; ABUD, A. K. S. Acompanhamento do tempo de retenção hidráulico (TRH) na biodigestão de vinhaça e utilização de seu biofertilizante em sementes de feijão. **Scientia Plena**, v. 10, n. 07, 2014.

SILVA, J. L. **Desempenho do reator anaeróbio horizontal com chicanas no tratamento da manipueira em fases separadas e estabilização do pH com conchas de sururu.** Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Maceió, 100 f. 2009a

TAI J, ADAV SS, SU A, LEE D-J. Biological hydrogen production from phenol-containing wastewater using *Clostridium butyricum*. **International Journal of Hydrogen Energy**; v. 35, p. 13345-13349, 2010.

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

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

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

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

VENKATA MOHAN S., MOHANAKRISHNA G.,RAMANAIAH S.V., SARMA P.N. Simultaneous biohydrogen production and wastewater treatment in biofilm configured anaerobic periodic discontinuous batch reactor using distillery wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 550-558, 2008.

WANG B.; LI Y.; WANG D.; RUINA L.; WEI Z.; REN N. Enhancement of hydrogen and methane production from co-digestion of palm oil decanter cake and crude glycerol using two stage thermophilic and mesophilic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, xxx, 1-7, 2017.

WANG, J. L.; WAN, W. Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 799-811, 2009.

WANG, W.; XIE L; CHEN, J.; LUO, G.; ZHOU, Q. Enhanced fermentative hydrogen production from cassava stillage by co-digestion: The effects of different co-substrates. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 6980-6988, 2013.

WILKIE, A. C.; RIEDESEL, R. J.; OWENS, J. M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v.19, p 63-102, 2000.

WON, S. G; BALDWIN, S. A.; LAU, A. K. REZADEHBASHI, M. Optimal operational conditions for hydrogen production from sugar refinery wastewater in an ASBRA. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 13895-13906, 2013.

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

WU, S. Y.; LIN, C. N.; CHANG, J. S. Hydrogen production with immobilized sewage sludge in three-phase fluidized-bed bioreactors. **Biotechnology**, v. 19, p. 828-832, 2003.

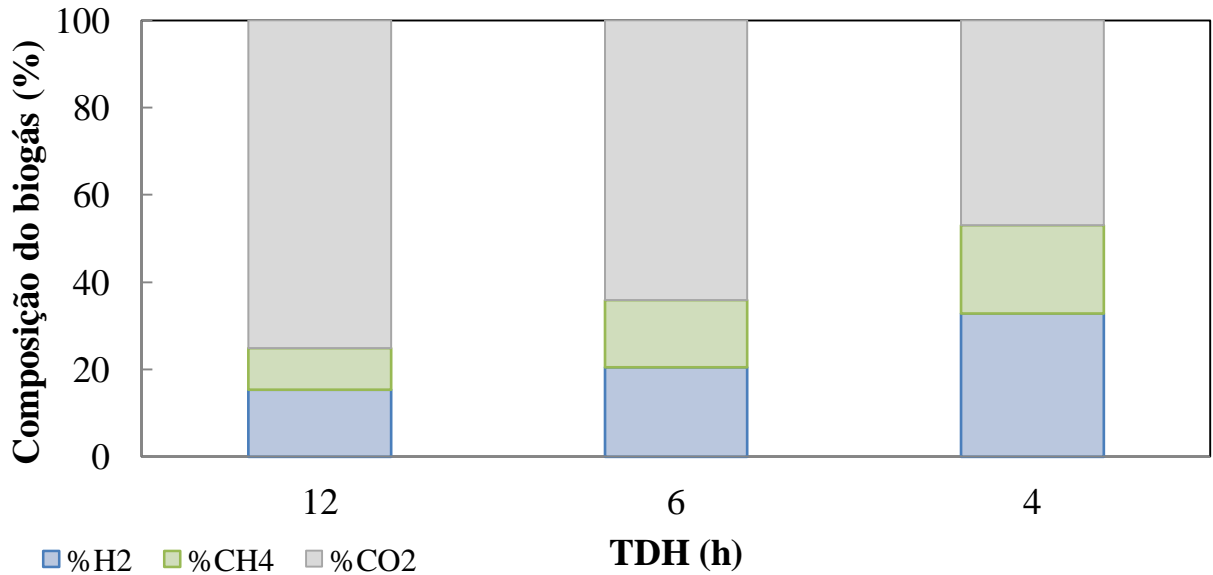
YETIS M.; GUNDUZ U.; EROGLU I.; YUCEL M.; TURKER L., Photoproduction of hydrogen from sugar refinery wastewater by *Rhodobacter sphaeroides* O.U. 001 M. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, p. 1035-1041, 2000.

ZANELLA, L.; SILVA, G. H. R.; NOUR, E. A. A. Taxa de carregamento orgânico: Influência no desempenho de reatores compartimentados. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2008**.

ZHANG, Y.; SHEN, J. Effect of temperature and iron concentration on the growth and hydrogen production of mixed bacteria. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 441-446, 2006.

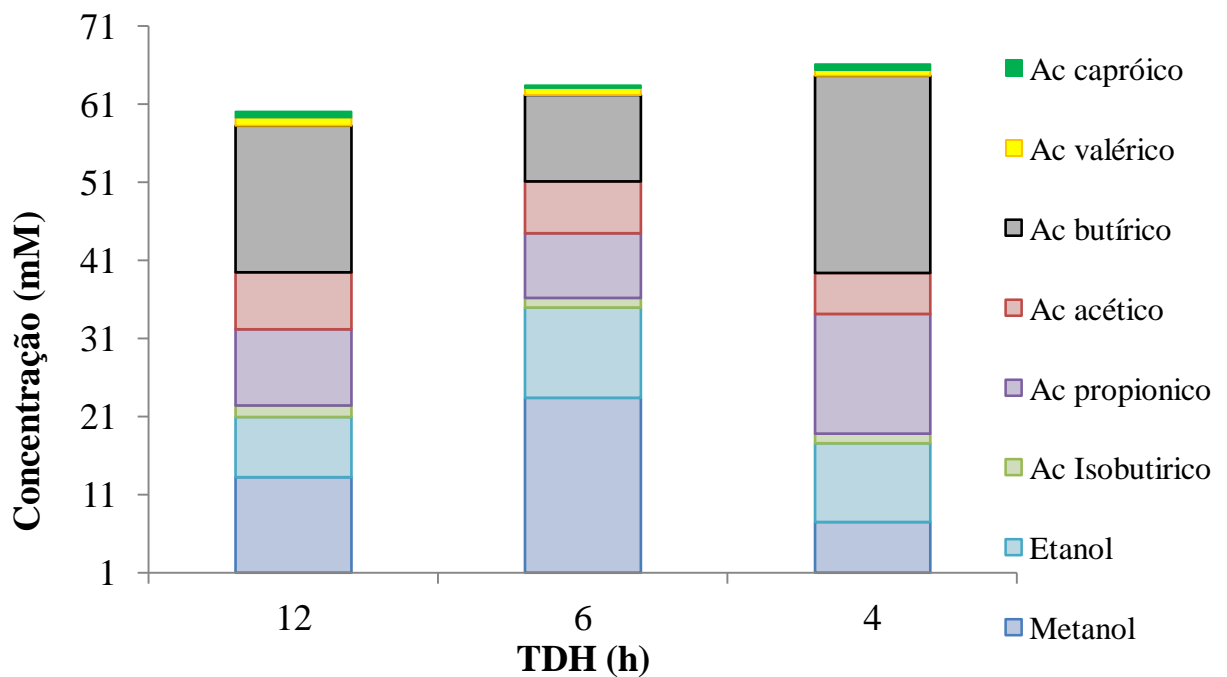
APÊNDICE

APÊNDICE A - Composição do biogás em função das fases no RALF₁.

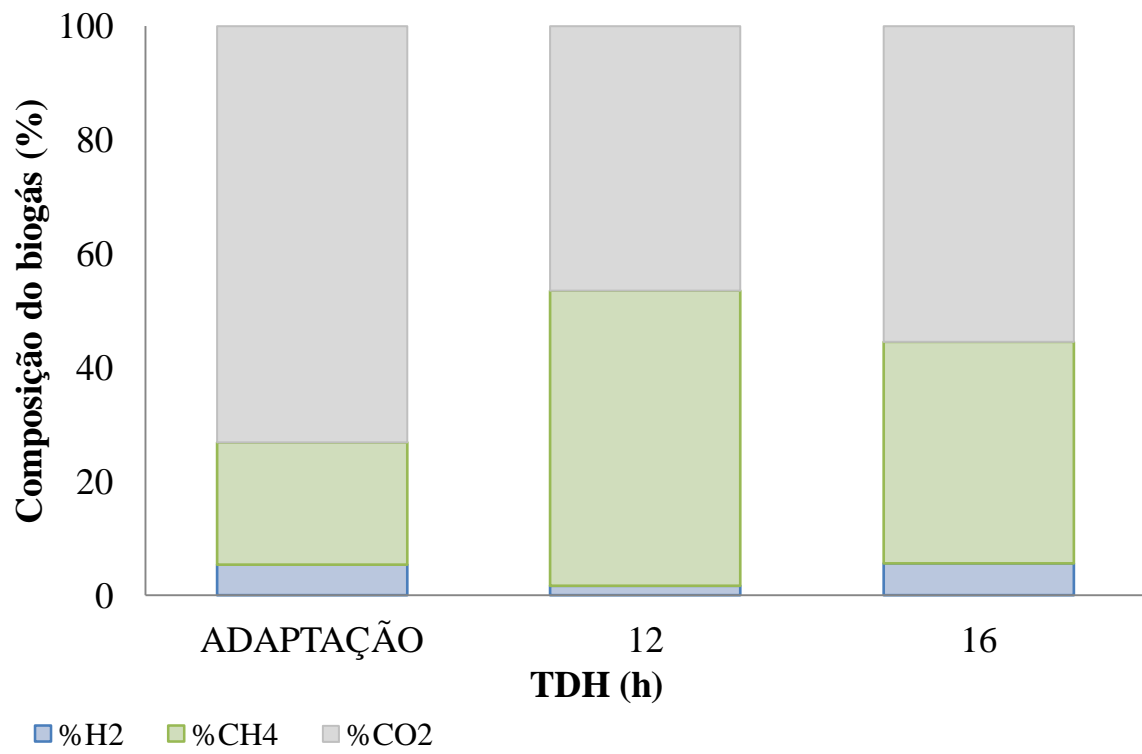


Fonte: Autor, 2016.

APÊNDICE B - Concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do RALF₁.

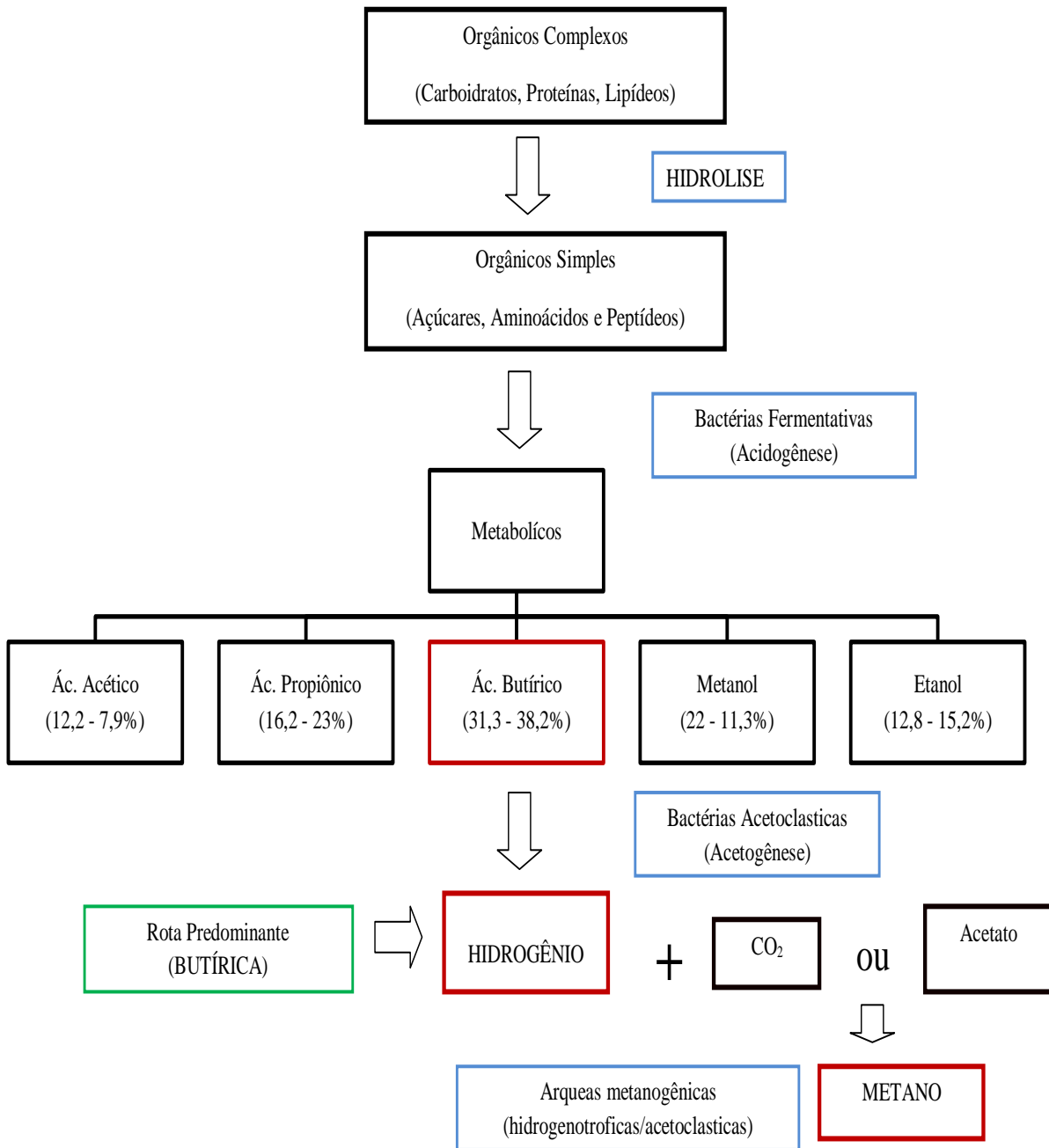


Fonte: Autor, 2016.

APÊNDICE C - Composição do biogás em função das fases no RALF₂.

Fonte: Autor, 2016.

APÊNDICE D: Etapas envolvidas para produção de Hidrogênio e Metano.



Fonte: Autor, 2016.