

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

NORMA CANDIDA DOS SANTOS AMORIM

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA MANIPUEIRA EM REATOR
ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO**

Maceió, AL

2012

NORMA CANDIDA DOS SANTOS AMORIM

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA MANIPUEIRA EM
REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucena
Cavalcante de Amorim

Maceió, AL

2012

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

A452p Amorim, Norma Candida dos Santos.
Produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbio de leito fluidificado / Norma Candida dos Santos Amorim. – 2012.
106 f. : il.

Orientador: Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim.
Dissertação (mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia, Maceió, 2012.

Bibliografia: f. 110-106.

1. Produção de hidrogênio. 2. Reator anaeróbio de leito fluidificado. 3. Taxa de carregamento orgânico. 4. Manipueira. I. Título.

CDU: 62-622



PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA MANIPUEIRA EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO

NORMA CÂNDIDA DOS SANTOS AMORIM

Dissertação submetida à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas e aprovada no dia 22 de junho do ano de 2012.

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. Marcio Gomes Barboza
(PPGRHS/UFAL)

Prof. Dr. Marcelo Zaiat
(EESC/USP)

Prof. Dr. Antônio Pedro de Oliveira Netto
(FUNASA/AL)

Dedico este trabalho com carinho aos meus incentivadores:

meus pais, Carlos Jorge e Neusa Maria,

e minhas irmãs, Camilla e Carol.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar à Deus, por todas bênçãos recebidas. Só tenho a agradecer!

Aos meus pais, Carlos Jorge (em memória) e Neusa Maria, pelo amor, incentivo e oportunidades.

Às minhas irmãs: Carol e Camilla. Meus amores, meu tudo.

Ao meu noivo Fabiano Barbosa, pelo companheirismo, paciência, incentivo e tudo mais.

Aos meus familiares e amigos, pela paciência e compreensão.

Ao meu orientador, Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim, por aceitar a orientação, por estar sempre presente e disposto a ajudar, pelos conhecimentos transmitidos, pela confiança, pela cobrança. Muito obrigada!

Aos colegas de pesquisa por todo apoio e ajuda. Não sei o que seria de mim sem vocês: Juliana Martins, Inaê Alves, Jéssica Cavalcante, Luíza Rijo, Olga Rocha, Júlia, Lívia, Pedro.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, pelos conhecimentos transmitidos.

Ao CNPq pelo financiamento do projeto.

À amiga de sempre que foi a grande responsável pelo meu ingresso no PPGRHS, Josuely Souza.

Aos colegas mestrado—Fernanda, Gustavo, José Aparecido, Mateus, Marcius, Wilson—pelo companheirismo e amizade. Em especial ao Mateus pelas conversas, ajuda, dúvidas, torcida, lodo, etc.

À Fernanda, nosso contato na casa de farinha de Taquarana, pela permissão da coleta de manipueira.

Ao Sr. Gilmar Leite, dono da Suinocultura Estrela, pela permissão da coleta do lodo.

Ao pessoal do Laboratório de Solos, pelos equipamentos e espaço físico.

À Flor, pelos ensinamentos e puxões de orelha.

Ao Laboratório de Saneamento Ambiental da UFAL, onde foram desenvolvidas quase todas as análises.

Ao Laboratório de Biologia Celular da UFAL, por ceder o microscópio.

À Professora Janaína Heberle Bortoluzzi, por ceder o cromatógrafo.

A todos que contribuíram de alguma forma para a conclusão desse trabalho. Muito obrigada!

RESUMO

O hidrogênio vem sendo estudado como fonte alternativa de energia em substituição aos combustíveis fósseis. Isso porque, na sua combustão há geração principalmente de vapor de água e por seu conteúdo energético ser aproximadamente 2,5 vezes maior do que qualquer combustível fóssil. Além dessas vantagens, o hidrogênio pode ser produzido a partir de fontes renováveis, tais como os diversos tipos de resíduos industriais e domésticos ricos em carboidratos. Dessa forma, o objetivo da pesquisa foi avaliar a produção de hidrogênio a partir de um substrato real, a manipueira (água residuária do processamento da mandioca), como fonte de carbono em reator anaeróbico de leito fluidificado (RALF) operado sob aumento progressivo da taxa de carregamento orgânico (TCO). O material suporte para a aderência da biomassa foi argila expandida com diâmetro entre 2,8 – 3,35 mm e o reator foi inoculado com lodo anaeróbico pré-tratado termicamente. O reator foi operado por 164 dias e o aumento progressivo da taxa de carregamento orgânico foi realizado mantendo a DQO afluente constante (4000 mg. L⁻¹) durante toda a operação do reator e variando o tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 horas até 1 hora. Foi constatado que a produção volumétrica de hidrogênio aumentou de 0,20 até 2,04 L.h⁻¹.L⁻¹, quando foi reduzido o TDH de 8 h para 1 h. E o rendimento sofreu um incremento de 0,31 até 1,91 mol H₂.mol glicose⁻¹, com a redução do TDH de 8 para 2 h. Ao reduzir o TDH para 1 h, o rendimento sofreu uma redução, atingindo o valor de 1,20 mol H₂.mol glicose⁻¹. Os metabólitos solúveis presentes durante a operação do reator foram o ácido acético, ácido butírico, ácido propiônico e etanol. As análises microscópicas indicaram a presença de bacilos, os quais são morfologias semelhantes às espécies dos gêneros *Clostridium sp.* e *Enterobacter sp.*, que são conhecidas como potenciais produtoras de hidrogênio em processos fermentativos.

Palavras-chave: Produção de hidrogênio. Reator anaeróbico de leito fluidificado. Taxa de carregamento orgânico. Manipueira.

ABSTRACT

Hydrogen has been studying as an alternative energy source to replace fossil fuels. This is justified because, in its combustion is generating primarily water vapor and by its energy content is approximately 2.5 times greater than any fossil fuel. Besides these advantages, hydrogen can be produced from renewable sources, such as various types of industrial and domestic waste rich in carbohydrates. Thus, the purpose of this study was to evaluate the production of hydrogen from a substrate real, the manipueira (wastewater processing cassava), as carbon source in anaerobic fluidized bed reactor (AFBR) operated under a progressive increase in the organic loading rate (OLR). The support material for the adhesion of biomass has been expanded clay (2.8 to 3.35 mm) and the reactor was inoculated with anaerobic sludge thermal pretreatment. The reactor was operated for 164 days and gradually increasing the organic loading rate was obtained by maintaining a constant influent COD (4000 mg. L⁻¹) throughout the operation of the reactor and varying the hydraulic retention time (HRT) of 8 to 1 hour. The production of hydrogen ranged from 0.20 to 2.04 L.h⁻¹.L⁻¹, when the HRT reduced from 8 h to 1 h. The yield had an increase from 0.31 to 1.91 mol H₂.mol glucose⁻¹ by reducing the HRT from 8 to 2 h. By lowering the HRT for 1 h, the yield was reduced, reaching a value of 1.20 mol H₂.mol glucose⁻¹. The soluble metabolites present during the operation of the reactor were acetic acid, butyric acid, propionic acid and ethanol. The microscopic analysis indicated the presence of bacilli, which are morphologies similar to species of the genus *Clostridium sp.* and *Enterobacter sp.*, which are known as potential production of hydrogen in fermentation processes.

Keywords: Hydrogen production. Anaerobic fluidized bed reactor. Organic loading rate. Manipueira.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Métodos de Produção Biológica de Hidrogênio.	22
Figura 2 – Participação percentual dos principais municípios na produção de mandioca em Alagoas, 2009.	36
Figura 3 – Equipamentos utilizados nas etapas de trituração (a) e prensagem (b) da mandioca.	37
Figura 4 – Equipamentos utilizados nas etapas de torração ou torrefação (a) e peneiramento (b) da mandioca.	37
Figura 5 – Fluxograma do processamento da farinha de mandioca.	37
Figura 6 – Coleta da manipueira numa casa de farinha localizada no município de Taquarana/AL.	53
Figura 7 – Tratamento térmico do lodo proveniente de uma lagoa anaeróbia de suinocultura.	55
Figura 8 – a) Argila expandida adquirida como pedra para uso de jardinagem; b) Argila expandida após trituração (2,8 e 3,35 mm); c) Trituração no moinho; d) Trituração manual; e) Peneiramento.	56
Figura 9 – Esquema de instalação do reator anaeróbio de leito fluidificado.	59
Figura 10 – Reator Anaeróbio de Leito fluidificado	60
Figura 11 – a) Bombas de alimentação; b) Bomba de circulação; c) Separador líquido-gás; d) Medidor de vazão de gás e recipiente contendo solução de NaOH (5 M).	61
Figura 12 – Variação do pH em função do TDH.	71
Figura 13 – Variação da DQO afluente e efluente da manipueira, e a eficiência de conversão em função do TDH.	73
Figura 14 – Variação da concentração dos carboidratos totais em forma de glicose afluente e efluente, e eficiência.	74
Figura 15 – Comportamento dos SST, SSF e SSV afluente e efluente em função do TDH.	76
Figura 16 – Variação da TCO em função do TDH.	79
Figura 17 – Produção volumétrica de hidrogênio (HPR) em função da TCO aplicada no sistema.	80
Figura 18 – Rendimento de hidrogênio em função da TCO aplicada no sistema.	81
Figura 19 – Variação da produção volumétrica de hidrogênio em função do TDH.	83
Figura 20 – Variação do rendimento de hidrogênio em função do TDH.	83

Figura 21 – Metabólitos produzidos durante a operação do RALF em função do TDH.	84
Figura 22 – Análise microscópica da comunidade microbiana durante a fase correspondente ao TDH 1 hora.	96
Figura 23 – Análise microscópica da comunidade microbiana durante a fase correspondente ao TDH 2 horas.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Poder calorífico de diferentes combustíveis.....	20
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos processos biológicos de produção de hidrogênio..	25
Tabela 3 – Estudos anteriores que utilizaram RALF na produção de hidrogênio.....	29
Tabela 4 – Estudos anteriores que avaliaram o uso da manipueira como substrato na produção de hidrogênio.	42
Tabela 5 – Composição da água residuária suplementada utilizada na operação do reator.	54
Tabela 6– Características físicas da argila expandida (cinasita) segundo Ortega et al. (2001).....	56
Tabela 7 – Vazão, TDH e TCO adotados em cada fase experimental.	62
Tabela 8 – Frequência de coleta e análise de amostras para monitoramento do reator.....	66
Tabela 9 – Características Físicas e Química da manipueira utilizada durante a operação do RALF.	69
Tabela 10 – Vazão teórica e Vazão Aplicada em função do TDH.....	70
Tabela 11 – pH afluente médio e pH efluente médio em função do TDH.....	71
Tabela 12 – DQO média afluente e efluente da manipueira, e taxa de conversão.	72
Tabela 13 – Carboidratos totais médio afluente e efluente; Eficiência de conversão.	74
Tabela 14 – Variação da concentração em mg.L^{-1} dos SST, SSF e SSV no Afluente e no Efluente.....	75
Tabela 15 – Valores de produção de hidrogênio utilizando diferentes taxas de carregamento orgânico e TDH (Considerando a produção de hidrogênio máxima de $4 \text{ mol H}_2/\text{mol glicose}$).	78
Tabela 16 – TCO afluente e TCO efluente em função do TDH.....	79
Tabela 17 – Produção Volumétrica e Rendimento de Hidrogênio em função do TDH.....	82
Tabela 18 – Concentração dos metabólitos líquidos produzidos em função do TDH.	86
Tabela 19 – Porcentagem de cada metabólito produzido durante a operação do RALF.....	88
Tabela 20 – Média das DQOs teóricas dos metabólitos, DQO da biomassa e DQO efluente medida.	91
Tabela 21 – Resumo do comportamento do RALF em cada fase de operação.	93

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

ΔG	Variación de Energia Livre de Gibbs	kJ/mol
APHA	American Public Health Association	
AVT	Ácidos Voláteis Totais	mM
CTEC	Centro de Tecnologia	
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio	mg.L ⁻¹
DQO	Demanda Química de Oxigênio	mg.L ⁻¹
EtOH	Etanol	
HAc	Ácido Acético	
HBu	Ácido Butírico	
HL	Altura do Leito	Cm
HPr	Ácido Propiônico	
HPR	Produção Volumétrica de Hidrogênio	L.h ⁻¹ .L ⁻¹
HY	Rendimento de Hidrogênio	mol H ₂ .mol glicose ⁻¹
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
PET	Politereftalato de etileno	
pH	Potencial Hidrogeniônico	
RAHC	Reator Anaeróbico Horizontal com Chicanas	
RALF	Reator Anaeróbico de Leito Fluidificado	
SMP	Metabólitos Totais Produzidos	mM
SST	Sólidos Suspensos Totais	mg.L ⁻¹
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis	mg.L ⁻¹
ST	Sólidos Totais	mg.L ⁻¹
TCO	Taxa de Carregamento Orgânico	kg.m ⁻³ .d ⁻¹
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica	h
UFAL	Universidade Federal de Alagoas	
V_{mf}	Velocidade Mínima de Fluidificação	cm.s ⁻¹

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	O Hidrogênio como fonte de energia	19
3.2	Produção de Hidrogênio	21
3.2.1	Biofotólise da água	22
3.2.2	Fotodecomposição	23
3.2.3	Fermentação	23
3.3	Rotas Fermentativas	25
3.4	Produção de Hidrogênio em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado (RALF)	27
3.4.1	Material Suporte.....	32
3.5	Manipueira – Água Residual do Processamento da Mandioca	34
3.5.1	A Mandioca	35
3.5.2	A Cultura da Mandioca em Alagoas	35
3.5.3	O Processamento da Mandioca.....	36
3.5.4	A Manipueira.....	38
3.5.5	Produção de Hidrogênio a partir da Manipueira.....	40
3.6	Parâmetros que influenciam a produção de Hidrogênio	43
3.6.1	pH 43	
3.6.2	Substrato	44

3.6.3	Tempo de Detenção Hidráulica (TDH)	46
3.6.4	Taxa de Carregamento Orgânico (TCO)	47
3.6.5	Temperatura.....	49
3.6.6	Tratamento do Inóculo	50
3.7	Considerações Finais.....	51
4	MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1	Água Residuária – Manipueira	53
4.2	Tratamento Térmico do Inóculo	54
4.3	Material Suporte.....	55
4.4	Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado.....	57
4.5	Operação do Reator	61
4.6	Análises Físico-Químicas	64
4.6.1	Hidrogênio	64
4.6.2	Determinação dos Ácidos Orgânicos Voláteis e Álcoois.....	65
4.6.3	Carboidratos	66
4.7	Exame Microscópico	66
4.8	Frequência das Análises Químicas e Microbiológicas	66
4.9	Cálculo dos Principais Parâmetros	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
5.1	Caracterização da Manipueira.....	68
5.2	Produção de Hidrogênio	70
5.2.1	DQO do Substrato (Manipueira)	72
5.2.2	Determinação da Concentração de Carboidratos.....	73
5.2.3	Determinação dos Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Suspensos Fixos e Sólidos Suspensos Voláteis	75

5.2.4	Avaliação da Eficiência de Conversão de Manipueira em Hidrogênio.....	76
5.2.5	Efeito da TCO na Produção de Hidrogênio.....	78
5.2.6	Produção Volumétrica e Rendimento de Hidrogênio em função do TDH	82
5.3	Composição dos Metabólitos Solúveis Produzidos	84
5.4	Balanço de Carbono.....	89
5.4.1	Considerações sobre o Balanço de Carbono	92
5.5	Análise Microscópica	95
5.6	Considerações Finais.....	97
6	CONCLUSÕES.....	98
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS.....	100

1 INTRODUÇÃO

A demanda energética é crescente diante das necessidades da sociedade no mundo moderno. O petróleo e seus derivados são as principais fontes de energia utilizadas atualmente. Porém, o uso excessivo de combustíveis fósseis pode trazer como consequência o esgotamento dessa fonte de energia e os impactos ambientais negativos promovidos pelos gases gerados na sua combustão (KAPDAN e KARGI, 2006).

Diante da questão ambiental e da necessidade energética, fontes alternativas de energia, que sejam renováveis e menos poluentes, começaram a ganhar destaque.

O hidrogênio surge como alternativa para substituir os combustíveis derivados do petróleo, pois há geração apenas de energia e vapor de água na sua combustão (VAN GINKEL et al., 2001). Além disso, o hidrogênio é o elemento químico mais abundante no universo compondo quase três quartos de toda a massa do universo (ANDRADE, 2007).

Apesar de ser abundante, o hidrogênio encontra-se em combinação com outros elementos (DAS e VEZIROGLU, 2001), sendo encontrado em estado livre apenas em pequenas quantidades na atmosfera (ROJAS, 2010).

Para a utilização do hidrogênio como fonte de energia, ele deve ser separado e extraído em sua forma molecular, hidrogênio gasoso, dos outros elementos com os quais ele se encontra combinado (ANDRADE, 2007).

As principais metodologias utilizadas para a produção de hidrogênio são a partir de combustíveis fósseis, da água e de processos biológicos. No entanto, a produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis através da reforma a vapor, ou a partir da água, através da eletrólise e decomposição termoquímica pode não ser favorável ambientalmente e podem ser economicamente inviáveis, dependendo do procedimento nessas metodologias (AMORIM, 2009).

O processo biológico fermentativo é uma forma sustentável de produzir hidrogênio, pois pode utilizar como substrato diversos tipos de resíduos industriais e domésticos ricos em carboidratos, minimizando os problemas causados pelo descarte inadequado desse material (REIS, 2010).

Diante disso, a utilização de resíduos agroindustriais na produção biológica de hidrogênio também começou a ser investigada (LAMAISON, 2009; CAPPELLETTI, 2009).

A mandioca é um produto agrícola tipicamente brasileiro, sendo largamente utilizada na produção de farinha e fécula de mandioca (WOSIACKI e CEREDA, 2002; CAPPELLETTI, 2009). Em Alagoas, o cultivo da mandioca vem ganhando relevância e, desde 2006, essa cultura vem ocupando a posição da segunda maior safra agrícola do Estado, perdendo apenas para cana-de-açúcar (IBGE, 2012).

O principal produtor de mandioca do Estado é o município de Arapiraca, que apresentou uma produção de cerca de 60.000 toneladas em 2004 (EMBRAPA, 2006). O processamento da mandioca em Alagoas é feito tanto de forma artesanal, em pequenas casas de farinha e fábricas de bolo, como também em unidades mecanizadas. No processo de produção da farinha, mandioca passa por um processo onde ela é prensada. À água residual da prensagem da mandioca, se dá o nome de manipueira.

A manipueira contém grande conteúdo energético, cerca de 20 a 40 g. L⁻¹ de carboidratos, tendo grande potencial poluidor, se descartada indevidamente. Porém, o potencial energético da manipueira a torna bastante atrativa como substrato para a produção de hidrogênio, além de promover benefícios ambientais pela minimização de possíveis impactos ambientais de sua disposição sem prévio tratamento (CAPPELLETTI, 2009).

Alguns estudos utilizando a manipueira como substrato em reatores em batelada já foram desenvolvidos e seus resultados indicam a viabilidade deste resíduo na produção de hidrogênio (CAPPELLETTI, 2009; LAMAISON, 2009; LUO et al., 2010). A partir do sucesso desses pesquisadores, esta pesquisa tem como objetivo principal a produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbico de leito fluidificado (RALF).

Reatores anaeróbios de leito fluidificado apresentam diversos fatores positivos como o acúmulo de grande quantidade de biomassa aderida ao meio suporte, suportando elevadas Taxas de Carregamento Orgânico (TCO), possibilidade de aplicação de baixos Tempos de Detenção Hidráulica (TDH) e boas características de mistura, otimizando a transferência de massa entre o substrato e os microrganismos, além de promover alta velocidade de agitação na fase líquida favorece o desprendimento do hidrogênio nesta fase (WU et al., 2003; LIN et al., 2006, ZHANG et al., 2007).

Vários pesquisadores obtiveram sucesso ao testar esse tipo de reator visando a produção de hidrogênio (SHIDA, 2008; AMORIM, 2009; BARROS, 2009; REIS, 2010). Porém nenhum deles abordou a bio-produção de hidrogênio a partir de substrato real, como é o caso da manipueira. Nesses estudos foram verificados que alguns aspectos influenciam a produção de hidrogênio deveriam ser melhor explorados, tais como: a utilização de um substrato real, a influência da TCO e do TDH na produção de hidrogênio, a formação dos metabólitos solúveis, dentre outros.

Portanto, diante da revisão bibliográfica realizada, este estudo propôs a utilização de reator anaeróbio de leito fluidificado submetido à variação do TDH e da TCO na produção de hidrogênio a partir da manipueira, para explorar a influência desses parâmetros.

Esta pesquisa fez parte do projeto de “Formação e capacitação de recursos humanos laboratorial para a produção biológica de hidrogênio a partir de resíduo de manipueira”, desenvolvido na Universidade Federal de Alagoas (UFAL), no Centro de Tecnologia (CTEC) e fez parte da linha de pesquisa “Hidrogênio - foco em produção e uso de hidrogênio em aplicações energéticas e células a combustível”.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi a avaliação da produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com água residuária do processamento da mandioca – a manipueira – como fonte de carbono.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Avaliar o desempenho de um substrato real, a manipueira, na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado;
- Avaliar a influência da taxa de carregamento orgânico na produção de hidrogênio;
- Avaliar a influência do tempo de detenção hidráulica (TDH) na produção de hidrogênio;
- Analisar a influência dos metabólitos líquidos produzidos (Ácido acético, butírico, propiônico e etanol) durante a operação do reator na produção de hidrogênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Hidrogênio como fonte de energia

Atualmente, os combustíveis fósseis ainda são as principais fontes de energia utilizadas mundialmente e a demanda por energia vem aumentando a cada ano. A preocupação com o uso excessivo desses combustíveis – que possuem fonte esgotável – e as suas consequências ao meio ambiente – pois são os maiores responsáveis pelas emissões dos gases causadores do efeito estufa – estão cada vez mais evidentes. O aquecimento global tem afetado o clima do planeta, as condições do tempo e, conseqüentemente, o cultivo de alimentos e os ecossistemas aquáticos. Por conta disso, vários estudos têm focado na geração de energia de forma sustentável e que preserve o meio ambiente (KHANAL *et al.*, 2004).

Tavares (2008) defende a adoção de uma modelo de economia sustentável, baseado na geração de energia e bens de consumo a partir de recursos renováveis e reciclagem ou tratamento de resíduos produzidos durante a produção e no pós-consumo, como a única alternativa que atenda às necessidades humanas e, ao mesmo tempo, produza menor impacto ambiental de forma permanente.

Cappelletti (2009) observou que a busca por fontes renováveis de energia é um assunto importante para atingir tanto um desenvolvimento sustentável quanto uma maior eficiência em termos de desempenho industrial nas sociedades modernas. O autor destacou, entre as fontes renováveis, o sol (energia solar), o vento (energia eólica), os oceanos e a biomassa (bioenergia ou agroenergia).

A busca por fontes renováveis de energia tem no hidrogênio uma opção de substituição às fontes de energia convencionais. Atualmente, o hidrogênio vem sendo considerado o combustível do futuro, pois sua combustão gera apenas água, além de possuir maior conteúdo energético do que os combustíveis fósseis (VAN GINKEL *et al.*, 2001), possuindo cerca de 2,5 vezes o calor de combustão de um hidrocarboneto (gasolina, metano, propano, etc.) (SANTOS e SANTOS, 2005).

Na Tabela 1, pode ser observado o poder calorífico de diferentes combustíveis. Destacando-se a superioridade do hidrogênio em relação aos demais.

Tabela 1 – Poder calorífico de diferentes combustíveis.

Combustível	Valor do poder calorífico superior (a 25°C e 1 atm)	Valor do poder calorífico inferior (a 25°C e 1 atm)
Hidrogênio	141,86 kJ/g	119,93 kJ/g
Metano	55,53 kJ/g	50,02 kJ/g
Propano	50,36 kJ/g	45,6 kJ/g
Gasolina	47,50 kJ/g	44,5 kJ/g
Etanol*	30,57 kJ/g	27,71 kJ/g
Metanol	19,96 kJ/g	18,05 kJ/g

Fonte: SANTOS E SANTOS, 2005; *<http://antonioguilherme.web.br.com/Arquivos/combustiveis.php>

O hidrogênio tem diversas utilizações, algumas delas são: como reagente no processo de hidrogenação, na remoção de traços de O₂, como combustível em motores de foguetes, como líquido refrigerante em geradores elétricos e como fonte de energia renovável (DAS e VEZIROGLU, 2001).

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante no universo compondo quase três quartos de toda a massa do universo (ANDRADE, 2007). Este elemento é geralmente encontrado em combinação com outros elementos, sendo a água o principal composto (DAS e VEZIROGLU, 2001). Além da água, podemos encontrar o hidrogênio na composição de todos os componentes da matéria viva e de muitos minerais, em todos os ácidos, nos hidrocarbonetos e em várias outras substâncias orgânicas. Em estado livre, o hidrogênio só é encontrado em pequenas quantidades na atmosfera (ROJAS, 2010).

Dessa forma, necessita-se separar e extrair o hidrogênio em sua forma molecular, hidrogênio gasoso, para a sua utilização como fonte de energia (ANDRADE, 2007).

3.2 Produção de Hidrogênio

Os processos utilizados na produção de hidrogênio são a partir de combustíveis fósseis, da biomassa e da água.

A produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis pode ser feita pelo craqueamento térmico do gás natural, pela oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados, pela gaseificação do carvão e pela reforma catalítica de gás natural. Apesar da obtenção do hidrogênio a partir do gás natural ser a forma mais eficiente e barata, o gás natural possui fonte esgotável e a metodologia de obtenção de hidrogênio contribui com as emissões de gases provocadores do efeito estufa (DAS e VEZIROGLU, 2001).

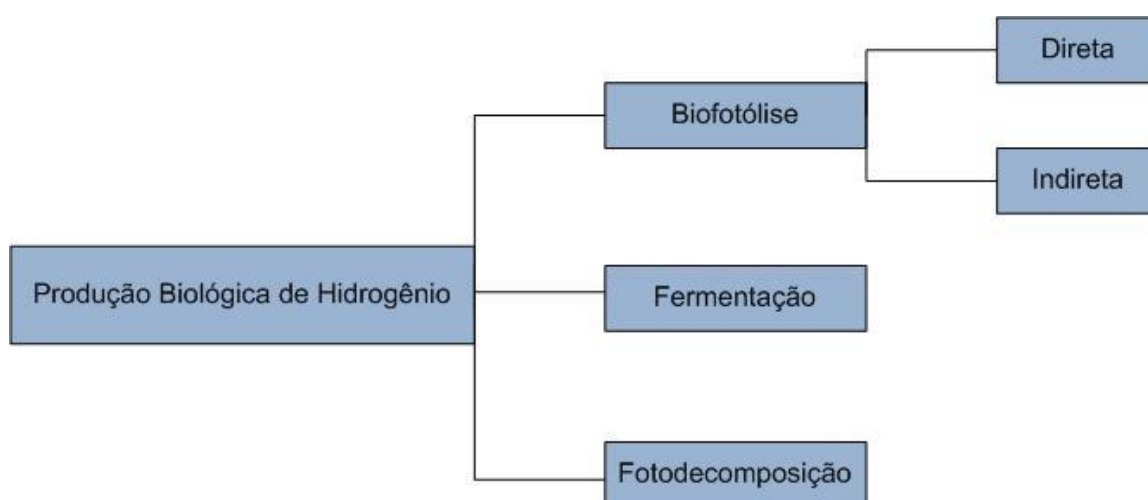
Já a produção de hidrogênio a partir da água pode ser obtida utilizando eletricidade (eletrólise da água ou do vapor), calor (fotólise da água) ou agentes químicos (decomposição termoquímica da água). Estes métodos industriais consomem principalmente combustíveis fósseis como fonte de energia, e às vezes hidroeletricidade para a quebra das ligações da água. Por estes motivos, a produção de hidrogênio a partir da água pode ser considerada onerosa e nem sempre favorável ao meio ambiente (DAS e VEZIROGLU, 2001).

A produção de hidrogênio a partir de processos biológicos vem sendo cada vez mais utilizada por ser a metodologia mais eficiente para obtenção de um combustível limpo, minimizando a geração de gases poluentes que contribuam para o efeito estufa (BARROS, 2009).

Os processos de produção biológica de hidrogênio são, na sua maioria, operados à temperatura e pressão ambiente (entre 20 e 35°C, e 1 atm), assim, requerendo menos energia. Esses processos tem como vantagem a utilização de recursos energéticos renováveis. Além disso, eles também podem utilizar diversos resíduos (DAS e VEZIROGLU, 2001).

A produção biológica de hidrogênio se dá através do processo de biofotólise, fermentação ou fotodecomposição (Figura 1).

Figura 1 – Métodos de Produção Biológica de Hidrogênio.

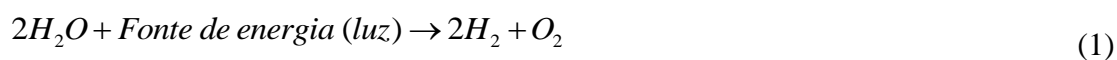


Fonte: Autora, 2012.

3.2.1 Biofotólise da água

A biofotólise da água consiste na conversão da energia solar em energia química armazenada. Neste caso, a água sofre decomposição através da ação da luz resultando na produção de hidrogênio (BARROS, 2009). A biofotólise pode ser direta ou indireta.

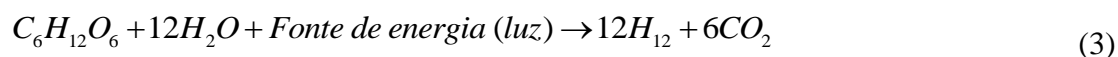
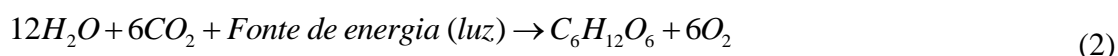
Na biofotólise direta, a água é convertida em hidrogênio pela ação de algas verdes (Reação 1).



A vantagem desse processo está no uso de uma fonte de energia barata (luz do Sol) para converter a água para oxigênio e hidrogênio. A desvantagem está no fato de ser um processo lento, extremamente sensível à presença de oxigênio e dependente da luz solar, o que dificulta a produção contínua (AMORIM, 2009).

Na biofotólise indireta, o hidrogênio é produzido por cianobactérias unicelulares. Nesse processo, as cianobactérias utilizam CO₂ atmosférico como fonte de carbono, H₂O como fonte de elétrons e a luz solar como fonte de energia para produzir substâncias celulares

(Reação 2). Em seguida, essas substâncias são convertidas em hidrogênio e gás carbônico (Reação 3) (AMORIM, 2009).

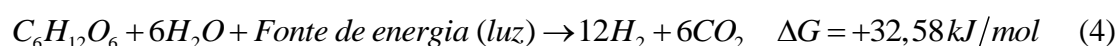


3.2.2 Fotodecomposição

Segundo Das e Veziroglu (2001), na fotodecomposição a produção de hidrogênio é feita na presença constante de iluminação, através de bactérias fotossintetizantes que têm capacidade de converter completamente a glicose a gás carbônico e hidrogênio. Os autores completa afirmando que atualmente essas bactérias estão sendo consideradas em diversos estudos como o sistema microbiano mais promissor para a produção biológica de hidrogênio.

Dentre os principais benefícios desse processo estão os altos rendimentos de conversão teórica e capacidade de usar compostos orgânicos derivados de resíduos como substrato, dentre outros (DAS E VEZIROGLU, 2001).

A reação global da produção de hidrogênio a partir do processo de fotodecomposição pode ser observada abaixo (Reação 4).



3.2.3 Fermentação

O gás hidrogênio também pode ser produzido através do processo fermentativo que utiliza microrganismos anaeróbios, cultivadas na ausência de fonte de luz (no escuro) a partir de substrato rico em carboidratos (AMORIM, 2009).

Nesse processo, o gás hidrogênio também é obtido em conjunto com o gás CO₂, necessitando fazer a separação desses dois gases. Outro ponto a ser observado no processo fermentativo diz respeito ao menor rendimento de H₂ quando comparado ao processo fotossintético (AMORIM, 2009).

Porém, o processo fermentativo de obtenção de hidrogênio tem chamado atenção pelas suas vantagens principalmente para a produção industrial, tais como, a possibilidade de produção contínua, já que não necessita da presença de luz; a alta velocidade de reação e pela facilidade da reprodução das bactérias fermentativas para suprir o meio de produção (NICODEMOS et al., 2008), além da utilização de águas residuárias para produção de hidrogênio (MIZUNO et al., 2000).

As vantagens e desvantagens dos processos biológicos de produção de hidrogênio podem ser observadas na Tabela 2.

Neste estudo foi utilizado o processo fermentativo de hidrogênio por ser considerado o mais atrativo pela sua tecnologia simples, de baixo custo e ambientalmente adequado quando comparada aos demais processos biológicos (MIZUNO et al., 2000).

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos processos biológicos de produção de hidrogênio.

Classificação	Vantagens	Desvantagens
Cianobactérias	A partir da água. A nitrogenase produz principalmente H ₂ . Possui habilidade de fixar N ₂ .	Necessita de iluminação natural. Inibição da nitrogenase por O ₂ . A hidrogenase deve ser cancelada para não degradar o H ₂ formado. CO ₂ presente no produto.
Algas verdes	A partir da água.	Necessita de iluminação. Necessita de atmosferas pobres em O ₂ (inibição de O ₂).
Bactérias fotossintetizadoras	A partir de diferentes resíduos e efluentes. Habilidade de usar amplo espectro de luz.	Necessita de iluminação constante. CO ₂ presente no produto. O resíduo de fermentação necessita de tratamento para não causar problemas de poluição.
Bactérias fermentativas	Ampla variedade de fontes de carbono, como amido, sacarose, xilose etc. Pode produzir H ₂ continuamente. Produz metabólicos secundários de grande valor agregado. Processo anaeróbio, não há problemas de inibição por O ₂ .	O resíduo da fermentação necessita de tratamento para não criar problemas de poluição. CO ₂ presente no produto.

Fonte: Autor, 2012 -Adaptado de DAS; VEZIROGLU, 2001.

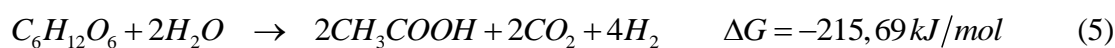
3.3 Rotas Fermentativas

Reis (2010) descreve o processo de digestão anaeróbia como um conjunto de reações ocorrendo simultaneamente através de uma fauna microbiana. O autor conclui afirmando que

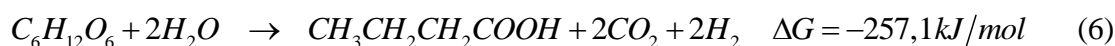
o processo de digestão anaeróbia pode ser dividido de forma simplificada em três fases: hidrólise, acidogênese e metanogênese. É na fase acidogênica onde ocorre a geração de hidrogênio. Portanto, o processo de digestão anaeróbia deve ser interrompido nessa fase para que não haja consumo do hidrogênio produzido nas etapas posteriores à acidogênese (SHIDA, 2008).

O ácido acético (Reação 5) e o ácido butírico (Reação 6) são os principais metabólitos gerados no tratamento de efluentes, sendo considerados indicadores da produção de hidrogênio, já que a produção desses ácidos leva a formação de hidrogênio (REIS, 2010).

Produção do ácido acético:



Produção do ácido butírico:



Como observado nas reações (5) e (6), a formação de ácido acético produz mais hidrogênio (4 mol H_2 .mol glicose⁻¹) do que a formação do ácido butírico (2 mol H_2 . mol glicose⁻¹) a partir da glicose. Assim, a razão entre a produção de ácido acético e ácido butírico é considerado um parâmetro na indicação da produção de hidrogênio. Portanto, quanto maior for a razão entre as quantidades desses dois ácidos produzidas, maior será a quantidade de hidrogênio obtida (REIS, 2010).

Porém, esse não é o único parâmetro a ser observado na investigação da produção de hidrogênio, mesmo porque, há várias outras rotas além dessas que podem ocorrer na degradação da matéria orgânica. Assim, esse parâmetro pode não ser totalmente satisfatório (REIS, 2010).

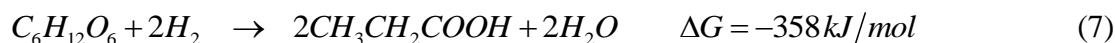
Outros metabólitos que também podem ser produzidos são o etanol e o ácido propiônico. A produção de ácido propiônico deve ser evitada, pois esta é considerada uma substância inibidora da produção de hidrogênio. Isso porque na formação do ácido propiônico há consumo de dois moles de hidrogênio (Reação 7).

Já na formação do etanol há um questionamento enquanto sua interferência na produção de hidrogênio. Isso porque alguns autores defendem que a formação do etanol a partir da glicose não consome hidrogênio, porém consome o substrato que poderia ser utilizado na formação de hidrogênio, como pode ser observado na Reação 8 (REIS, 2010). Assim, esse metabólito não seria favorável por competir com a produção de hidrogênio e deve ser evitado.

Porém, trabalhos recentes (REN et al., 2006; WU et al., 2007; LIN et al., 2008; ZHU et al., 2009) mostraram que apesar da competição e do possível efeito inibitório causado na produção do etanol, pode haver novas rotas de produção de hidrogênio dependendo de questões como inoculação, cultura microbiana, substratos, tipo de reator, taxa de carregamento orgânico, entre outros fatores que influenciaria no direcionamento da produção dos metabólitos (REIS, 2010).

Zhu et al. (2009) apresentaram algumas possíveis rotas de produção de hidrogênio e, em uma delas, haveria produção simultânea de etanol e hidrogênio, isto é, sem comprometimento da produção de hidrogênio (Reação 9).

Produção do ácido propiônico:



Produção do etanol:



3.4 Produção de Hidrogênio em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado (RALF)

Os sistemas de alta taxa foram desenvolvidos diante da demanda crescente de estudos e pesquisas na área de tratamento anaeróbio. Esses sistemas têm como característica principal a capacidade de reter grandes quantidades de biomassa, de elevada atividade, mesmo com a aplicação de baixos tempos de detenção hidráulica, resultando em reatores compactos em relação aos reatores anaeróbios de crescimento suspenso. Esses reatores podem ser classificados de acordo com o tipo de crescimento de biomassa no sistema em: reatores de

crescimento microbiano disperso e crescimento microbiano aderido (CHERNICHARO, 1997).

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

A eficiência do processo de leito fluidificado é garantida pelo máximo contato entre o líquido e o material suporte, pela minimização da formação de canais preferenciais, empacotamento e retenção de gás, pela habilidade de controlar e otimizar a espessura do filme biológico, pela resistência difusional do filme líquido ser mínima devido ao movimento da partícula e velocidade do líquido, pela estabilidade e pelo fato de a remoção de DQO ser mais eficiente quando comparado com reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) (HICKEY E OWENS, 1981 *apud* SHIDA, 2008).

Existem diversos trabalhos que utilizaram reator anaeróbio de leito fluidificado e verificaram que sua utilização para produção de hidrogênio é tecnologicamente viável. Tais como: Wu et al. (2003), Shida (2008), Lin et al. (2009), Amorim (2009), Barros et al. (2010), Reis (2010), Amorim et al. (2012), dentre outros.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos em estudos anteriores que utilizaram reator anaeróbio de leito fluidificado para produção de hidrogênio.

Tabela 3 – Estudos anteriores que utilizaram RALF na produção de hidrogênio.

(continua)

Referência	Inóculo Pré-tratamento	Material Suporte	Substrato Concentração	TDH pH	HY* (mol H ₂ .mol substrato ⁻¹) TCO (kg DQO.m ⁻³ .d ⁻¹)
Wu et al. (2003)	Lodo de ETE	Imobilizado	Sacarose	1 – 6 h	0,126-2,67
	Ácido e térmico (70°C–30 min)	Gel de alginato	20 gDQO.L ⁻¹	5,8 – 6,8	80-480
Lin et al. (2006)	Lodo de ETE	Imobilizado	Sacarose	2,2 – 8,9 h	1,83-4,98
	Térmico 100°C–1 hora	Gel de silicone	5-40gDQO.L ⁻¹	----	13,5-436,4
Zhang et al. (2007)	Lodo de ETE	Aderido	Glicose	0,5 – 4 h	0,94-1,19
	Térmico 105°C–45 min	Carvão ativado	10 gDQO.L ⁻¹	4,0	60-480
Shida (2008)	Lodo de Suinocultura	Aderido	Glicose	8 – 1 h	1,84-2,29
	Térmico 90°C–10 min	Argila expandida	2 gDQO.L ⁻¹	3,5 – 4,39	13,57-104,20
Amorim (2009)	Lodo de Suinocultura	Aderido	Glicose	8 – 1 h	0,96-2,49; 1,10-2,52; 0,48-1,32; 0,23-0,63
	Térmico 90°C–10 min	Argila expandida	2-25gDQO.L ⁻¹	3,5 – 4,39	19,40-116,46; 41,08-273,26; 116,12-1010,38; 274,92-2247,90

*HY: Rendimento da Produção de Hidrogênio.

Tabela 3 – Estudos anteriores que utilizaram RALF na produção de hidrogênio

(continuação)

Referência	Inóculo Pré-tratamento	Material Suporte	Substrato Concentração	TDH pH	HY* (mol H ₂ .mol substrato ⁻¹) TCO (kg DQO.m ⁻¹ .d ⁻¹)
Lin et al (2009)	Lodo de ETE	Imobilizado	Sacarose	6 – 2 h	2,31-4,26
	Térmico 100°C–1 hora	Etileno-acetato de vinila	5-40gDQO.L ⁻¹	----	34,7-833,3
Barros (2009)	Lodo de Suinocultura	Aderido	Glicose	8 – 0,5 h	0,90-1,90; 1,20-2,15 e 1,14-1,87
	Térmico 90°C–10 min	Poliestireno, pneu triturado e PET	4 gDQO.L ⁻¹	4,85-6,10; 4,4 - 5,85; 4,44-5,67	20,9-291,9; 24,52-311,86 e 28,17-445,83
Reis (2010)	Lodo de Suinocultura	Aderido	Glicose	8 – 1 h	Máx. 2,55
	Térmico 90°C–10 min	Argila expandida	5 gDQO.L ⁻¹	4,0 – 6,0	50-250
Barros et al. (2011)	Lodo de Suinocultura	Aderido	Glicose	8 – 1 h	Máx. 2,25
	Térmico 90°C–10 min	Pneu triturado e PET	4-5 gDQO.L ⁻¹	4,44 – 5,95	17-445,83
Amorim et al. (2012)	Lodo de Suinocultura	Aderido	Glicose	8 – 1 h	0,96-2,49; 1,10-2,52; 0,48-1,32; 0,23-0,63
	Térmico 90°C–10 min	Argila expandida	2-25 g.L ⁻¹	3,5	19,40-116,46; 41,08-273,26; 116,12-1010,38; 274,92-2247,90

Fonte: Autora, 2012.

Wu et al. (2003) concluíram que o RALF pode estabilizar em taxas de carregamento orgânico elevadas, ou seja, TDH igual ou inferior a 2 horas. Os autores obtiveram uma produção volumétrica máxima de hidrogênio igual a $0,93 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$ e rendimento máximo de $2,67 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol sacarose}^{-1}$ quando operaram o reator com TDH de 2 h.

Shida (2008) utilizou um RALF para avaliar a produção de hidrogênio e ácidos orgânicos e observou que a redução do TDH de 8 h a 1 h resultou no aumento da produção volumétrica de hidrogênio de 0,28 para $1,15 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, respectivamente. Enquanto que o rendimento de produção hidrogênio aumentou de $1,84 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol glicose}^{-1}$ para $2,29 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol glicose}^{-1}$, com a redução do TDH de 8 h para 2 h. Segundo o autor, o biogás não continha metano e o conteúdo máximo de hidrogênio foi de 37% em TDH de 2 h.

Lin et al. (2009) observaram o desempenho do reator anaeróbio de leito fluidificado sob diferentes concentrações de sacarose (5, 10, 20 e 40 DQO g.L^{-1}) e TDH (6 h, 4 h e 2 h) e obteve a maior produção volumétrica de hidrogênio ($1,80 \pm 0,02 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$) em TDH de 2 horas e concentração de sacarose de 40 DQO g.L^{-1} . O rendimento máximo foi de $4,26 \pm 0,04 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol sacarose}^{-1}$, em TDH de 6 horas e concentração de sacarose de 20 g DQO.L^{-1} . O conteúdo de hidrogênio no biogás foi de 40% ou mais.

Amorim (2009) observou o comportamento de RALFs operados sem e com adição de alcalinidade e com diferentes concentrações de substrato (2000, 4000, 10000 e 25000 mg.L^{-1}) e obteve melhor desempenho na produção volumétrica de hidrogênio no reator operado com 10000 mg.L^{-1} de glicose com adição de alcalinidade no TDH de 1 hora ($1,58 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$). Já o melhor rendimento foi observado no reator operado com 4000 mg.L^{-1} de glicose com adição de alcalinidade no TDH de 2 horas ($2,52 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol glicose}^{-1}$). A conversão de glicose nos reatores operados com e sem adição de alcalinidade variou entre 89,5-93,6% e 79,0-99,3%, respectivamente.

Barros et al. (2010) avaliaram a produção de hidrogênio em RALF utilizando dois materiais suportes diferentes, poliestireno e argila expandida, em diferentes TDH (entre 1 e 8 horas). Para o reator contendo poliestireno, os autores obtiveram rendimento máximo de hidrogênio para o TDH de 2 horas ($1,90 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol glicose}^{-1}$), enquanto que a maior produção volumétrica foi de $0,95 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, para o TDH de 1 hora.

Para o reator contendo argila expandida como material suporte, os autores obtiveram rendimento máximo de $2,59 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol glicose}^{-1}$ no TDH de 2 horas e produção volumétrica máxima no TDH de 1 hora ($1,21 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$).

Reis (2010) analisou a influência da velocidade ascensional em RALF para produção de hidrogênio. Para isso, o pesquisador empregou 4 velocidades, sendo elas: 0,30; 0,60; 1,24 e $1,88 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ e obteve maior sucesso ao operar o reator com a velocidade mínima de fluidificação de $1,24 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Nessa fase, a produção máxima de hidrogênio foi de $1,22 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ e o rendimento máximo $2,55 \text{ mol de H}_2 \cdot \text{mol glicose}^{-1}$. Já o conteúdo de hidrogênio no biogás variou de 30,5 a 61,8%.

Barros et al. (2011) também avaliaram a produção de hidrogênio em RALF. Os autores utilizaram polietileno e pneu inservível como material suporte e encontraram melhor desempenho no último, que apresentou rendimento máximo de hidrogênio de $2,25 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol glicose}^{-1}$, para TDH de 2 horas.

Neste trabalho, optou-se pelo uso de RALF pelo sucesso deste em pesquisas anteriores e também pelo fato de não haver estudos que utilizem esse tipo de reator com a manipueira como substrato para produção de hidrogênio. Já que o RALF vem sendo bem aceito na comunidade pesquisadora ao utilizar substratos sintéticos, esperam-se resultados promissores de produção de hidrogênio utilizando a manipueira.

3.4.1 Material Suporte

A eficiência global do processo biológico de produção de hidrogênio depende não apenas da permanência dos microrganismos dentro do reator, mas também do contato entre a substância a ser tratada e a biomassa. Assim, o tratamento biológico sofre grande influência do comportamento fluidodinâmico do reator (FREIRE et al. 2008).

Reatores anaeróbios de leito fluidificado são sistemas de tratamento que possuem características de escoamento bem particulares (FREIRE et al. 2008). Eles utilizam o princípio da fluidificação para promover adequada transferência de massa entre o líquido a ser tratado e os microrganismos que atuarão na degradação da matéria orgânica (BARROS, 2009).

A energia de fluidificação em RALF depende da densidade e do tamanho do material suporte. De acordo com Kida et al. (1996) *apud* Barros (2009), o material suporte é considerado a variável mais significativa no funcionamento do RALF. Para Barros (2009), a superfície de materiais inertes é atrativa para o desenvolvimento das atividades metabólicas dos microrganismos.

As características que o material suporte deve apresentar para permitir boa aderência da biomassa anaeróbia sobre as partículas, aumentando a eficiência do processo, são: resistência física à abrasão, superfície porosa favorável à colonização de microrganismos, facilidade para alcançar a fluidificação e capacidade de favorecer a transferência de massa entre o meio e o biofilme (SPEECE, 1996 *apud* SHIDA, 2008).

A escolha do material suporte é de grande importância para o desempenho do reator anaeróbio de leito fluidificado, pois a formação do biofilme depende das características das bactérias, da vazão afluente e, também, do material suporte (KURODA et al., 1988 *apud* AMORIM, 2009).

Dentre os materiais mais utilizados como suporte temos: argila expandida (cinasita) (SHIDA, 2008; AMORIM, 2009) poliestireno, pneu inservível triturado, e PET (BARROS, 2009), alumina, basalto e carvão ativado (FREIRE e PIRES, 2004), sepiolite, pedra-pomes e areia (BALAGUER et al., 1997).

Chang et al. (2002) examinaram três materiais suporte (carvão ativado, argila expandida e espuma de poliuretano) em ensaio em batelada no que diz respeito à retenção de biomassa e à produção de hidrogênio e observou 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 aproximadamente $5,53 \text{ g SSV.L}^{-1}$, $1,85 \text{ g SSV.L}^{-1}$ e $0,94 \text{ g SSV.L}^{-1}$ de biomassa, respectivamente. Em relação à produção de hidrogênio o desempenho do reator com carvão ativado, argila expandida e espuma de poliuretano obtiveram 1.010,0 mL, 980,0 mL e 190,0 mL, respectivamente.

Leite (2005) observou o desempenho da argila expandida em reator anaeróbio horizontal de leito fixo. Segundo o autor, além da vantagem de possuir baixo custo, a argila

expandida permitiu boa aderência da biomassa anaeróbia sobre as partículas, principalmente em baixos TDH.

Barros (2009) comparou o rendimento do hidrogênio em reatores anaeróbios de leito fluidificado utilizando três materiais suportes diferente: poliestireno (diâmetro da partícula: 2,2 x 2,2 mm), pneu inservível triturado (diâmetro da partícula: 2,8 x 3,35 mm) e PET (diâmetro da partícula: 2,2 x 2,2 mm). O autor observou que o pneu inservível triturado apresentou melhor rendimento de hidrogênio ($2,15 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol glicose}^{-1}$), maior conteúdo de hidrogênio no biogás (52,97%) e maior conversão de glicose (90%).

O desempenho do pneu inservível triturado pode ser justificado pela sua rugosidade ser superior aos demais materiais analisados, o que favorece o acúmulo de biomassa aderida e de bactérias acidogênicas produtoras de hidrogênio (BARROS, 2009).

Amorim (2009) observou o efeito da concentração de glicose e da alcalinidade na produção de hidrogênio em reatores anaeróbios de leito fluidificado na produção de hidrogênio utilizando a argila expandida como material suporte. O autor analisou amostras de argila expandida ao fim de cada fase de operação dos reatores através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e concluiu que a argila expandida pode ser utilizada como material suporte para o desenvolvimento e formação do biofilme em RALF para a produção de hidrogênio.

Barros et al. (2010) obtiveram melhor desempenho da argila expandida em relação ao poliestireno na produção volumétrica de hidrogênio ($1,21 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ e $1,90 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente, no TDH de 2 horas) e em relação ao rendimento máximo ($2,59 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol glicose}^{-1}$ e $1,90 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol glicose}^{-1}$, respectivamente, no TDH de 1 hora).

Neste trabalho foi adotada a argila expandida com material suporte pelo bom desempenho desta em trabalhos anteriores (LEITE, 2005; AMORIM, 2009; BARROS et al., 2010), pela sua facilidade de aquisição e pelo seu baixo custo.

3.5 Manipueira – Água Residual do Processamento da Mandioca

Nesse item será descrita a importância da cultura da mandioca no país e, especificamente, no Estado de Alagoas. Também será descrito o processamento da mandioca,

a produção da manipueira e o desempenho desta em trabalhos anteriores visando a produção de hidrogênio.

3.5.1 A Mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é um produto agrícola tipicamente brasileiro e caracteriza-se por ser tolerante às condições de seca e baixa fertilidade do solo (CAPPELLETTI, 2009). Dados da Embrapa (2006) indicam que em 2006 a mandioca foi um dos cultivos anuais com maior área colhida no país, cerca de 1,7 milhão de hectares espalhadas em todo o território nacional, com a utilização das mais diversas tecnologias.

Cereda (2001) *apud* Silva (2009) ressalta a importância do cultivo da mandioca no Brasil tanto como fonte de energia na alimentação humana e animal quanto como na geração de emprego e renda. Sendo que, segundo Silva (2009), a maior produção em território nacional de mandioca concentra-se na região Nordeste, assim como também o maior consumo de um dos seus principais produtos, a farinha.

Outros produtos gerados a partir do processamento da mandioca são o polvilho e a fécula. A fécula, por exemplo, tem grande importância econômica já que é utilizada como matéria prima para inúmeros produtos utilizados na indústria alimentícia, têxtil, petrolífera, plástica e siderúrgica, entre outras (CAPPELLETTI, 2009).

3.5.2 A Cultura da Mandioca em Alagoas

Segundo Silva (2009), o cultivo da mandioca em Alagoas utiliza métodos tradicionais e mão-de-obra familiar. No geral, o plantio é feito em consórcio com outras culturas, como o milho, o feijão, o fumo e, com menos frequência, com a batata.

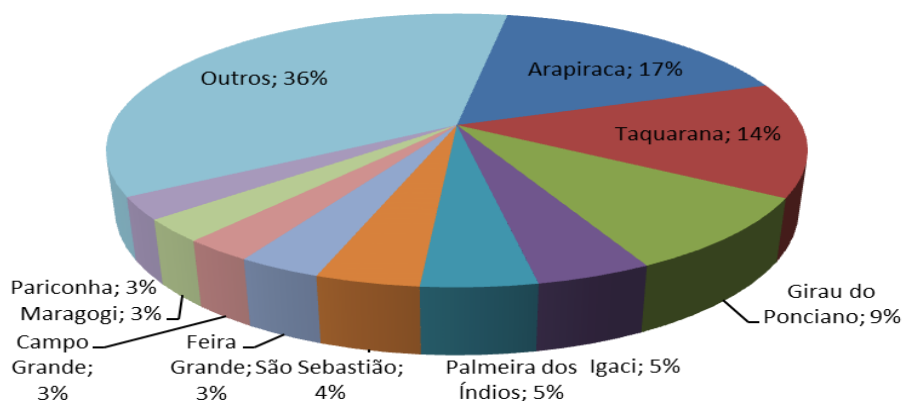
Um indicativo da importância dessa cultura na agricultura familiar em Alagoas é o fato do cultivo da mandioca geralmente ser feito em pequenas propriedades (áreas menores de 50 hectares) (EMBRAPA, 2006).

O cultivo da mandioca vem ganhando relevância no Estado e, desde 2006, essa cultura vem ocupando a posição da segunda maior safra agrícola do Estado (190.684 toneladas), perdendo apenas para cana-de-açúcar (23.497.027 toneladas). Em 2010, a produção da mandioca foi de 318.231 toneladas, enquanto que a cana-de-açúcar foi de 24.352.340

toneladas (IBGE, 2012). Um crescimento de 69% da produção de mandioca. Enquanto que a cana-de-açúcar obteve apenas 4% de crescimento.

Dentre os municípios que mais contribuem com a produção de mandioca no Estado, estão os municípios de Arapiraca e Taquarana, que são responsáveis por 17% e 14%, respectivamente, da produção no Estado (IBGE, 2012). A participação dos municípios de Alagoas na produção de mandioca pode ser observada na Figura 2.

Figura 2 – Participação percentual dos principais municípios na produção de mandioca em Alagoas, 2009.



Fonte: Autora, 2012 - Adaptado do IBGE, 2012.

3.5.3 O Processamento da Mandioca

O processamento da mandioca se dá em diferentes escalas dependendo do produto fim que se deseja obter. Nas casas de farinha, a mandioca é convertida em farinha e, nas fecularias, em fécula e amido, ou ainda em polvilho (por fermentação da fécula) (LAMAISON, 2009).

Em Alagoas, o processamento da mandioca é feito tanto de forma artesanal quanto de forma mecanizada. No caso das casas de farinha tradicionais são utilizados métodos artesanais de processamento da mandioca. Geralmente, essas casas de farinha tradicionais funcionam de modo intermitente, de acordo com a produção local. Já em regiões de maior produção, são encontradas casas de farinha mecanizadas, mais precisamente nas etapas de trituração,

prensagem e torração da farinha, porém é comum o uso de fornos à lenha (SEBRAE, 2005 *apud* SILVA, 2009).

Nas Figuras 3 e 4 estão apresentados os equipamentos utilizados nas etapas do processamento da mandioca.

No processo de produção da farinha, a mandioca é descascada, lavada, triturada, prensada, secada, torrada e peneirada (Figura 5). À água residual da prensagem da mandioca, se dá o nome de manipueira.

Figura 3 – Equipamentos utilizados nas etapas de trituração (a) e prensagem (b) da mandioca.



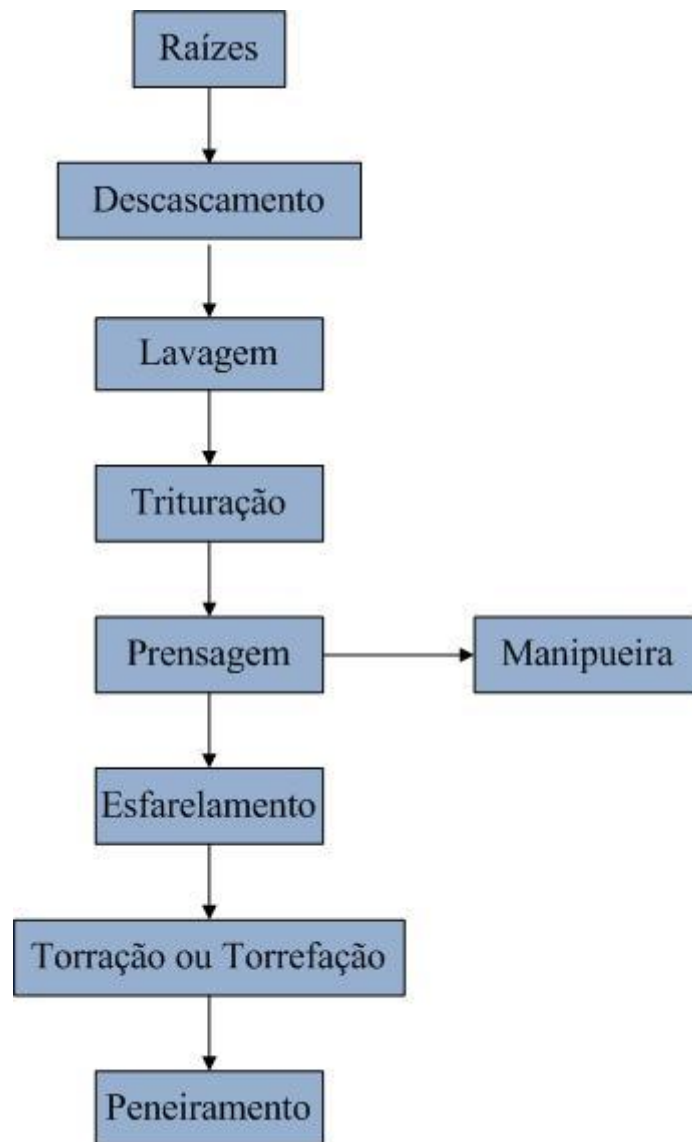
Fonte: Autora, 2012.

Figura 4 – Equipamentos utilizados nas etapas de torração ou torrefação (a) e peneiramento (b) da mandioca.



Fonte: Autora, 2012.

Figura 5 – Fluxograma do processamento da farinha de mandioca.



Fonte: Autora, 2012.

3.5.4 A Manipueira

No processamento da mandioca há produção de alguns resíduos de elevado impacto ambiental. A água extraída na prensagem da massa da raiz moída, conhecida como manipueira, é o principal resíduo líquido resultante do processamento da mandioca (WOSIACKI e CEREDA, 2002).

O volume de manipueira produzido no processamento de uma tonelada de mandioca em farinha varia entre 0,2 m³ a 0,4 m³. Já na extração da fécula, esse volume aumenta para cerca de 2,0 m³ a 3,0 m³ por tonelada de mandioca (DEL BIANCHI, 1998 *apud* SILVA, 2009).

A manipueira tem o mesmo conteúdo líquido solúvel da raiz, contendo de 20 a 40g.L⁻¹ de carboidratos. Apesar do seu conteúdo energético, a manipueira, na maioria das vezes, é descartada em correntes de água sem qualquer aproveitamento econômico, outras vezes ela é aproveitada para fertilização do solo. Porém o descarte da manipueira sem prévio tratamento é considerado um fator de preocupação ambiental por conta do seu alto teor de carboidratos que pode resultar no esgotamento do oxigênio em ambientes aquáticos, prejudicando os animais que vivem nesse tipo de habitat (WOSIACKI e CEREDA, 2002).

Segundo Silva (2009), o potencial poluidor da manipueira provém da elevada concentração de matéria orgânica. O autor afirma que a DQO da manipueira gerada em casa de farinha está entre 60 g.L⁻¹ e 100 g.L⁻¹. Nas fecularias, a diluição reduz a DQO para aproximadamente 6 g.L⁻¹ a 15 g.L⁻¹ (KUCZMAN, 2007 *apud* SILVA, 2009).

A presença de cianeto na manipueira também favorece seu elevado impacto ambiental. O teor de cianeto total na manipueira é de aproximadamente 400 mg.L⁻¹, com 50% de cianeto livre (CEREDA, 2001 *apud* SILVA, 2009).

Devido ao potencial poluidor da manipueira, estudos com o intuito de controlar o impacto ambiental provocado pelo descarte desse resíduo vêm sendo cada vez mais difundidos.

Silva (2009) investigou o uso de um reator anaeróbio horizontal com chicanas (RAHC) no tratamento da manipueira, utilizando conchas de sururu para a estabilização do pH. O autor analisou três diluições da manipueira: 5%, 10% e 20%, obtendo melhores resultados na redução da DQO, de até 95%, quando o sistema foi operado com 5% e 10% de manipueira.

Uma maneira de minimizar o impacto ambiental do descarte da manipueira é fazendo o seu aproveitamento como biofertilizante (CARDOSO, 2005) e na fermentação anaeróbia em fases separadas para produção do biogás que pode ser utilizado em substituição parcial ou

total da lenha usada na secagem da farinha de mandioca, no caso de indústrias de médio e grande porte (CAPPELLETTI, 2009).

Cereda (2001) *apud* Silva (2009) cita a eficiência da manipueira também como inseticida devido ao seu teor de cianeto, e como fungicida, devido à elevada quantidade de enxofre (aproximadamente 200 mg.L⁻¹). Nesses casos, ela deve ser empregada na sua forma bruta, fazendo da manipueira um produto eficiente e barato no controle de pragas.

Na culinária, a manipueira pode ser aproveitada na confecção de molhos de pimenta e de tucupi (prato típico do Estado do Pará). No Maranhão, a manipueira é matéria-prima para fabricação de uma bebida típica do Estado, a tiquira (SILVA, 2009).

A utilização de resíduos orgânicos para a produção de hidrogênio favorece o meio ambiente e produz uma fonte de energia limpa. A manipueira vem sendo cada vez mais objeto de pesquisas nesse sentido por ser um substrato de baixo custo, renovável e abundante no setor agrícola, além de ser rico em carboidratos (CAPPELLETTI, 2009).

3.5.5 Produção de Hidrogênio a partir da Manipueira

Alguns estudos foram desenvolvidos com a finalidade de avaliar a produção de hidrogênio a partir da manipueira (LAMAISON, 2009; CAPPELLETTI, 2009; LUO et al., 2010; SREETHAWONG et al., 2010; CHENG et al., 2011). Dentre eles, podemos destacar alguns.

Lamaison (2009) observou a produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbio de batelada sequencial com volume útil de 2 litros sob TDH de 48 horas. A DQO da manipueira variou entre 2352-3202 mg.L⁻¹. O autor obteve um volume médio diário de biogás de 470 mL, sendo que 51,5% do biogás foi constituído de hidrogênio e o restante de metano. O rendimento da produção de hidrogênio foi de 1,82 mol de H₂.mol de glicose⁻¹.

Cappelletti (2009) analisou o efeito da concentração da manipueira no crescimento celular e na produção de gás hidrogênio em um reator em batelada de 500 mL de volume útil. O autor observou que menores concentrações (10, 7,5 e 5 g DQO.L⁻¹) resultam em maiores rendimentos. O melhor rendimento foi de 2,41 mol H₂.mol de glicose⁻¹, obtido na concentração de 5 g DQO. L⁻¹.

A Tabela 4 apresenta alguns trabalhos que utilizaram a manipueira como substrato para produção de hidrogênio.

Os resultados demonstram que a manipueira pode ser utilizada como substrato para a produção de hidrogênio e novas pesquisas devem ser estimuladas a fim de buscar tecnologias que aumentem a produção de hidrogênio a partir da manipueira.

Neste tópico pretendeu-se fazer um levantamento de alguns trabalhos que utilizaram a manipueira como substrato para produção de hidrogênio, a fim de comparar os resultados obtidos nesta pesquisa com os resultados obtidos em outras pesquisas.

Tabela 4 – Estudos anteriores que avaliaram o uso da manipueira como substrato na produção de hidrogênio.

Referência	Reator Temperatura	Concentração	TDH pH	HY HPR*
Cappelletti (2009)	Reator Anaeróbio de Batelada Sequencial 36°C	30; 15; 10; 7,5 e 5 gDQO.L ⁻¹	----- 7,0	0,60; 1,00; 1,34; 1,20 e 2,41 mol H ₂ .mol glicose ⁻¹ 13,4; 13,84; 86,3; 19,33 e 55,0 mL.h ⁻¹ .L ⁻¹
Lamaison (2009)	Reator Anaeróbio de Batelada Sequencial 35°C	2352-3202 mgDQO.L ⁻¹	48 h 7,0	0,007-1,82 mol H ₂ .mol glicose ⁻¹ 90-224 mL.d ⁻¹
Lamaison et al. (2009)	Reator Anaeróbio de Batelada Sequencial 35°C	2997,5 mgDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	48 h 5,3	1,21 mol H ₂ .mol glicose ⁻¹ 277 mL.d ⁻¹
Luo et al. (2010)	Reator Anaeróbio de Agitação Contínua 60°C	4; 6; 8 e 10 g DQO.L ⁻¹	24 h 5,62	0,89 mol H ₂ .mol hexose ⁻¹ 76 mL H ₂ .g SV ⁻¹
Sreethawong et al. (2010)	Reator Anaeróbio de Batelada Sequencial 37°C	20 g DQO.L ⁻¹	12,8-48 h 5,5	186 mL H ₂ .g DQO removida ⁻¹ 3800 mL H ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹
Cheng et al. (2011)	Reator Anaeróbio de Batelada 31°C	10,4 g.L ⁻¹	----- 6,3	2,91-6,07 mol H ₂ .mol hexose ⁻¹ 334,8 mL.L ⁻¹ .h ⁻¹

*HPR: Produção Volumétrica de Hidrogênio.

Fonte: Autora, 2012.

3.6 Parâmetros que influenciam a produção de Hidrogênio

Na produção biológica de hidrogênio alguns parâmetros devem ser observados, são eles: pH, substrato, tempo de detenção hidráulica, taxa de carregamento orgânico, temperatura e método de tratamento do inóculo.

3.6.1 pH

O pH tem grande importância na produção fermentativa de hidrogênio já que ele pode influenciar a rota metabólica, bem como a ação da hidrogenase (enzima que catalisa a oxidação reversível do hidrogênio molecular) (WANG e WAN, 2009).

Estudos indicam que aumentando o pH em uma faixa adequada, há aumento da capacidade das bactérias em produzir hidrogênio, porém o pH em níveis mais elevados pode reduzir a produção (AMORIM, 2009). Porém, não há certeza quanto ao pH ótimo para produção de hidrogênio. Alguns autores chegaram a valores que variam entre 4,0 e 9,0 (LAY et al., 1999; LAY, 2000; MU et al., 2006). No entanto, a maior parte dos estudos realizados sobre a influência do pH na produção biológica de hidrogênio são voltados para reatores em batelada, havendo carência de estudos para o caso de reatores que trabalham em modo contínuo (AMORIM, 2009).

Van Ginkel et al. (2001) observaram que baixos pH limitam o crescimento de microrganismos metanogênicos que poderão vir a consumir o hidrogênio. Para os pesquisadores, o controle do pH é um fator limitante na produção de hidrogênio em sistemas anaeróbios e o valor ótimo estaria entre 5,5 e 6, para o caso da produção biológica de hidrogênio utilizando glicose como substrato e tratamento térmico do inóculo.

Oh et al. (2003) analisaram o efeito do pH e do tratamento térmico do inóculo na produção de hidrogênio e concluíram que baixos pH são suficientes para inibir o crescimento de microrganismos metanogênicos. Os autores, quando não utilizaram tratamento térmico do inóculo para selecionar microrganismos produtores de hidrogênio, encontraram no pH de 6,2 o melhor desempenho na produção de hidrogênio (94,7 mL) e uma eficiência de conversão de glicose de 14,9%.

Fan et al. (2004) observaram que substrato e o pH iniciais influenciam a produção anaeróbia de hidrogênio. Os autores obtiveram melhores resultados tanto produção volumétrica de hidrogênio ($90 \text{ mL.g sacarose}^{-1}$) quanto no rendimento de hidrogênio ($5,5 \text{ mL.h}^{-1}$) com a concentração inicial de sacarose de $4,0 \pm 0,5 \text{ g/L}$ e pH de $5,4 \pm 0,2$.

Chen et al. (2005) e Mu et al. (2006) também obtiveram os melhores resultados quando operaram o sistema com pH 5,5 em reator em batelada. Os primeiros obtiveram uma taxa de produção volumétrica de hidrogênio máxima de $163 \text{ mL.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$ e rendimento de hidrogênio de $2,78 \text{ mol H}_2.\text{mol sacarose}^{-1}$. Já Mu et al. (2006) obtiveram o rendimento máximo de $252 \text{ mL H}_2.\text{mol sacarose}^{-1}$.

Amorim (2009) operou reator anaeróbio de leite fluidificado com pH baixos, entre 3,7 e 6,8, e obtiveram resultados satisfatórios na produção de hidrogênio a partir de glicose ($1,19\text{-}2,49 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$), indicando que a produção de hidrogênio em baixos pHs são viáveis.

Luo et al. (2010) e Liu et al. (2011) concordaram quando obtiveram o pH ótimo de 6 para a produção de hidrogênio. Para Luo et al. (2010) os maiores rendimentos de hidrogênio foram de 66,3 e 67,8 $\text{ml H}_2/\text{gSSV}$ obtidos em pH inicial de 5 e 6, respectivamente, sob a condição termofílica. Já os resultados encontrados por Liu et al. (2011) quando usou o pH 6 foi em torno de $1,72\text{-}1,83 \text{ mmol .mmol glicose}^{-1}$.

3.6.2 Substrato

Para que a produção de hidrogênio a partir do processo fermentativo seja considerada viável ambientalmente é necessário que a água residuária utilizada obedeça alguns critérios. A principal característica que o substrato deve ter é ser rica em carboidratos. Além disso, deve-se optar por substratos que possuam concentração suficiente para que a fermentação e a recuperação da energia sejam energeticamente favoráveis (LAMAISON, 2009).

A glicose, a sacarose e a lactose são os substratos preferidos para a produção fermentativa de hidrogênio, porém o uso desses componentes como matéria-prima pode

tornar o processo inviável economicamente. Considerando esse ponto de vista, necessitam-se desenvolver mais estudos utilizando resíduos que contenham o mesmo potencial (KAPDAN e KARGI, 2006), como os resíduos e efluentes ricos em carboidratos gerados por alguns processos industriais, tais como os efluentes da indústria de laticínios (BERGAMASCO e TAVARES, 1997), a manipueira (COLIN et al., 2007; FERRAZ et al., 2009; LAMAISON, 2009; CAPPELLETTI, 2009), as águas residuárias da indústria de refrigerantes (WEBER, 2006; PEIXOTO, 2008), entre outros.

Van Ginkel e Logan (2005) analisaram efluentes de quatro indústrias de processamento de alimentos (uma de processamento de maçã, uma de processamento de batata e duas indústrias de doces) e obtiveram produção volumétrica de hidrogênio de 0,7 a 0,9 L H₂.L⁻¹ para água residuária de maçã, 0,1 L H₂.L⁻¹ para uma das fábricas de doces e 0,4 a 2,0 L H₂.L⁻¹ para a outra, e de 2,1 a 2,8 L H₂.L⁻¹ para o efluente de batata.

Chen et al. (2006) analisaram o comportamento de três substratos na produção de hidrogênio por processo anaeróbico fermentativo, são eles: sacarose, leite em pó desnatado e resíduos alimentares. Os autores chegaram a um rendimento máximo de hidrogênio de 234, 119 e 101 mL.g DQO⁻¹ para sacarose, leite em pó e resíduos alimentares, respectivamente. Os resultados sugerem que o maior rendimento de hidrogênio a partir da sacarose é atribuído ao seu maior teor de carboidratos.

Peixoto (2008) utilizou água residuária da indústria de refrigerantes como substrato para produção de hidrogênio e obteve o rendimento máximo de 4,2 mol H₂.mol substrato⁻¹, alcançado por reator anaeróbico de leito fixo e fluxo ascendente operado sem adição de meio contendo nutrientes. O desempenho desse reator no que diz respeito à velocidade de produção de hidrogênio foi de 0,52 L.h⁻¹.L⁻¹ e o percentual de hidrogênio no biogás foi de 18,9%.

Lamaison (2009) e Cappelletti (2009) utilizaram a manipueira como substrato para a produção de hidrogênio. Lamaison (2009) obteve um percentual de 51,5% de hidrogênio no biogás na primeira e segunda fase, quando utilizou a manipueira sem suplemento (2997 e 2352 mg DQO.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente). Na terceira e quarta fase (3202 e 2609 mg DQO.L⁻¹

$^1.d^{-1}$, respectivamente), quando suplementada, o percentual de hidrogênio no biogás diminuiu para 19%.

Cappelletti (2009) observou que menores concentrações do substrato resultavam em maiores rendimentos, alcançando um rendimento máximo de $2,41 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$ quando a concentração da manípueira foi de 5 g DQO. L^{-1} .

3.6.3 Tempo de Detenção Hidráulica (TDH)

O TDH pode ser manipulado a fim de observar o comportamento da produção de hidrogênio. TDHs em torno de 2 horas favorecem a produção de hidrogênio, já que essa condição impede a reprodução ou o equilíbrio dos microrganismos metanogênicos, eliminando-os do reator (CHEN et al., 2001).

Chen e Lin (2003) investigaram o efeito do TDH na produção de hidrogênio em *Continuous Flow Stirred Tank Reactor* (reator de fluxo contínuo e mistura completa) e obtiveram melhor desempenho do reator no TDH de 3 h. A produção de hidrogênio aumentou de 4,9 para $26,9 \text{ L H}_2.\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ com a diminuição do TDH de 13,3 h para 3 h, porém sofreu uma pequena diminuição ($20,8 \text{ L H}_2.\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) no TDH de 2 h.

Iyer et al. (2004) caracterizaram as comunidades de bactérias em um *Continuous Flow Stirred Tank Reactor* (reator de fluxo contínuo e mistura completa) operado em dois diferentes TDH (30 h e 10 h) e obtiveram uma taxa de produção de hidrogênio de 80 mL.h^{-1} e rendimento de $0,91 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$ no TDH de 30 h, enquanto que no TDH de 10 h a produção de hidrogênio foi de 436 mL.h^{-1} e rendimento de $1,61 \text{ mol de H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$.

Barros (2009) observou que a produção volumétrica de hidrogênio e o conteúdo de hidrogênio no biogás aumentaram com a redução do TDH de 8 h a 1 h, enquanto que o rendimento de produção de hidrogênio aumentou com a redução do TDH de 8 h a 2 h. Segundo o autor, a produção volumétrica de hidrogênio média para o TDH de 8 h utilizando poliestireno, pneu inservível e PET como material suporte passou de $0,18 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, $0,19 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$ e $0,23 \text{ L. h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, respectivamente, para $0,95 \text{ L. h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, $0,96 \text{ L. h}^{-1}.\text{L}^{-1}$ e $1,07 \text{ L. h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, com a diminuição do o TDH para 1 h. Quando reduziu o TDH para 0,5 h,

houve uma queda na produção volumétrica de hidrogênio para $0,40 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, $0,67 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$ e $0,50 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, nos reatores que utilizaram, respectivamente, poliestireno, pneu inservível e PET como material suporte.

Já o rendimento da produção de hidrogênio, segundo Barros (2009), aumentou de $0,90\text{-}1,90 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$ (poliestireno), $1,20\text{-}2,15 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$ (pneu inservível) e $1,14\text{-}1,87 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$ (PET) com a diminuição do TDH de 8 para 2 h. A diminuição do TDH a partir desse ponto, resultou na diminuição do rendimento da produção de hidrogênio, passando para $1,40\text{-}0,93 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$ (poliestireno), $1,60\text{-}1,02 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$ (pneu inservível) e $1,25\text{-}0,82 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$ (PET) para o TDH de 1 e 0,5 h.

No estudo realizado por Shida (2008), a diminuição do TDH de 8 h a 1 h resultou no aumento na velocidade média de produção de hidrogênio volumétrico de $0,28$ para $1,15 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, respectivamente. O rendimento de produção do hidrogênio também aumentou com a redução do TDH de 8 horas ($1,84 \text{ mols H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$) para 2 horas ($2,29 \text{ mols H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$).

Amorim (2009) também concluiu que o melhor rendimento de hidrogênio foi para o TDH de 2 h ($2,52 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$). Para o autor, o favorecimento da produção de hidrogênio pode ser atribuída ao desvio do fluxo de elétrons para a produção dos ácidos acético e butírico.

3.6.4 Taxa de Carregamento Orgânico (TCO)

Para Zanella et al. (2005), a TCO é um dos principais parâmetros de projeto e acompanhamento para reatores de tratamento de efluentes.

A taxa de carregamento orgânico é determinada pela relação entre a concentração do substrato e o TDH. Daí sua importância. A Equação 1 é a representação matemática da taxa de carregamento orgânico.

$$TCO = \frac{DQO_{\text{afluente}}}{TDH} \quad (\text{Eq. 1})$$

O aumento da carga orgânica promove uma perspectiva de maior produção de hidrogênio (REIS, 2010). Nesse estudo, a variação do TCO dependerá da diminuição do TDH, já que se pretende manter constante a concentração do substrato e diminuir gradativamente o TDH a fim de promover o aumento da TCO.

Estudos demonstram que ocorre uma relação linear entre a TCO e a produção volumétrica de hidrogênio em reatores anaeróbios de leito fluidificado (SHIDA, 2008; AMORIM, 2009; BARROS, 2009).

Ren et al. (2006) relacionou a produção de hidrogênio com a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e observou que a produção de hidrogênio aumentou a medida que a taxa de carregamento orgânico (TCO) aplicada ao sistema variou de 6,32 a 68, 21 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. A partir desse ponto a produção de hidrogênio sofria uma redução. Isso porque, segundo Van Ginkel e Logan (2005), em condições com alta taxa de carregamento orgânico há acúmulo de gás hidrogênio na fase líquida, provocando a inibição da hidrogenase e baixo rendimento de hidrogênio.

Lin et al. (2006) observou que a relação linear da TCO com a produção volumétrica de hidrogênio durou até 18 g DQO.h⁻¹.L⁻¹, no TDH de 2,2 horas. Já no estudo feito por Zhang et al. (2007), essa relação durou até uma TCO de 16 g glicose.h⁻¹.L⁻¹, no TDH de 0,5 hora.

Para Shida (2008), essa relação foi observada até 104,2 kg glicose.m⁻³.d⁻¹, no TDH de 1 hora, enquanto para Amorim et al. (2009) essa relação durou até 116,6 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, no TDH de 1 hora.

Para Shida et al. (2008), a velocidade de produção de hidrogênio e o rendimento de produção de hidrogênio aumentaram com o aumento da TCO atingindo valores máximos de 1,15 L.h⁻¹.L⁻¹ e 2,29 mols H₂.mol glicose⁻¹, para TDH de 1 e 2 h, respectivamente, com conteúdo máximo de hidrogênio de 37%.

Barros et al. (2009) observaram aumento do conteúdo de H_2 no biogás de 15,79 a 46,79% e da produção volumétrica de H_2 de 0,35 a 0,95 $L.h^{-1}.L^{-1}$ com o aumento da TCO até 163,39 $kg\ DQO.m^{-3}.d^{-1}$. Já o rendimento de produção de H_2 aumentou com o aumento da TCO até 89,36 $kg\ DQO.m^{-3}.d^{-1}$, de 0,90 a 1,90 $mol\ H_2.mol\ glicose^{-1}$.

Amorim (2009) observou uma relação linear entre a produção volumétrica de hidrogênio e a TCO. O autor obteve rendimento máximo de hidrogênio de 2,52 $mol\ H_2.mol\ glicose^{-1}$ quando o reator foi operado com TCO de 114,72 $kg\ DQO.m^{-3}.d^{-1}$. O conteúdo de hidrogênio também aumentou com o incremento da TCO, alcançando o valor máximo de 77% para a mesma TCO.

Esses pesquisadores observaram que o rendimento de hidrogênio produzido aumenta com o incremento da taxa de carregamento orgânico até certo ponto. A partir daí, o incremento da TCO promove uma redução do rendimento de hidrogênio. Segundo os mesmos, esse fato pode ser causado pela sobrecarga decorrente da elevada TCO aplicada ao reator ou por limitações cinéticas.

3.6.5 Temperatura

A temperatura age na produção de hidrogênio por estar associada com a atividade microbiana e com a solubilidade do hidrogênio na fase aquosa (FERNANDES, 2008). A maior parte dos estudos sobre a influência da temperatura na produção de hidrogênio indica a faixa mesofílica (de 30 a 40°C) como a melhor faixa (REIS, 2010).

Segundo Metcalf e Eddy (1979) o aumento da temperatura pode facilitar a separação do biogás da fase líquida durante a operação do sistema. Além disso, em altas temperaturas pode ocorrer a desnaturação das enzimas, cessando a produção de hidrogênio (REIS, 2010).

Mu et al. (2006) investigaram a produção de hidrogênio em diferentes temperaturas na faixa mesofílica. Os autores chegaram a um aumento na produção de hidrogênio de 2112 ± 23 para 3922 ± 45 $mL/g\ SSV/d$ quando a temperatura passou de 33 para 39°C. Já na

temperatura de 41°C, foi observada uma diminuição na produção de hidrogênio (3780 ± 39 mL/g SSV/d).

Zhang e Shen (2006) analisaram a influência da temperatura e da concentração de ferro na produção de hidrogênio chegando a conclusão que os dois parâmetros interferem na produção de hidrogênio. No caso da temperatura, o aumento de 25 para 40°C favoreceu a produção de hidrogênio, porém quando a temperatura passou para 45°C, a produção de hidrogênio foi quase inibida. O rendimento máximo foi na temperatura de 35°C (371,7 mL).

Lee et al. (2006) chegaram à taxa máxima de hidrogênio ($7,66 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$) e ao rendimento máximo ($3,88 \text{ mol H}_2.\text{mol sacarose}^{-1}$) na temperatura de 40°C.

Wang e Wan (2008) relataram que o aumento da temperatura em uma faixa adequada resultaria no incremento da capacidade dos microrganismos produtores de hidrogênio, porém temperaturas a níveis muito elevados poderia reduzir a atividade das produtoras de hidrogênio.

3.6.6 Tratamento do Inóculo

O tratamento do inóculo se faz necessário para impedir o crescimento de microrganismo metanogênicos consumidores de hidrogênio. O tratamento ácido, alcalino e térmico do inóculo são formas de impedir o crescimento de microrganismos não formadoras de esporos, que é o caso das metanogênicas.

Comparando-se o tratamento térmico com o ácido para a produção de hidrogênio, observou-se maior eficiência no primeiro em relação ao segundo (OH et al., 2003).

Logan et al. (2002) obtiveram uma produção de 60% de hidrogênio no biogás utilizando glicose como fonte de carbono quando utilizaram o tratamento térmico. Os autores aqueceram o inóculo a 104°C por 2 horas e, assim, conseguiram remover as metanogênicas consumidores de hidrogênio e permitiu a formação de esporos das bactérias produtoras de hidrogênio.

Kim et al. (2006) realizaram um pré-tratamento à 90°C por 10 minutos para selecionar bactérias acidogênicas e excluir arqueias metanogênicas. Com o pré-tratamento, eles obtiveram uma produção de hidrogênio máxima de 1,30 mol H₂.mol sacarose⁻¹.

Mu et al. (2007) analisaram três métodos de tratamento do inóculo (tratamento térmico, tratamento ácido e tratamento alcalino) e obtiveram melhores resultados no rendimento de hidrogênio (2,0 mol H₂.mol glicose⁻¹) quando o lodo foi tratado termicamente. Já o menor rendimento foi observado quando foi utilizado o tratamento alcalino (0,48 mol H₂.mol glicose⁻¹).

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

Neste trabalho será utilizado o tratamento térmico do inóculo na seleção das bactérias acidogênicas produtoras de hidrogênio.

3.7 Considerações Finais

O objetivo da revisão bibliográfica foi buscar, em estudos anteriores, a forma mais eficiente e ao mesmo tempo sustentável de produzir hidrogênio como uma fonte alternativa de energia.

A produção biológica de hidrogênio destaca-se por sua eficiência na obtenção do hidrogênio sem geração de gases poluentes que contribuem para o efeito estufa (BARROS, 2009).

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

A manipueira – líquido gerado a partir do processamento da mandioca – é um substrato renovável e de baixo custo, já que é um resíduo abundante no setor agrícola, além de ser rico em carboidratos (CAPPELLETTI, 2009). A utilização da manipueira como substrato para a produção de hidrogênio traz benefícios ambientais pela minimização de possíveis impactos ambientais que sua disposição sem prévio tratamento poderia provocar.

O presente estudo avaliou o comportamento da manipueira como substrato em RALF sob aumento gradativo da taxa de carregamento orgânico. Para isso, foram observadas 5 fases com diferentes TCO a fim de obter a configuração mais satisfatória no que diz respeito à produção de hidrogênio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Água Residuária – Manipueira

Nesse estudo foi adotada a manipueira como fonte de carboidratos para produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado, por ser um efluente agroindustrial bastante gerado em pequenas indústrias de processamento de mandioca de diversos municípios de Alagoas.

A coleta das amostras utilizadas nesse projeto foi obtida numa indústria de farinha de mandioca localizada no município de Taquarana (Coordenadas geográficas - Latitude: - 9.64896, Longitude: -36.4969 , 9° 38' 56" Sul, 36° 29' 49" Oeste (IBGE, 2012)) no Estado de Alagoas.

Figura 6 – Coleta da manipueira numa casa de farinha localizada no município de Taquarana/AL.



Fonte: Autora, 2012.

A opção pelo efluente gerado numa indústria de farinha de mandioca justifica-se por este conter características mais fiéis do que o efluente produzido sinteticamente, pois o efluente sintético poderia não representar com segurança a manipueira obtida no processo industrial.

A manipueira foi armazenada em recipientes de 10 litros e em freezer a -15°C até o uso, quando foi descongelada e diluída com água.

A água residuária utilizada foi a manipueira diluída até atingir a DQO de 4000 mg.L^{-1} e suplementos. A composição da água residuária suplementada utilizada na operação do reator pode ser observada na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição da água residuária suplementada utilizada na operação do reator.

Composto	Concentração (mg.L^{-1})
Manipueira	4000
Uréia	125,0
Sulfato de Níquel	1,0
Sulfato Ferroso	5,0
Cloreto Férrico	0,5
Cloreto de Cálcio	47,0
Cloreto de Cobalto	0,08
Óxido de Selênio	0,07
Fosfato de potássio monobásico	85,0
Fosfato de potássio dibásico	21,7
Fosfato de sódio dibásico	33,4

Fonte: Autora, 2012 - Adaptado de Amorim, 2009.

4.2 Tratamento Térmico do Inóculo

O lodo utilizado como inóculo no RALF foi coletado numa lagoa anaeróbia que tratava resíduos de uma suinocultura localizada no bairro de Santa Amélia, Maceió/AL.

Antes de ser utilizado, o lodo passou por um pré-tratamento térmico a fim de impedir o crescimento de microrganismos metanogênicos consumidores de hidrogênio e a

permanência dos microrganismos formadores de esporos, as quais são as principais bactérias produtoras de hidrogênio (MAINTINGUER et al., 2008).

Pré-tratamento térmico foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Maintinguer et al. (2008). Essa metodologia é uma adaptação de Kim et al. (2006), e consiste no aquecimento prévio do lodo por 10 minutos a uma temperatura de 90°C e, posterior esfriamento em banho de gelo até que este atinja a temperatura de 25°C (Figura 7).

Figura 7 – Tratamento térmico do lodo proveniente de uma lagoa anaeróbia de suinocultura.



Fonte: Autora, 2012.

4.3 Material Suporte

O material suporte escolhido para a formação do biofilme foi a argila expandida (cinasita) (Figura 8a e 8b) e possuía as características físicas observadas na Tabela 6.

Figura 8 – a) Argila expandida adquirida como pedra para uso de jardinagem; b) Argila expandida após trituração (2,8 e 3,35 mm); c) Trituração no moinho; d) Trituração manual; e) Peneiramento.



Fonte: Autora, 2012.

Tabela 6– Características físicas da argila expandida (cinasita) segundo Ortega et al. (2001).

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

Fonte: Autora, 2012 - Adaptado de ORTEGA et al., 2001.

Neste trabalho, optou-se pela adoção da argila expandida como material suporte por conta do bom desempenho desta em trabalhos anteriores, como Leite (2005), Amorim (2009), Barros et al. (2010), pela facilidade de sua aquisição e pelo seu baixo custo.

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

Assim, a seleção das pedras foi feita observando a densidade aparente delas em relação à densidade da água. Para isso, inicialmente a argila expandida foi lavada, e depois colocada num recipiente contendo água para classificar aquelas que possuíam densidade aparente maior que a da água, ou seja, as pedras que afundam no recipiente. Após essa seleção, as pedras passaram por um processo de trituração e peneiramento, classificando aquelas que se encontrassem na faixa granulométrica compreendida entre 2,8 e 3,35 mm.

Posteriormente à classificação por faixa granulométrica, as partículas de argila expandida foram novamente lavadas e separadas as que afundaram para o uso como material suporte no RALF.

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 baseados em Amorim (2009).

4.4 Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado

O reator anaeróbio de leito fluidificado utilizado foi construído em acrílico transparente com uma espessura de 5 mm, possuindo uma altura de 190 centímetros e 5,3 cm de diâmetro interno. O reator possui 5 saídas laterais para coleta das amostras de partículas, localizadas a 20 cm, 40 cm, 70 cm, 110 cm e 160 cm ao longo do reator a partir de sua base.

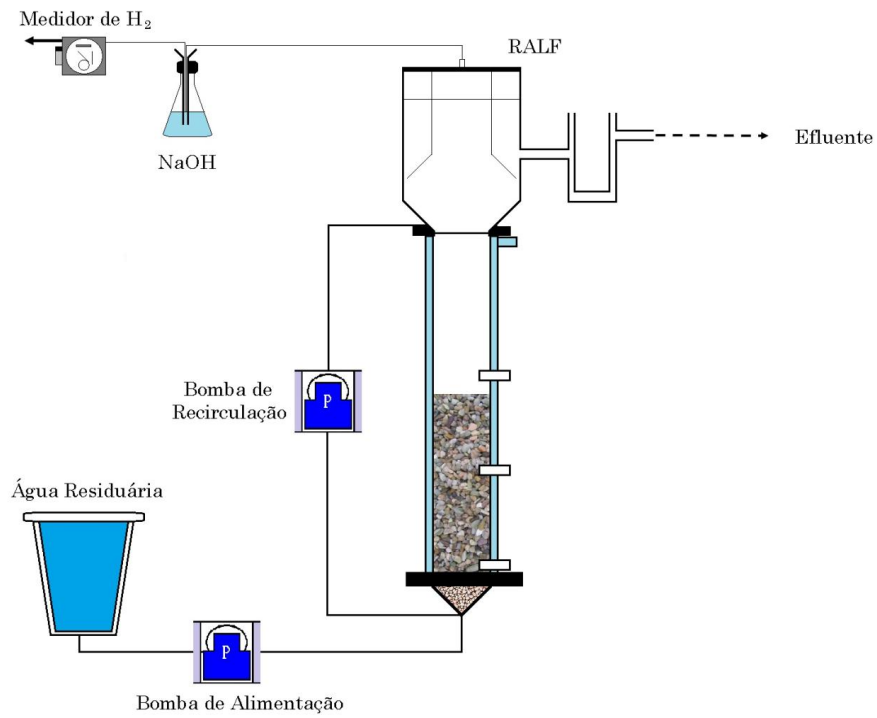
O volume total do reator foi de 4192 cm³ e o seu preenchimento com o material suporte foi até a altura de 90 cm da base do reator, de acordo com procedimento utilizado por Amorim (2009), correspondendo a uma massa de 1,065 kg, aproximadamente.

Para a alimentação do reator foi utilizada uma bomba DOSITEC, modelo DLX MA/A, com vazão máxima de 1 L.h⁻¹ e pressão máxima de 15 Bar (Figura 11a), de acordo com o fornecedor. Já a bomba responsável pela recirculação foi uma ECOSAN-Bomba dosadora, com vazão de 10 a 200 L.h⁻¹ e pressão de 6 kg.cm⁻² (Figura 11b), de acordo com o fornecedor. Os valores das vazões das bombas podem ser vistos na Tabela 7.

O reator foi operado à temperatura ambiente. A variação da temperatura foi acompanhada por um termômetro. A temperatura mínima observada foi de 23°C e a máxima foi de 31°C.

O esquema de instalação e operação do reator anaeróbio de leito fluidificado pode ser observado na Figura 9. Já a Figura 10 mostra uma fotografia do reator utilizado nessa pesquisa e a Figura 11 apresenta os detalhes das bombas de circulação e alimentação, além do separador que fica localizado no topo do reator e é responsável pela separação do efluente líquido e do biogás.

Figura 9 – Esquema de instalação do reator anaeróbico de leito fluidificado.



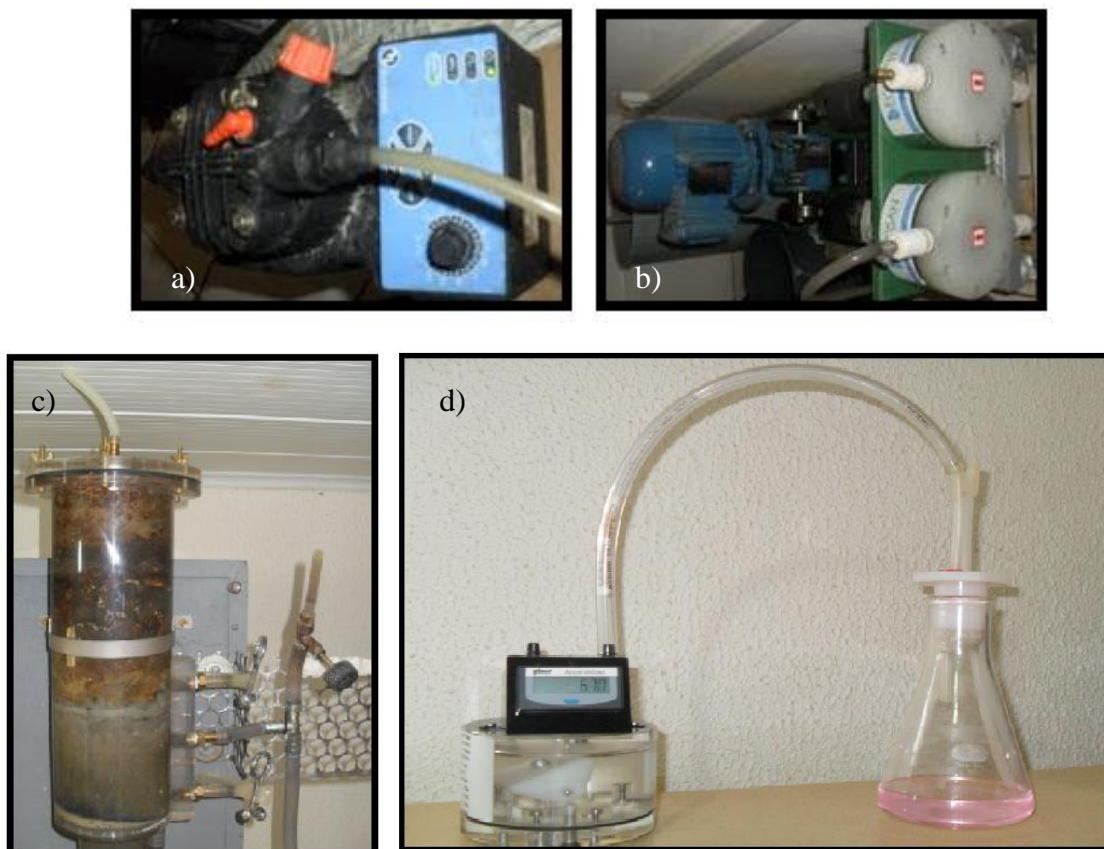
Fonte: Autora, 2012 - Adaptado de AMORIM, 2009.

Figura 10 – Reator Anaeróbio de Leito fluidificado



Fonte: Autora, 2012.

Figura 11 – a) Bombas de alimentação; b) Bomba de circulação; c) Separador líquido-gás; d) Medidor de vazão de gás e recipiente contendo solução de NaOH (5 M).



Fonte: Autora, 2012.

4.5 Operação do Reator

A operação do RALF foi conduzida continuamente. Durante a operação do reator foi avaliado o efeito do Tempo de Detenção Hidráulica e da Taxa de Carregamento Orgânico na produção de hidrogênio utilizando a manipueira como substrato.

Para isso, foi estabelecida a DQO afluente a ser utilizada ao longo do experimento e houve variação do TDH de 8 horas até 1 hora. A DQO afluente adotada foi em torno de 4000 mg.L^{-1} . A adoção desse valor foi baseada no estudo de Amorim (2009), que avaliou a produção de hidrogênio em diferentes concentrações do substrato e alcançou rendimento máximo com a concentração de 4000 mg.L^{-1} .

O TDH foi alterado quando o estado estacionário foi atingido no reator, ou seja, a estabilidade na eficiência de conversão da glicose e a formação dos produtos, como os ácidos orgânicos e o hidrogênio. Zhang et al. (2007) consideraram que as condições do estado estacionário foram atingidas quando as variações dos produtos e da concentração da biomassa foram menores que 10%. Nesta pesquisa, foi admitida uma variação de até 15%, devido às particularidades da utilização de um substrato real (manipueira). Somente os dados obtidos sobre as condições de estado estacionário foram relatados. No total, foram cinco fases experimentais em função da variação do TDH: 8 h, 6 h, 4 h, 2 h e 1 h.

A vazão em cada fase experimental foi estabelecida em função do TDH correspondente, sendo obtida pela razão entre o volume do reator (4192,0 mL) e o TDH (8h, 6h, 4h, 2h e 1h) (Tabela 7).

Tabela 7 – Vazão, TDH e TCO adotados em cada fase experimental.

Fase Experimental	Tempo de Operação (dias)	TDH (hora)	Vazão (mL.h⁻¹)	TCO (kg.m⁻³.d⁻¹)
1	35	8	524,0	12,0
2	47	6	698,7	16,0
3	45	4	1048,0	24,0
4	27	2	2096,0	48,0
5	10	1	4192,0	96,0

Fonte: Autora, 2012.

O RALF foi preenchido por partículas de argila expandida (cinasita) selecionadas na faixa granulométrica de 2,8 mm a 3,35 mm e com densidade maior que a da água. Baseado no estudo feito por Amorim (2009), o volume ocupado com o material suporte foi o volume correspondente a uma altura de 90 cm da base do reator (aproximadamente 1986 cm³) e a massa foi de aproximadamente 1,065 kg.

A adaptação da população microbiana foi feita no próprio reator, utilizando-se a argila expandida para a aderência microbiana.

Para ajustar as condições fluidodinâmicas do reator, foram utilizados dados experimentais de velocidade mínima de fluidificação (V_{mf}) para partículas de argila expandida que serviram para a determinação da velocidade de recirculação que garantam as condições de fluidificação (1,3 vez V_{mf}) (AMORIM, 2009).

Esse parâmetro foi obtido a partir do trabalho de Amorim (2009) que utilizou um reator semelhante, sendo adotado o valor da velocidade de mínima fluidificação para a partícula de argila expandida de $1,24 \text{ cm.s}^{-1}$, que gerou uma vazão de $1,612 \text{ cm.s}^{-1}$ (1,3 vez V_{mf}). Para regular a vazão da bomba responsável pela recirculação foi utilizado um medidor de vazão acoplado no reator.

Definida a vazão de recirculação ($1,612 \text{ cm.s}^{-1}$), foi acionada a bomba dosadora, deixando o sistema permanecer em recirculação com se estivesse em batelada. Nesse momento, o sistema foi alimentado com uma solução contendo manípueira e inóculo para que ocorresse a adaptação no próprio reator.

O inóculo foi desenvolvido em recipiente tampado (20 L) contendo 15 L de solução de água residuária e inóculo. A proporção da solução foi composta por 10% de lodo de reator anaeróbio e 90% de água residuária do processamento da mandioca e suplementos (Tabela 5).

Neste experimento adotou-se o sistema de recirculação entre o barrilete e o reator com o objetivo de adaptar o lodo no próprio reator, buscando realizar uma partida rápida.

Deste modo, o reator foi operado em circuito fechado (modo batelada) durante 48 horas. Ao longo desse período foram realizadas análises da DQO para avaliar o consumo do substrato pelos microrganismos.

O final de 48 horas, o reator passou a ser operado com alimentação contínua através de uma bomba dosadora DOSITEC sob uma vazão de 524 mL.h^{-1} , que foi a vazão

correspondente ao TDH de 8 h. Posteriormente, a vazão foi sendo incrementada de acordo com a redução do TDH para 6 (698 mL.h⁻¹), 4 (1048 mL.h⁻¹), 2 (2096 mL.h⁻¹) e 1 h (4192 mL.h⁻¹).

Optou-se por não controlar o pH durante a operação do reator para observar o comportamento do sistema. Ao longo do experimento, a média do pH efluente do reator foi próximo a $5,0 \pm 0,48$.

Durante a realização da parte experimental do presente trabalho (164 dias) foi efetuada a variação progressiva no tempo de detenção hidráulica de 8 h a 1 h, a fim de avaliar o desempenho do reator.

4.6 Análises Físico-Químicas

As análises físico-químicas foram realizadas periodicamente. As determinações de pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Totais (ST), Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) foram feitas de acordo com o APHA: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998).

As amostras foram filtradas em membrana 0,45 µm para todas as análises, exceto a série de sólidos.

4.6.1 Hidrogênio

A produção volumétrica de hidrogênio foi medida por meio do medidor MilliGas-counter do fabricante Ritter. Ao medidor foi acoplado um recipiente contendo uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 5 mol. L⁻¹. Ao realizar as medições, o biogás entrou em contato com a solução de NaOH para que o CO₂ formado ficasse retido na solução e apenas o gás hidrogênio fosse medido (AMORIM et al., 2009), conforme Figura 9.

4.6.2 Determinação dos Ácidos Orgânicos Voláteis e Álcoois

A concentração dos ácidos orgânicos voláteis e dos álcoois foram determinadas através do cromatógrafo a gás modelo GC-2010 do fabricante Shimadzu, equipado com detector de ionização de chama (FID) e amostrador automático para “*headspace*” COMBI-PAL, modelo AOC 5000 e coluna ZET de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25 μm . A metodologia utilizada foi a desenvolvida pelo Laboratório de Processos Biológicos – Setor de Cromatografia do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP) (MAINTINGUER et al., 2008).

As condições cromatográficas foram:

-temperatura do injetor: 250°C, razão de Split 1.

-Temperatura do forno: 35°C (0') 2°C/mim. 38°C (0') 10°C/min. 75°C (0') 35°C/min. 120°C (1') 10°C/min. 170°C (2'), gás de arraste: hidrogênio.

-Temperatura do detector: 280°C, gás auxiliar (N₂): 30 mL.min⁻¹; ar sintético: 300 mL.min⁻¹, e hidrogênio: 30 mL.min⁻¹.

As condições do amostrador automático de “*headspace*” COMBI-PAL, AOC 5000 para injeção das amostras foram:

-Seringa de 2,5 mL;

-Temperatura da seringa: 90°C;

-Volume injetado: 400 μL ;

-Temperatura de incubação da amostra: 100°C;

-Tempo de incubação da amostra: 13 minutos.

4.6.3 Carboidratos

Foi utilizada a metodologia de Dubois et al. (1956) para a determinação de carboidratos. Esse método é baseado no fato de que açúcares simples e 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 (DUBOIS et al. 1956). Essa metodologia fornece a concentração de carboidratos em mg.L^{-1} de glicose.

4.7 Exame Microscópico

Os exames microscópicos das amostras do reator foram efetuados através do microscópio Olympus BX51 e as imagens foram captadas através de uma câmera fotográfica modelo Olympus DP25 acoplada ao microscópio para a observação dos microrganismos presentes nas amostras. O equipamento foi cedido pelo Laboratório de Biologia Celular da UFAL. Os exames microscópicos foram realizados nas fases em que houve maior produção de hidrogênio.

4.8 Frequência das Análises Químicas e Microbiológicas

A frequência das análises químicas e microbiológicas foi determinada a partir da influência de cada parâmetro no desempenho do reator (Tabela 8).

Tabela 8 – Frequência de coleta e análise de amostras para monitoramento do reator.

Análises	Frequência
pH	Diária
Glicose/DQO/Ácidos orgânicos e álcoois	3 x semana
Vazão	4 x diária
ST, SST e SSV	3 x semana
Microscopia ótica	1 x fase

Fonte: Autora, 2012.

4.9 Cálculo dos Principais Parâmetros

Os cálculos dos principais parâmetros podem ser observados nas equações abaixo.

$$HY = \frac{\text{Quantidade (mol) de } H_2 \text{ produzido}}{\text{(Quantidade (mol) de glicose consumida)}}$$

$$HPR = \frac{\text{Quantidade (L) de } H_2 \text{ produzido}}{\text{(Tempo (h) \cdot Volume (L) de trabalho do Reator)}}$$

$$\text{Conversão de Glicose} = 100 \cdot \frac{(\text{Glicose Afluente} - \text{Glicose Efluente})}{\text{Glicose Afluente}}$$

$$TCO \text{ Teórica Aplicada} = \frac{DQO_{\text{Afluente}}}{TDH}$$

$$TCO \text{ Teórico Removida} = \frac{DQO_{\text{Afluente}} - DQO_{\text{Efluente}}}{TDH}$$

$$TCO \text{ Real Aplicada} = \frac{DQO_{\text{Afluente}}}{(A_{\text{Cilindro}} HL) / \text{Vazão}}$$

$$TCO \text{ Real Removida} = \frac{DQO_{\text{Afluente}} - DQO_{\text{Efluente}}}{(A_{\text{Cilindro}} HL) / \text{Vazão}}$$

AVT = Ácidos Voláteis Totais e SMP = Metabólitos Totais Produzidos foram baseados na concentração molar.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nesta pesquisa. Assim, será explanado através de gráficos e tabelas o desempenho do reator anaeróbio de leito fluidificado na produção de hidrogênio a partir da manipueira. As análises foram correspondentes a cada fase de operação do reator e foram demonstrados o comportamento dos parâmetros observados em função da taxa de carregamento orgânico e também do tempo de detenção hidráulica.

5.1 Caracterização da Manipueira

A composição físico-química da manipueira está apresentada na Tabela 9.

A literatura indica que a manipueira possui cerca de 20 a 40 g. L⁻¹ de carboidratos (CAPPELLETTI, 2009). Na manipueira coletada para realização dessa pesquisa foi obtida uma concentração de carboidratos de aproximadamente 37,54 g.L⁻¹. Essa análise demonstra que a manipueira tem grande potencial para produção de hidrogênio, já que é rica em carboidratos.

A produção de ácidos pode ocorrer pelo metabolismo do carboidrato devido à presença da carga microbiana na raiz (CAPPELLETTI, 2009). A concentração de ácidos voláteis da manipueira utilizada nessa pesquisa foi de 3,89 g.L⁻¹. Silva (2009) obteve uma variação de ácidos voláteis entre 3,28 e 8,75 g.L⁻¹. A presença de ácidos voláteis indica a possível produção de ácido acético, ácido butírico e ácido propiônico, dentre outros, que são metabólitos formados na fermentação da glicose e pode interferir na produção de hidrogênio tanto positivamente (ácido acético e ácido butírico) quanto negativamente (ácido propiônico).

Já a concentração de matéria orgânica expressa em DQO (66,19 g.L⁻¹) foi bem próxima a encontrada no trabalho de Silva (2009) (64,6 g.L⁻¹). Enquanto que o pH esteve em torno de 5,53; próximo ao valor médio encontrado por Silva (2009), 4,6, e dentro da variação observada por Cappelletti (2009), de 5,15 a 7,0. Ainda não há uma definição

quanto ao pH ótimo para produção de hidrogênio, porém alguns estudos apontam para um valor compreendido entre 5,5 e 6,0 como valor ótimo do pH (VAN GINKEL et al., 2001).

Segundo Cereda (1994) *apud* Silva (2009), a manipueira derivada da prensagem da mandioca é classificada de acordo com o potencial poluidor como resíduo que possui DBO₅ elevada. A demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) encontrada foi de 29,33 g.L⁻¹, confirmando o potencial poluidor desse resíduo.

A manipueira também é rica em minerais (SILVA, 2009). A manipueira foi caracterizada quanto a concentração de nitrogênio total e carbono orgânico total, sendo encontrado os valores 1260,0 e 35319,12 mg.L⁻¹, respectivamente.

Tabela 9 – Características Físicas e Química da manipueira utilizada durante a operação do RALF.

Análises	Resultados
Ácidos Voláteis (gHAc.L ⁻¹)	3,89
Carboidrato (g.L ⁻¹)	37,54
Carbono Orgânico Total (mg.L ⁻¹)	35319,12
Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO (g.L ⁻¹)	29,33
Demanda Química de Oxigênio – DQO (g.L ⁻¹)	66,19
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	1260
pH	5,53
Sólidos Suspensos Totais (mg.L ⁻¹)	4455,00
Sólidos Suspensos Voláteis (mg.L ⁻¹)	3399,00
Sólidos Suspensos Fixos (mg.L ⁻¹)	775,50

Fonte: Autora, 2012.

5.2 Produção de Hidrogênio

A produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leite fluidificado a partir da manipueira foi acompanhada por 164 dias, onde foram analisadas 5 fases experimentais sendo que cada fase teve um TDH correspondente, são eles: 8 (35 dias), 6 (47 dias), 4 (45 dias), 2 (27 dias), e 1 hora (10 dias), respectivamente. A mudança de fase foi realizada sempre que o reator alcançou a dinâmica aparente, onde se observou a estabilização na conversão de manipueira em hidrogênio, assim como a produção de hidrogênio.

O controle do TDH de cada fase foi feito através do acompanhamento da vazão correspondente a cada TDH. A vazão de cada fase foi determinada pela divisão entre o volume do reator (4192 mL) e o TDH correspondente. A Tabela 10 mostra as vazões teóricas e as vazões aplicadas ao longo do experimento.

Tabela 10 – Vazão teórica e Vazão Aplicada em função do TDH.

TDH	Vazão Teórica	Vazão Aplicada
(horas)	(mL.h⁻¹)	(mL.h⁻¹)
8	524,0	513,7 ± 27,43
6	698,7	697,2 ± 32,5
4	1048,0	1029,0 ± 43,54
2	2096,0	2103,5 ± 56,2
1	4192,0	4222,6 ± 125,6

Fonte: Autora, 2012.

Os dados demonstram que a vazão aplicada no reator sofreu pouca variação em relação a vazão teórica adotada.

Não houve controle do pH ao longo do experimento. A variação do pH pode ser observada na Tabela 11 e na Figura 12. O pH afluente médio global foi de 4,32 e o efluente foi de 5,05. O pH afluente variou entre 3,97 (TDH de 1 h) e 4,7 (TDH de 2 h), enquanto

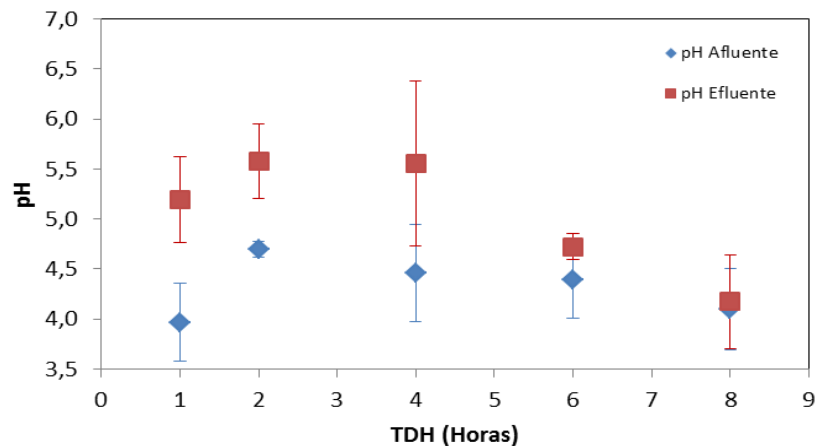
que o pH efluente sofreu variação entre 4,18 (TDH de 8 h) e 5,58 (TDH de 4 h). Os dados indicam que o pH variou dentro de uma faixa compatível com a produção de hidrogênio segundo a literatura.

Tabela 11 – pH afluente médio e pH efluente médio em função do TDH.

TDH (horas)	pH Afluente	pH Efluente
8	4,10 ± 0,40	4,18 ± 0,47
6	4,40 ± 0,38	4,72 ± 0,13
4	4,46 ± 0,49	5,56 ± 0,83
2	4,70 ± 0,08	5,58 ± 0,06
1	3,97 ± 0,39	5,19 ± 0,43

Fonte: Autora, 2012.

Figura 12 – Variação do pH em função do TDH.



Fonte: Autora, 2012.

5.2.1 DQO do Substrato (Manipueira)

Nesta pesquisa foi adotada a concentração afluyente da manipueira em torno de 4000 mg.L⁻¹, de acordo com Amorim (2009). A Tabela 12 apresenta a variação da DQO afluyente e efluente em cada fase, assim como a taxa de conversão.

A DQO afluyente média de todas as fases foi de aproximadamente 4115 mg.L⁻¹ e a DQO média efluente foi de 3149 mg.L⁻¹ com uma eficiência de conversão média de 24%. A DQO afluyente variou entre 2290 (TDH de 1 h) e 4745 mg.L⁻¹ (TDH de 2 h). A baixa DQO observada na fase de TDH de 1 h ocorreu devido à mudança do local de coleta da manipueira. A DQO efluente variou entre 2388 (TDH de 1 h) e 3788 mg.L⁻¹ (TDH de 8 h).

Os dados demonstram que houve dificuldade em manter a DQO afluyente em torno de 4000 mg.L⁻¹. Isso se deve ao fato da utilização de um substrato real, ou seja, suas características são difíceis de controlar e, apesar dos cuidados com armazenamento e da caracterização, as amostras de manipueira possuíam peculiaridades que podem ter interferido no controle da concentração inicial, como por exemplo, uma rápida fermentação.

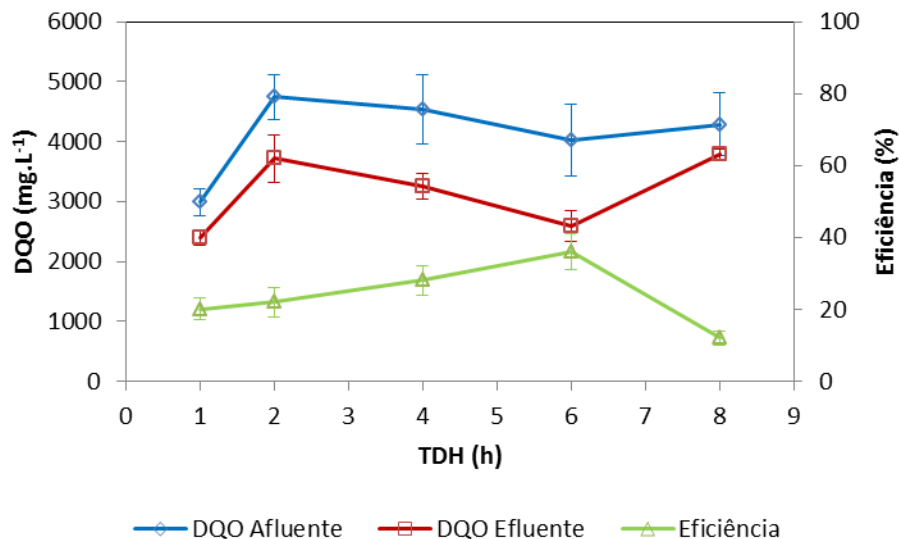
Tabela 12 – DQO média afluyente e efluente da manipueira, e taxa de conversão.

TDH (h) Nº Amostras	DQO_{afluyente} (mg.L⁻¹)	DQO_{efluente} (mg.L⁻¹)	Eficiência (%)
8 (7)	4287 ± 527	3788 ± 88	12 ± 2
6 (19)	4023 ± 592	2594 ± 259	36 ± 5
4 (18)	4532 ± 581	3256 ± 211	28 ± 4
2 (9)	4745 ± 372	3717 ± 398	22 ± 3
1 (4)	2990 ± 225	2388 ± 125	20 ± 3

Fonte: Autora, 2012.

A Figura 13 apresenta a variação da DQO afluyente e efluente e a eficiência de conversão em função do TDH.

Figura 13 – Variação da DQO afluente e efluente da manipueira, e a eficiência de conversão em função do TDH.



Fonte: Autora, 2012.

O melhor desempenho do RALF no que diz respeito à eficiência de redução da DQO foi no TDH de 6 horas (36%). No TDH de 4, 2 e 1 h, houve uma redução na taxa de conversão (28, 22 e 20%, respectivamente), porém a fase de pior desempenho foi a correspondente ao TDH de 8 h (12%).

5.2.2 Determinação da Concentração de Carboidratos

A Tabela 13 apresenta a variação da concentração dos carboidratos totais em forma de glicose afluente e efluente em função do TDH.

A concentração afluente variou de 1300 (TDH de 1 h) a 3766 mg.L⁻¹ (TDH de 8 h). Já a concentração efluente teve sua mínima (700 mg.L⁻¹) e sua máxima (3178 mg.L⁻¹) nos TDHs de 1 e 8 h, respectivamente.

A diminuição da concentração dos carboidratos totais em forma de glicose no TDH de 1 h ocorreu devido à mudança da casa de farinha onde a manipueira foi coletada.

A taxa de redução máxima foi de 65% no TDH de 2 h. A menor redução foi de 16% no TDH de 8 h.

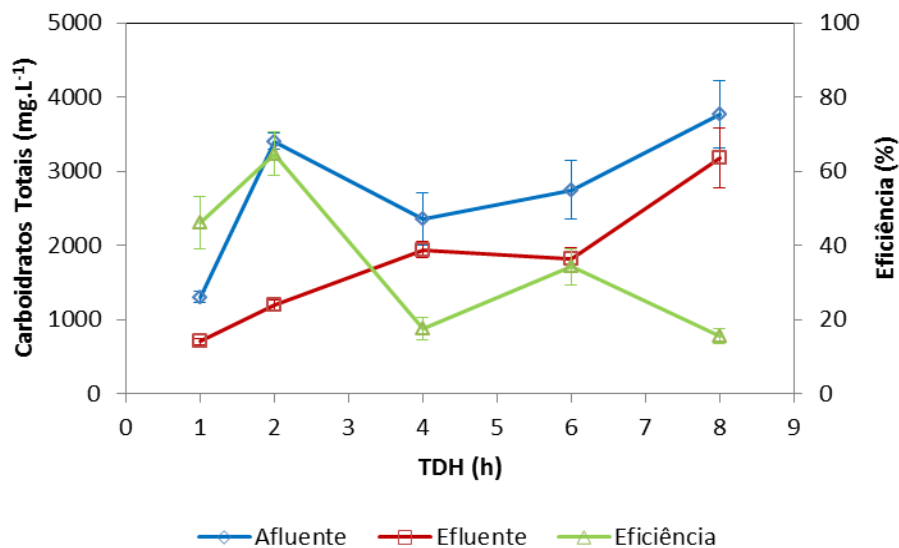
Tabela 13 – Carboidratos totais médio afluente e efluente; Eficiência de conversão.

TDH (h) Nº Amostras	Afluente (mg.L⁻¹)	Efluente (mg.L⁻¹)	Eficiência (%)
8 (4)	3766 ± 455	3178 ± 396	16 ± 2
6 (13)	2750 ± 401	1810 ± 160	34 ± 5
4 (16)	2354 ± 346	1940 ± 114	18 ± 3
2 (5)	3400 ± 111	1200 ± 65	65 ± 6
1 (4)	1300 ± 78	700 ± 34	46 ± 7

Fonte: Autora, 2012.

A Figura 14 representa a variação da concentração de glicose afluente e efluente, e a eficiência da taxa de redução em função do TDH.

Figura 14 – Variação da concentração dos carboidratos totais em forma de glicose afluente e efluente, e eficiência.



Fonte: Autora, 2012.

5.2.3 Determinação dos Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Suspensos Fixos e Sólidos Suspensos Voláteis

A Tabela 14 apresenta a concentração dos sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV) nas amostras afluente e efluente ao longo do experimento.

Tabela 14 – Variação da concentração em mg.L^{-1} dos SST, SSF e SSV no Afluente e no Efluente.

TDH (h)	8	6	4	2	1
SST Afluente	270 ± 21,0	164 ± 2,0	140 ± 18,0	188 ± 8,0	227 ± 25,0
SST Efluente	339 ± 9,0	315 ± 27,0	203 ± 11,0	380 ± 24,0	395 ± 58,8
SSF Afluente	47,33 ± 7,0	51 ± 6,4	90 ± 7,3	68 ± 0	114 ± 8,0
SSF Efluente	66 ± 9,0	62 ± 6,0	103 ± 14,2	222 ± 15,8	140 ± 14,7
SSV Afluente	206 ± 17,6	108,67 ± 12,4	122,67 ± 7,6	120 ± 8,0	104 ± 13,3
SSV Efluente	261 ± 34,9	271 ± 35,6	136 ± 13,1	277 ± 36,0	336 ± 46,0

Fonte: Autora,

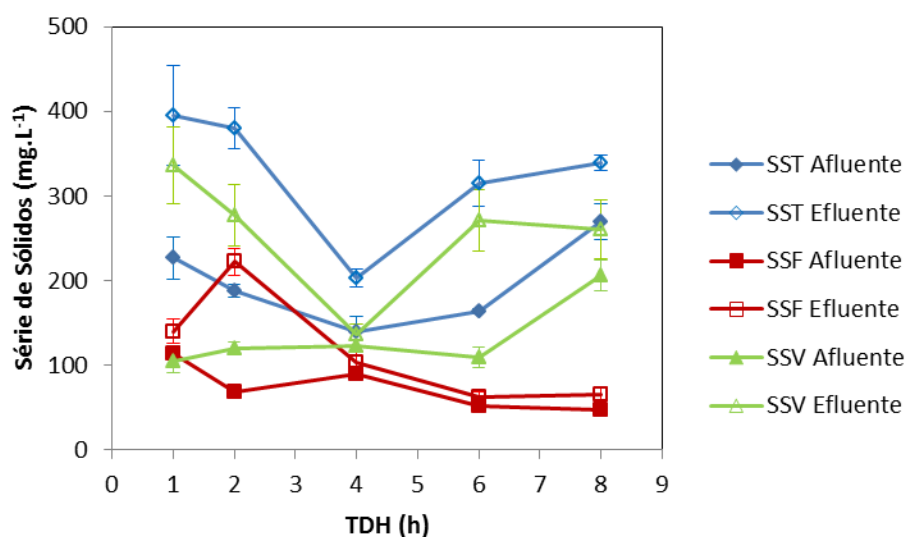
Os SST afluente variou de 140 (TDH de 4 h) a 270 mg.L^{-1} (TDH de 8 h). Já no efluente, essa variação foi de 203 (TDH de 4 h) a 395 mg.L^{-1} (TDH de 1 h). No caso dos SSF afluente, foi obtido o valor mínimo no TDH de 8 h (47,33 mg.L^{-1}) e máximo no TDH de 1 h (114 mg.L^{-1}). Já no efluente a concentração esteve entre 62 (TDH de 6 h) e 220 mg.L^{-1} (TDH de 2 h).

A concentração dos SSV afluente esteve entre 104 mg.L^{-1} , no TDH de 1 h, e 206 mg.L^{-1} , no TDH de 8 h. Enquanto que no efluente a variação foi de 136 mg.L^{-1} , no TDH de 4 h, a 336 mg.L^{-1} , no TDH de 1h.

A Figura 15 mostra o comportamento dos SST, SSF e SSV no afluente e no efluente.

Ao final do experimento, também foi determinada a quantidade de sólidos totais por grama de partícula do reator, obtendo o valor de 4,89 mg ST/g de argila.

Figura 15 – Comportamento dos SST, SSF e SSV afluente e efluente em função do TDH.



Fonte: Autora, 2012.

5.2.4 Avaliação da Eficiência de Conversão de Manipueira em Hidrogênio

Um critério bastante utilizado na avaliação do potencial de determinado resíduo como substrato para produção de hidrogênio é a eficiência da conversão deste em hidrogênio. Este critério também foi utilizado por Cappelletti (2009) e consiste no número de moles de hidrogênio produzido em função da quantidade teórica de hidrogênio que poderia ser obtida caso houvesse a conversão de todo substrato em hidrogênio. A partir da Reação (5), pode-se observar que a produção teórica máxima de hidrogênio é de 4 mol H₂.mol glicose⁻¹.

A Tabela 15 apresenta a eficiência de conversão da manipueira em hidrogênio. Nesta tabela podemos observar a TCO teórica aplicada obtida pela razão entre a DQO teórica (4000 mg.L^{-1}) e o TDH (8, 6, 4, 2 e 1 h), assim como a TCO real aplicada, obtida pela razão entre a DQO real aplicada e o TDH real, calculado a partir da altura do leito reacional.

Observou-se na Tabela 15 que o melhor desempenho do RALF foi na fase correspondente ao TDH de 2 h, o qual foi obtido 48% de conversão. Porém, no geral, o desempenho do reator foi satisfatório, sendo alcançada uma média geral de conversão de 25%.

Cappelletti (2009) obteve eficiência na conversão de manipueira em hidrogênio utilizando uma concentração próxima a utilizada nesse estudo (5000 mg.L^{-1}) em torno de 60% ($2,41 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$) em reator em batelada. Já Lamaison (2009) obteve uma taxa de conversão de 45,5% ($1,82 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$) utilizando uma concentração inicial de manipueira variando entre 2352 e 3202 mg.L^{-1} , em reator anaeróbico de batelada sequencial.

Leaño e Babel (2012) analisaram o efeito de pré-tratamentos de manipueira a fim de otimizar a produção de hidrogênio e, quando não utilizaram pré-tratamento, encontraram melhores rendimentos de hidrogênio no pH 6 ($0,57 \text{ mol H}_2.\text{g DQO}^{-1}$) do que no pH 7 ($0,02 \text{ mol H}_2.\text{g DQO}^{-1}$).

Tabela 15 – Valores de produção de hidrogênio utilizando diferentes taxas de carregamento orgânico e TDH (Considerando a produção de hidrogênio máxima de 4 mol H₂/mol glicose).

TCO Teórica Aplicada (kg.m⁻³.d⁻¹)	TCO Real Aplicada (kg.m⁻³.d⁻¹)	TDH (h)	Hidrogênio Produzido HY* (mol H₂. mol glicose⁻¹)	Eficiência de Conversão (%)
12,0	28 ± 1	8	0,31 ± 0,04	8
16,0	35 ± 5	6	0,13 ± 0,01	3
24,0	59 ± 2	4	1,42 ± 0,20	35
48,0	126 ± 14	2	1,91 ± 0,26	48
96,0	161 ± 26	1	1,20 ± 0,15	30

*Rendimento da produção de hidrogênio.

Fonte: Autora, 2012.

5.2.5 Efeito da TCO na Produção de Hidrogênio

O principal parâmetro analisado neste trabalho foi a taxa de carregamento orgânico. A TCO foi determinada mantendo a DQO afluente fixa (4000 mg.L⁻¹) e variando o TDH (8, 6, 4, 2 e 1 hora). A Figura 16 apresenta o comportamento da TCO em função do TDH.

Os dados da Tabela 16 indicam que a maior eficiência de redução da taxa de carregamento orgânico foi obtida no TDH de 6 h (34%). Enquanto que a menor eficiência foi no TDH de 8 h (14%). A eficiência média foi de 24%.

Shida (2008) obteve uma média de 25% de remoção da taxa de carregamento orgânico. Resultado semelhante ao encontrado nessa pesquisa.

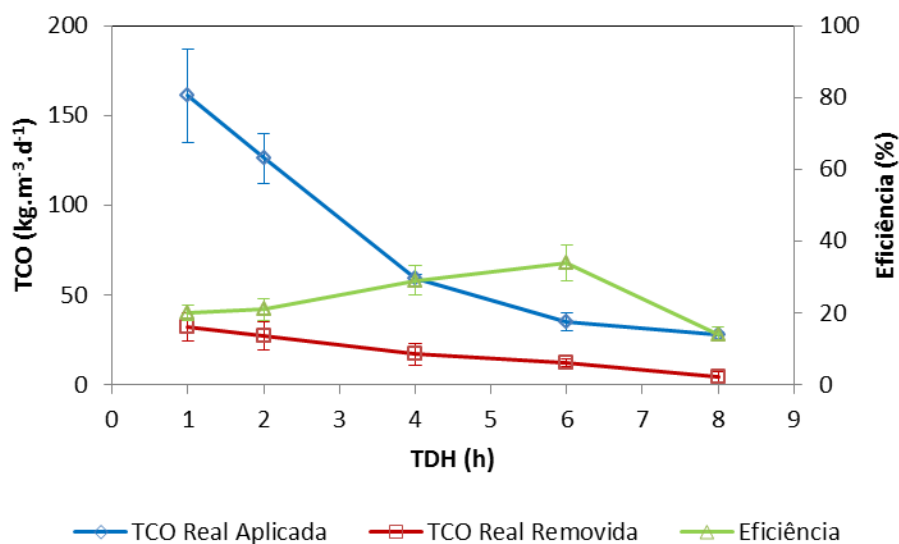
Tabela 16 – TCO afluente e TCO efluente em função do TDH.

TDH (h)	TCO Real Afluente* ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)	TCO Real Efluente* ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)	Eficiência (%)
8 (11)	28 ± 1	24 ± 3	14 ± 2
6 (20)	35 ± 5	23 ± 2	34 ± 5
4 (18)	59 ± 2	42 ± 6	29 ± 4
2 (8)	126 ± 14	99 ± 8	21 ± 3
1 (8)	161 ± 26	129 ± 8	20 ± 2

*Calculado baseado na altura reacional do leito.

Fonte: Autora, 2012.

Figura 16 – Variação da TCO em função do TDH.

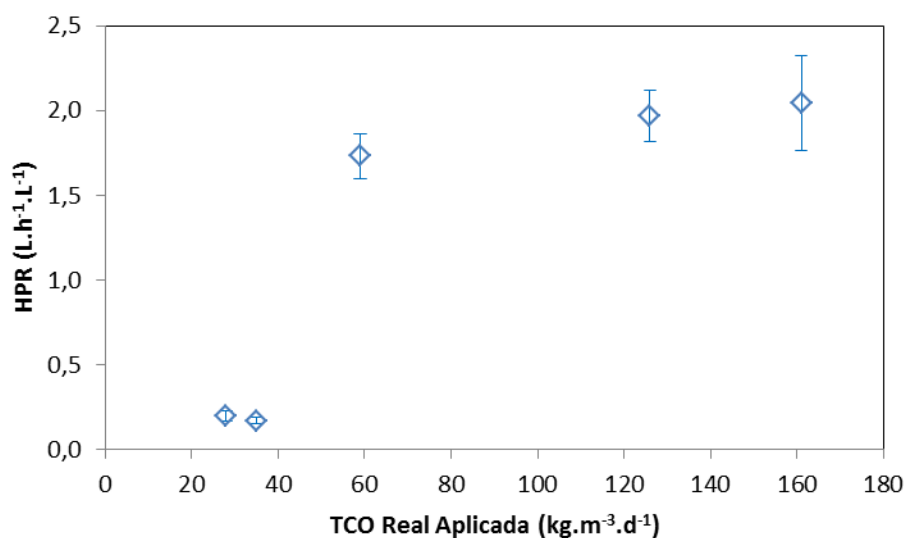


Fonte: Autora, 2012.

A produção volumétrica de hidrogênio sofreu acréscimo em função do aumento da taxa de carregamento orgânico (Figura 17). Quando a TCO passou de $28 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ para $161 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, observou-se que a produção volumétrica de hidrogênio sofreu um aumento de 0,20 para $2,04 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$.

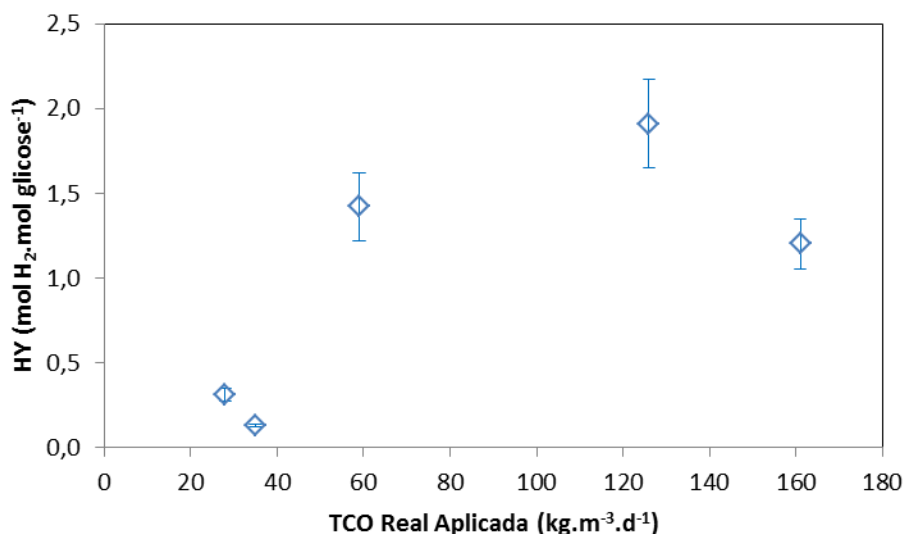
Já o rendimento de hidrogênio sofreu pouca variação com o aumento da TCO (Figura 18). Porém foi observado um leve aumento no rendimento quando a TCO passou de $28 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ ($0,31 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$) para $126 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ ($1,91 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$). Em seguida, ao sofrer maior acréscimo da TCO passando para $161 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, o rendimento diminuiu para $1,20 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$.

Figura 17 – Produção volumétrica de hidrogênio (HPR) em função da TCO aplicada no sistema.



Fonte: Autora, 2012.

Figura 18 – Rendimento de hidrogênio em função da TCO aplicada no sistema.



Fonte: Autora, 2012.

Shida (2008) observou que o aumento do rendimento de hidrogênio em função da taxa de carregamento orgânico ocorreu quando variou a TCO de 13,57 (1,84 mol H₂.mol glucose⁻¹) para 59,43 kg.m⁻³.d⁻¹ (2,29 mol H₂.mol glucose⁻¹). No entanto, quando a TCO passou de 59,43 para 104,2 kg.m⁻³.d⁻¹, o rendimento diminuiu de 2,29 para 2,10 mol H₂.mol glucose⁻¹.

Amorim (2009) também observou comportamento semelhante do rendimento de hidrogênio em função da TCO. Para o autor, o rendimento aumenta com o incremento da taxa de carregamento orgânico até certo ponto a partir do qual o rendimento sofre redução. O autor justifica tal comportamento devido provavelmente à sobrecarga aplicada ao reator por conta da elevada TCO ou por limitações cinéticas.

Barros (2009) também chegou a conclusões semelhantes, já que na sua pesquisa o rendimento de hidrogênio sofreu redução quando aplicadas taxas de carregamento orgânico acima de 150 kg.m⁻³.d⁻¹.

5.2.6 Produção Volumétrica e Rendimento de Hidrogênio em função do TDH

As Figuras 19 e 20 mostram a variação da produção volumétrica de hidrogênio e o rendimento de hidrogênio em função do tempo de detenção hidráulica.

Na Tabela 17, podem-se observar os valores da produção volumétrica e rendimento de hidrogênio.

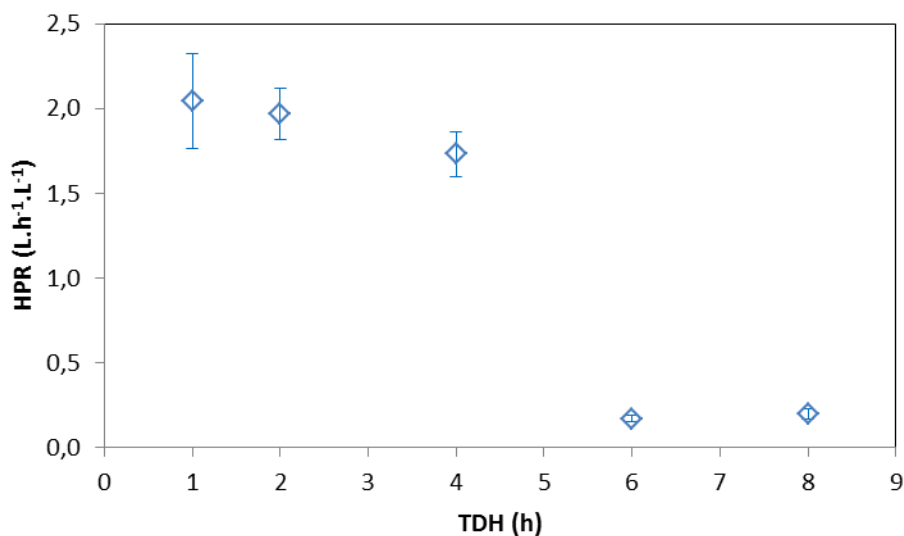
Assim como em pesquisas anteriores (SHIDA, 2008; AMORIM, 2009; BARROS, 2009) fica evidenciado o incremento da produção volumétrica de hidrogênio de 0,20 para 2,04 L.h⁻¹.L⁻¹ com a redução do tempo de detenção hidráulica de 8 h para 1 h, respectivamente. Também o rendimento se comportou de forma semelhante à estudos anteriores, onde é evidenciado o aumento do rendimento até certo ponto, que no caso foi na passagem do TDH de 8 (0,31mol H₂.mol glicose⁻¹) para 2 horas (1,91mol H₂.mol glicose⁻¹), e, em seguida, observou-se uma redução ao reduzir o TDH para 1 hora (1,20mol H₂.mol glicose⁻¹).

A média global da produção volumétrica de hidrogênio nesse experimento foi de 1,22 L.h⁻¹.L⁻¹. Já o rendimento global foi de 0,99 mol H₂.mol glicose⁻¹.

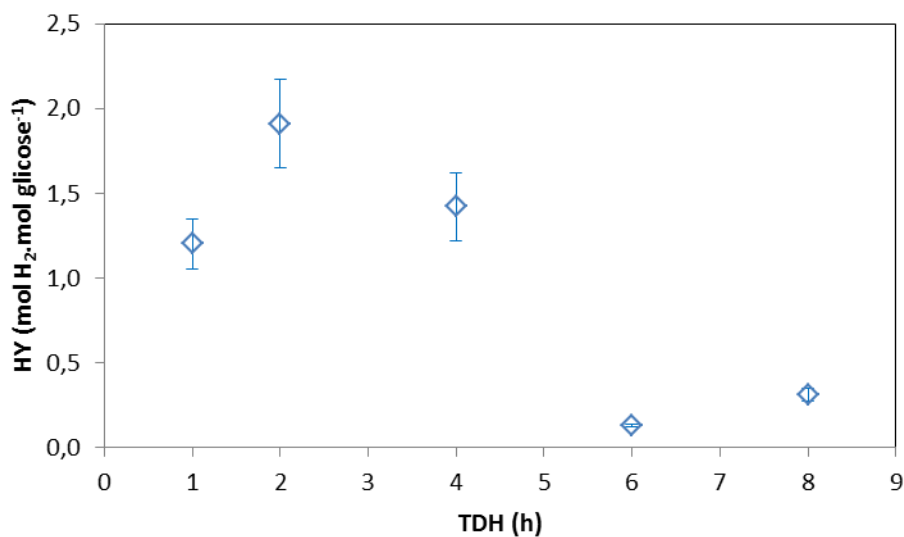
Tabela 17 – Produção Volumétrica e Rendimento de Hidrogênio em função do TDH.

TDH (Horas)	Produção Volumétrica de Hidrogênio (L.h⁻¹.L⁻¹)	Rendimento de Hidrogênio (mol H₂.mol glicose⁻¹)
8 (8)	0,20 ± 0,03	0,31 ± 0,04
6 (18)	0,17 ± 0,02	0,13 ± 0,01
4 (16)	1,73 ± 0,13	1,42 ± 0,20
2 (10)	1,97 ± 0,15	1,91 ± 0,26
1 (10)	2,04 ± 0,28	1,20 ± 0,15

Fonte: Autora, 2012.

Figura 19 – Variação da produção volumétrica de hidrogênio em função do TDH.

Fonte: Autora, 2012.

Figura 20 – Variação do rendimento de hidrogênio em função do TDH.

Fonte: Fonte: Autora, 2012.

O incremento da produção volumétrica com a diminuição do TDH de 8 para 1 h pode ter ocorrido devido ao aumento da vazão de 524 para 4192 mL.h⁻¹, respectivamente.

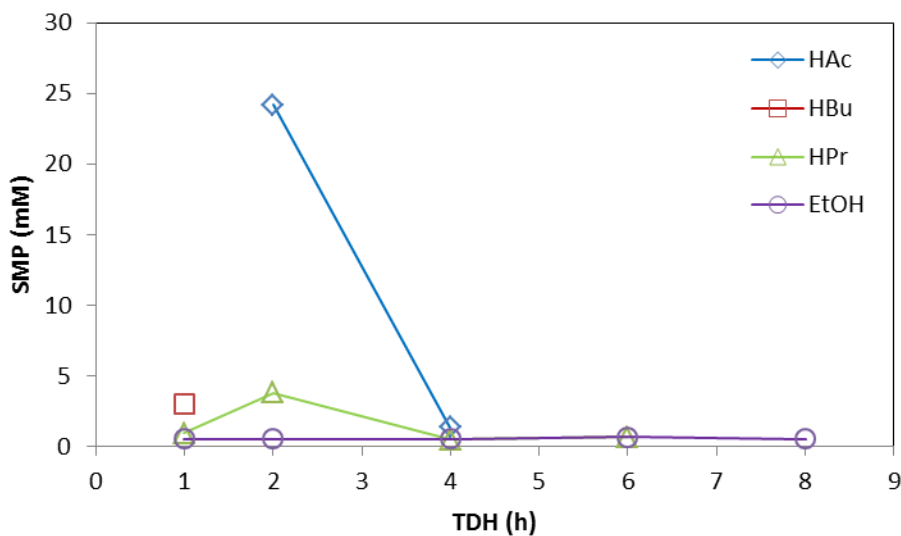
O aumento da vazão promove condições favoráveis à reprodução dos microrganismos acidogênicos e desfavoráveis à reprodução das arqueias metanogênicas que são eliminadas do reator (CHEN et al., 2001).

O aumento do rendimento da produção de hidrogênio até o TDH de 2 h e sua diminuição no TDH de 1 h foi verificada em vários estudos anteriores que também utilizaram o RALF (SHIDA, 2008; AMORIM, 2009; BARROS, 2009; REIS, 2010). Esse comportamento pode ter ocorrido devida às sobrecargas causadas pela elevada TCO ou por limitações cinéticas (AMORIM, 2009).

5.3 Composição dos Metabólitos Solúveis Produzidos

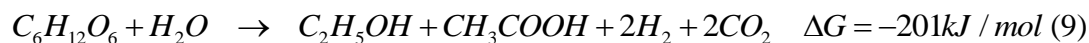
A Figura 21 apresenta os metabólitos líquidos produzidos durante a operação do RALF. Foi observada a presença dos ácidos acético, butírico e propiônico, além do etanol. O etanol foi o único metabólito observado em todas as fases de operação do reator. A concentração deste metabólito variou de $23,57 \text{ mg.L}^{-1}$ (0,51 mM), no TDH de 8 h, até $30,46 \text{ mg.L}^{-1}$ (0,66 mM), no TDH de 6 h.

Figura 21 – Metabólitos produzidos durante a operação do RALF em função do TDH.



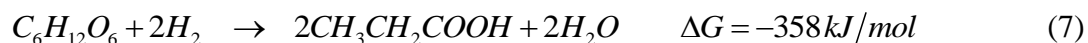
Fonte: Autora, 2012.

A presença do etanol em todas as fases indica a possibilidade de produção de hidrogênio através da rota metabólica que produz ao mesmo tempo o etanol e o hidrogênio (Reação 9).



A presença apenas do etanol no TDH de 8 h juntamente com baixa produção de hidrogênio nessa fase pode ter ocorrido por conta do pH esta abaixo de 5,00 (4,18). Segundo Terrancino & Kashket (1986) *apud* Shida (2008), para o *Clostridium acetobutyricum* a troca do metabolismo acidogênico para o solventogênico ocorre em pH abaixo de 5,00.

O ácido propiônico foi o segundo metabólito mais presente durante o experimento. Esse fato pode ser justificado pelo fato de que a rota metabólica que gera esse ácido ser a mais favorecida em relação às demais (Reação 7), já que a energia livre de Gibbs é superior.



A maior produção de ácido propiônico foi observada no TDH de 2 h (280,98 mg.L⁻¹ ou 3,8 mM). Porém a maior produção de ácido propiônico nessa fase não impediu a produção de hidrogênio que obteve sua maior produção também no TDH de 2 h. O melhor rendimento de produção de hidrogênio é justificado pela grande produção de ácido acético no TDH de 2 h (1449,99 mg.L⁻¹ ou 24,17 mM), cuja rota metabólica é a que melhor favorece a formação do gás hidrogênio (Reação 5).



A produção de ácido acético também foi observada no TDH de 4 h (80,00 mg.L⁻¹ ou 1,33 mM). Já no TDH de 1, 6 e 8 h, não foi identificada a produção desse metabólito.

O ácido butírico foi obtido apenas no TDH de 1 h, e sua concentração foi de 267,71 mg.L⁻¹ (3,04 mM).

O resumo das concentrações de todos os metabólitos pode ser observado na Tabela 18. Já na Tabela 19 pode ser observada a porcentagem de cada metabólito produzido durante a operação do RALF.

Tabela 18 – Concentração dos metabólitos líquidos produzidos em função do TDH.

TDH (h)	Ác. Acético		Ác. Butírico		Ác. Propiônico		Etanol	
	mM	mg.L ⁻¹	mM	mg.L ⁻¹	mM	mg.L ⁻¹	mM	mg.L ⁻¹
8	0	0	0	0	0	0	0,51	23,57
6	0	0	0	0	0,67	49,28	0,66	30,46
4	1,33	80,00	0	0	0,51	37,7	0,55	25,43
2	24,17	1450	0	0	3,80	280,98	0,53	24,58
1	0	0	3,04	267,71	0,96	71,24	0,55	25,33

Fonte: Autora, 2012.

Em diversos estudos, que utilizaram condições análogas a esta pesquisa, observaram semelhança em relação aos metabólitos produzidos, porém sua distribuição nem sempre se comportou de maneira semelhante (LAMAISON, 2009; CAPPELLETTI, 2009; SHIDA, 2008; BARROS, 2009; AMORIM, 2009; REIS, 2010).

Lamaison (2009) obteve uma produção entre 0,22 e 0,38 g.L⁻¹ de ácido acético ao utilizar manipueira como substrato em reator anaeróbico de batelada sequencial com TDH de 48 h. O autor não identificou a presença desse metabólito na primeira fase de operação do reator (esta fase correspondeu aos primeiros 46 dias). Esse fato pode ser justificado pela necessidade de adaptação do reator até atingir boas condições de operação.

Cappelletti (2009) também usou a manipueira como substrato e obteve concentrações de ácido acético que variaram de 0,01 g.L⁻¹, ao utilizar uma concentração de manipueira de 5 gDQO.L⁻¹ e tempo de fermentação de 50 h, a 0,63 g.L⁻¹, com a manipueira a 10 gDQO.L⁻¹ e tempo de fermentação de 40 h.

A alta concentração de ácido acético encontrada no TDH de 2 h ($1449,99 \text{ mg.L}^{-1}$), pode ter ocorrido devido ao tipo de reator utilizado nesta pesquisa (RALF) e sua configuração, já que trabalhos anteriores utilizando RALF demonstram a maior produção desse metabólito quando o reator é operado no TDH de 2 h (SHIDA, 2008; AMORIM, 2009; BARROS, 2010).

Shida (2008) utilizou a glicose como substrato em seu estudo e obteve uma produção de ácido acético variando entre $0,30$ (TDH de 8 h) e $0,49 \text{ g.L}^{-1}$ (TDH de 2 h). Enquanto que a produção de ácido butírico alcançou uma mínima de $0,35 \text{ g.L}^{-1}$ (TDH de 8 h) e uma máxima de $0,55 \text{ g.L}^{-1}$ (TDH de 2 h). A máxima produção de etanol foi no TDH de 6 h, onde foi observada a produção de $0,097 \text{ g.L}^{-1}$.

Amorim (2009) também utilizou a glicose como substrato e observou uma variação na produção de ácido acético entre $3,76 \text{ mM}$ (TDH 6 h) e $8,87 \text{ mM}$ (TDH 2 h). O autor também obteve uma representativa produção de ácido butírico ($4,66 \text{ mM}$, no TDH de 8 h, e $6,60 \text{ mM}$, no TDH de 2 h). A produção de etanol foi em torno de $1,16 \text{ mM}$, no TDH de 1h, e $2,14 \text{ mM}$, no TDH de 4 h. Já o ácido propiônico não foi observado em nenhuma das fases do experimento. Isso pode ter ocorrido devido às condições de operação do reator e pelo fato do autor utilizar um substrato sintético, a glicose.

Em condições fluidodinâmicas semelhantes a esta pesquisa (Velocidade mínima de fluidificação de $1,24 \text{ cm.s}^{-1}$), Reis (2010) observou que a produção de ácido acético e ácido butírico variaram respectivamente entre $0,27$ e $0,78 \text{ g.L}^{-1}$, e $0,084$ e $0,40 \text{ g.L}^{-1}$, sendo que o menor valor correspondeu ao TDH de 1 h, enquanto que o maior valor foi no TDH de 4 h. A máxima produção do ácido propiônico foi no TDH de 4 h, onde atingiu o valor de $0,60 \text{ g.L}^{-1}$. Enquanto que a produção de etanol esteve entre $0,92$ e $1,38 \text{ g.L}^{-1}$, nos TDHs de 6 e 2 h, respectivamente.

A Tabela 19 apresenta a porcentagem de cada metabólito produzido pelo reator. Para calcular a porcentagem de cada metabólito produzido em relação ao total, o cálculo foi baseado na fração molar de cada produto, visto que cada composto possui um peso molecular diferente.

Tabela 19 – Porcentagem de cada metabólito produzido durante a operação do RALF.

TDH (h)	HAc/SMP %	HBu/SMP %	HPr/SMP %	EtOH/SMP %	AVT (mM)	SMP (mM)
8	0	0	0	100,00	0	0,51
6	0	0	50,14	49,86	0,67	1,33
4	55,66	0	21,27	23,08	1,84	2,40
2	84,80	0	13,32	1,87	27,96	28,50
1	0	66,78	21,13	12,09	4,00	4,56

HAc: acetato; HBu: butirato; HPr: propionato; EtOH: etanol; SMP = HAc + HBu + HPr + EtOH; AVT = ácidos voláteis totais; SMP = metabólitos totais produzidos; AVT e SMP foram baseados na concentração molar; EtOH/SMP, relação molar do etanol com o SMP;; HAc/SMP, relação molar do acetato com o SMP; HBu/SMP, relação molar do butirato com o SMP; HPr/SMP, relação molar do propionato com o SMP; HAc/HBu, relação molar do acetato com o butirato.

Fonte: Autora, 2012.

Na Tabela 19, observa-se que a produção de etanol foi observada nas cinco fases do experimento, variando de 1,87 (TDH 2 horas) a 100,00% (TDH 8 h). Na fase correspondente ao TDH de 8 h, só foi identificada a presença do etanol.

A produção do ácido butírico foi identificada em apenas na fase de TDH de 1 h, e seu percentual de produção foi de 66,78%. No caso do ácido acético, sua maior produção foi observada no TDH de 2 h (84,80%), coincidindo com a fase de maior rendimento na produção de hidrogênio.

Segundo a revisão bibliográfica deste trabalho, observou-se que a manipulação de alguns parâmetros operacionais, como por exemplo, o TDH, contribui para o carregamento das arqueias metanogênicas nos reatores.

Segundo Chen et al. (2001) o arraste desses microrganismos se dá pelo fato da velocidade específica máxima de crescimento das arqueias metanogênicas ($\mu_{\text{máximo}} = 0,0167 \text{ h}^{-1}$) serem significativamente inferiores quando comparada aos microrganismos acidogênicos ($\mu_{\text{máximo}} = 0,083 \text{ h}^{-1}$). Esta constatação mostra que os microrganismos

metanogênicos são incapazes de se reproduzirem ou manterem-se em equilíbrio nessas condições, fazendo com que eles sejam eliminados do reator.

Os resultados dos metabólitos solúveis demonstram que, neste estudo, as concentrações dos ácidos individualizados foram influenciadas pela redução do TDH. Além disso, a diferença encontrada neste estudo e nos demais relatados, demonstra a necessidade de controlar a manutenção das populações acidogênicas e prevenir a contaminação de outros organismos não produtores de hidrogênio, tais como as leveduras, no sistema que levaria a competição pelo substrato.

5.4 Balanço de Carbono

A Tabela 20 apresenta a DQO teórica total a DQO efluente medida e a diferença entre elas. A DQO teórica total é dada pelo somatório da DQO teórica da biomassa e da glicose remanescente com as DQO teórica dos metabólitos produzidos durante o experimento (Equação 2).

$$DQO_{Teórica\ Total} = DQO_{Teórica\ da\ Glicose} + DQO_{Teórica\ da\ Biomassa} + DQO_{Teórica\ dos\ Metabólitos} \quad (Eq. 2)$$

Ou seja,

$$\begin{aligned} DQO_{Teórica\ dos\ Metabólitos} = & \\ & a \left(\frac{mmol.acético}{1} \right) \cdot 64 \frac{mgDQO}{mmol.acético} \\ & + b \left(\frac{mmol.butírico}{1} \right) \cdot 160 \frac{mgDQO}{mmol.butírico} \\ & + c \left(\frac{mmol.propiônico}{1} \right) \cdot 112 \frac{mgDQO}{mmol.propiônico} \\ & + d \left(\frac{mmol.e\ tan\ ol}{1} \right) \cdot 96 \frac{mgDQO}{mmol.e\ tan\ ol} \end{aligned} \quad (Eq. 3)$$

Onde:

a, *b*, *c* e *d* são as concentrações medidas do acético, butírico, propiônico e etanol, respectivamente.

A diferença entre a DQO medida e a DQO baseada nos metabólitos solúveis produzidos (Equação 4) pode ocorrer possivelmente devido à existência de outros metabólitos solúveis não identificados na análise cromatográfica realizada (AMORIM, 2009).

$$DQO_{Outros} = DQO_{Efluente\ Medida} - DQO_{Teórica\ Total} \quad (\text{Eq. 4})$$

A Tabela 20 indica que a diferença entre a DQO efluente medida e a DQO teórica total variou de 0 (TDH 8 h) a 810 mg.L⁻¹ (TDH 4 h). Shida (2008) observou uma diferença mínima de 248,31 mg.L⁻¹ e máxima de 764,20 mg.L⁻¹, utilizando glicose como substrato na concentração de 2000 mg.L⁻¹. Já Amorim (2009), encontrou uma diferença que variou entre 25 e 1259 mg.L⁻¹ quando utilizou a concentração de glicose de 4000 mg.L⁻¹. Enquanto que Reis (2010) obteve uma diferença máxima de 1602 mg.L⁻¹, ao aplicar condições fluidodinâmicas similares a essa pesquisa ($V_{mf} = 1,24 \text{ cm.s}^{-1}$) e também utilizando glicose como substrato na concentração 5000 mg.L⁻¹.

Os dados observados na literatura, assim como os obtidos nessa pesquisa, apontam para possível produção de outros metabólitos não detectados como o ácido láctico, ácido fórmico, entre outros.

Tabela 20 – Média das DQOs teóricas dos metabólitos, DQO da biomassa e DQO efluente medida.

TDH h	DQO _t	DQO _t	DQO _t	DQO _t	DQO _t	DQO _t	DQO _t	DQO _{ef} mg/L	DQO _{ef}
	Glicose mg/L	Acético mg/L	Butírico mg/L	Propiônico mg/L	Biomassa mg/L	Etanol mg/L	Total mg/L		-DQO _t Total mg/L
8	3388	0	0	0	351	49	3788	3788	0
6	1929	0	0	75	364	64	2432	2594	162
4	2068	85	0	57	183	53	2446	3256	810
2	1279	1546	0	425	372	51	3674	3717	43
1	746	0	487	108	451	53	1845	2388	543

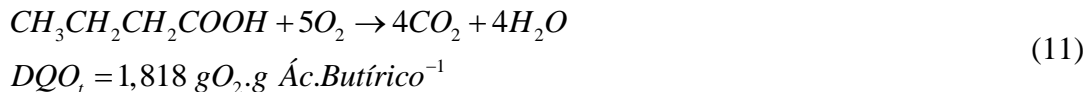
Fonte: Autora, 2012.

Para determinar o balanço de carbono, foram utilizadas as relações estequiométricas de oxidação da glicose, do ácido acético, do ácido butírico e do ácido propiônico, da biomassa, do etanol e do metanol para calcular a DQO efluente teórica, de acordo com as equações abaixo.

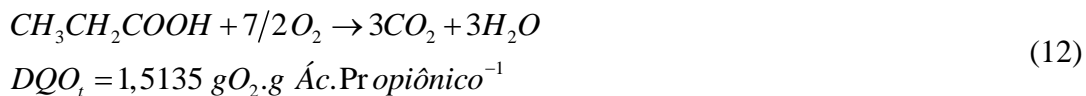
Ácido Acético:



Ácido Butírico:



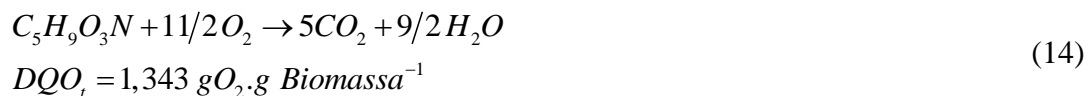
Ácido Propiônico:



Etanol:



Biomassa:



Glicose:



5.4.1 Considerações sobre o Balanço de Carbono

Tabela 21 apresenta um resumo do comportamento do reator em cada fase de operação.

Neste experimento observou-se que na primeira fase de operação do RALF, correspondente ao TDH de 8 h, ocorreu uma pequena produção de hidrogênio ($0,20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$) e de seu rendimento ($0,31 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol glicose}^{-1}$). Nessa fase houve apenas a produção de etanol ($0,51 \text{ mM}$), o que pode indicar que a produção de hidrogênio foi realizada através da rota metabólica do etanol. Além disso, nesse mesmo momento foi observado o menor valor do pH durante a operação do RALF, que ficou em torno de 4,18. Van Ginkel et al. (2001) concluíram que o valor ótimo para produção de hidrogênio estaria entre 5,5 e 6,0. Ren et al. (2007) utilizaram uma faixa de pH entre 5,0 e 6,5 através da adição de uma solução de CaCO_3 com a finalidade de não permitir a redução do pH a valores inferiores a 4,0. Alguns estudos que avaliaram a utilização da manipueira como substrato obtiveram produções de hidrogênio significativas quando o pH esteve em torno de 5,5 e 7,0 (CAPPELLETTI, 2009; ZHU et al., 2009; LUO et al., 2010), porém nenhum deles utilizaram RALF. Comparando os valores de pH obtidos na literatura, os baixos valores do

HPR e HY obtidos no TDH de 8 h podem ter sofrido a influência do pH, que ficou em torno de 4,18.

Tabela 21 – Resumo do comportamento do RALF em cada fase de operação.

TDH (h)	8	6	4	2	1
HPR (L.h ⁻¹ .L ⁻¹)	0,20	0,17	1,73	1,92	2,04
HY (mol H ₂ .mol glicose ⁻¹)	0,31	0,13	1,42	1,91	1,20
HAc (mM)	-	-	1,33	24,17	-
HBu (mM)	-	-	-	-	3,04
HPr (mM)	-	0,67	0,51	3,80	0,96
EtOH (mM)	0,51	0,66	0,55	0,53	0,55
pH	4,18	4,72	5,56	5,58	5,19
DQO _{efl} -DQO _{teórica} (mg.L ⁻¹)	0	162	810	43	543
E _{glicose} (%)	16	34	18	65	46

Fonte: Autora, 2012.

Durante a segunda fase do experimento correspondendo ao TDH de 6 h, a HPR e o HY sofreram uma insignificativa redução, passando para 0,17 L.h⁻¹.L⁻¹ e 0,13 mol H₂.mol glicose⁻¹, respectivamente. Essa constatação pode ser atribuída a produção do ácido propiônico (0,67 mM) observada nessa fase, o qual está associado a rota fermentativa desfavorável à produção de hidrogênio (Reação 7), pois na sua formação há consumo de 2 moles desse gás. Além da produção de ácido propiônico, a diferença entre a DQO efluente medida e a DQO teórica total foi de 162 mg DQO.L⁻¹ (TDH 6 h). Essa diferença pode estar relacionada a formação de outros metabólitos que não foram identificados na análise cromatográfica e que podem ter influenciados nas rotas de produção de hidrogênio.

Quando foi aplicado o TDH de 4 h, houve um incremento na HPR, que passou para 1,73 L.h⁻¹.L⁻¹, e no HY, que atingiu o valor de 1,42 mol H₂.mol glicose⁻¹. Esse aumento pode ter ocorrido devido ao aumento do pH, que passou para 5,56 (CAPPELLETTI, 2009; ZHU et al., 2009; LUO et al., 2010), que pode ter proporcionado condições de produção do ácido acético (1.33 mM), o qual é o metabólito mais favorável a produção de hidrogênio

(Reação 5). Durante essa fase ocorreu a maior diferença entre a DQO efluente medida e a DQO teórica total (810 mg DQO.L⁻¹), podendo indicar a possibilidade da existência de outras rotas que possam ser favorável a produção de hidrogênio e justifique o aumento da sua produção.

No TDH de 2 h foram obtidos os maiores valores de HPR e do HY, 1,92 L.h⁻¹.L⁻¹ e 1,91 mol H₂.mol glicose⁻¹, respectivamente. Foi nessa fase também que houve a maior produção de ácido acético (24,17 mM) que, provavelmente, foi a rota metabólica preferencial já que o ácido propiônico foi de 3,80 mM e o etanol de 0,53 mM. Além disso, a pequena diferença entre a DQO efluente medida e a DQO teórica total pode indicar que uma quantidade insignificante de metabólitos não detectado foi produzido, conseqüentemente a rota metabólica do ácido acético teria sido preferencial. Nessa fase também foi observado o maior pH, em torno de 5,58, dentro da faixa de pH ótimo para produção de hidrogênio estabelecida por Van Ginkel et al. (2001) e também na faixa de pH observada em outros trabalhos que utilizaram a manipueira para obtenção de hidrogênio através de processo fermentativo (CAPPELLETTI, 2009; ZHU et al., 2009; LUO et al., 2010).

Além disso, de acordo com a Tabela 13, foi no TDH de 2 h que foi obtida a maior eficiência na conversão dos carboidratos totais, cerca de 65%, que pode ter influenciado na maior produção de ácido acético e, conseqüentemente, no maior rendimento da produção de hidrogênio.

Na fase correspondente ao TDH de 1 h, a HPR sofreu um leve aumento, atingindo o valor de 2,04 L.h⁻¹.L⁻¹. Enquanto que o HY sofreu redução, passando para 1,20 mol H₂.mol glicose⁻¹. Durante essa fase, também foi observada uma redução da produção de ácido propiônico que passou de 3,80 para 0,96 mM, quando reduziu o TDH de 2 para 1 h. Essa redução pode ser considerada um fator favorável há formação de hidrogênio, já que na produção de ácido propiônico há consumo desse gás (Reação 7). A produção de ácido butírico só foi observada nessa fase, sendo obtida uma concentração de 3,04 mM desse metabólito. A produção de ácido butírico pode ter influenciado no aumento da HPR, pois a formação desse metabólito é favorável à produção de hidrogênio (Reação 6).

A diferença entre a DQO efluente medida e a DQO teórica total no HRT de 1 h foi de 543 mg DQO.L⁻¹, podendo ter ocorrido a formação de outros metabólitos não identificados que podem ter influenciado nos resultados encontrados nessa fase.

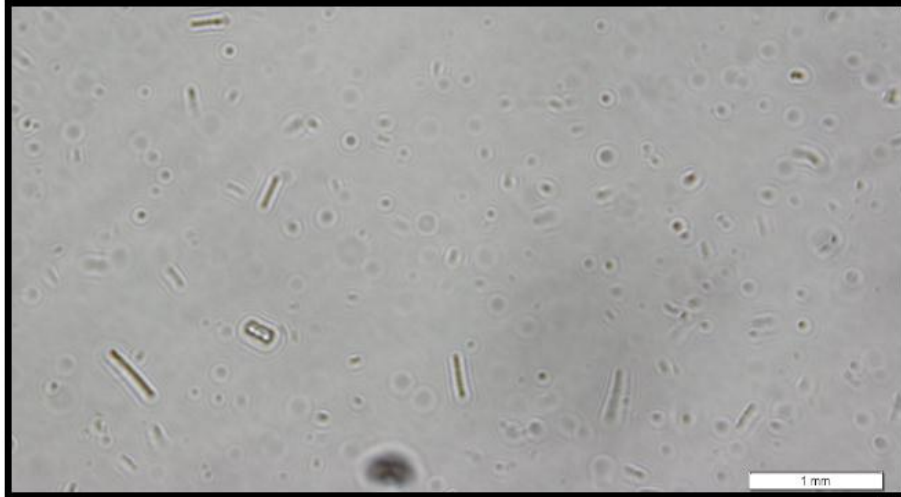
A redução do HY observada na fase correspondente ao HRT de 1 h pode também ser atribuída a redução da eficiência da conversão da glicose (46%). Além disso, esse fato pode ser causado pela sobrecarga decorrente da elevada OLR aplicada ao reator (161 kg/m³d) ou por limitações cinéticas (AMORIM, 2009).

Como a produção de etanol sofreu insignificante variação ao longo do experimento (mínimo: 0,51 mM; máximo: 0,66 mM), o TDH pode não ter influenciado na distribuição desse metabólito.

5.5 Análise Microscópica

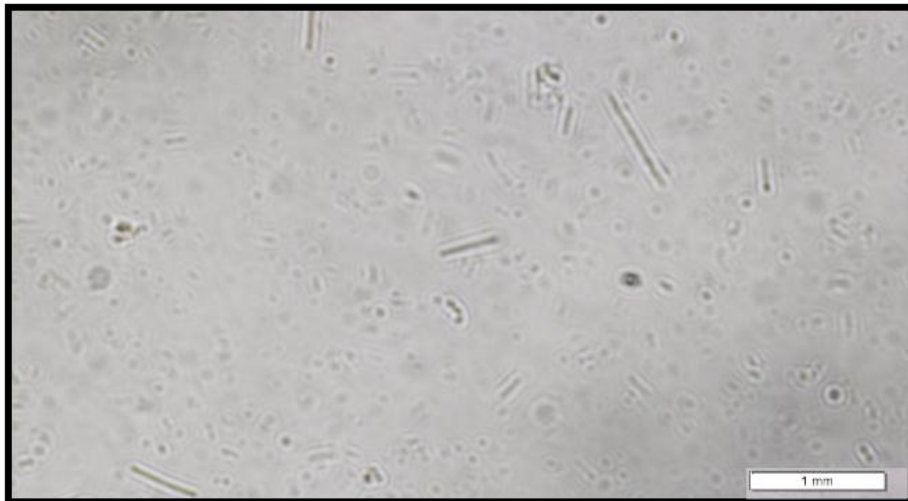
As análises microscópicas foram realizadas em amostras correspondentes às fases de tempo de detenção hidráulica de 1 hora (Figura 22) e 2 horas (Figura 23). Nas análises foi observada a predominância de bacilos. As morfologias apresentam semelhança às espécies dos gêneros *Clostridium sp.* e *Enterobacter sp.*, que são apontadas como potenciais produtores de hidrogênio por meio de processos fermentativos. As morfologias encontradas nessa pesquisa foram semelhantes às encontradas por Amorim (2009) e Barros (2009).

Figura 22 – Análise microscópica da comunidade microbiana durante a fase correspondente ao TDH 1 hora.



Fonte: Autora, 2012.

Figura 23 – Análise microscópica da comunidade microbiana durante a fase correspondente ao TDH 2 horas.



Fonte: Autora, 2012.

5.6 Considerações Finais

Os resultados obtidos nesta pesquisa indicam a possibilidade de produção de hidrogênio por fermentação em reator anaeróbio de leito fluidificado a partir da água residuária do processamento da mandioca (manipueira).

Como observado em trabalhos anteriores (Zhang et al., 2007; Leite et al., 2008; Fernandes, 2008; Peixoto, 2008; Shida, 2008; Barros, 2009; Amorim, 2009) a presença do ácido acético está relacionada com o rendimento máximo da produção de hidrogênio. Também foi observada a produção de outros ácidos orgânicos (ácido butírico e ácido propiônico), além do etanol.

A ausência da produção de ácido butírico na maior parte de experimento não coincide com estudos anteriores (SHIDA, 2008; AMORIM, 2009; REIS, 2010). Porém, estes estudos utilizaram substrato sintético. Já o substrato utilizado nesta pesquisa foi a manipueira, que por ser um substrato real pode apresentar comportamento diferenciado dos substratos sintéticos.

As análises microscópicas indicaram a presença de morfologias semelhantes às espécies dos gêneros *Clostridium sp.* e *Enterobacter sp.*, que são apontadas como potenciais produtores de hidrogênio por meio de processos fermentativos. Essas morfologias coincidem com as encontradas em trabalhos desenvolvidos por Amorim (2009) e Barros (2009), indicando que as condições dessa pesquisa promoveram as condições necessárias para produção de hidrogênio.

Dessa forma, espera-se que outras pesquisas envolvendo a utilização de recursos renováveis, como os resíduos agrícolas e agroindustriais, como substrato para produção de energia a partir do hidrogênio sejam estimuladas a fim de incentivar a diminuição dos problemas ambientais que a disposição incorreta desses resíduos pode provocar, estimulando a produção de energia limpa.

6 CONCLUSÕES

Os resultados dessa pesquisa indicam que a utilização de um substrato real, a manipueira, em reator anaeróbio de leite fluidificado para produção de hidrogênio apresentou rendimento da produção de hidrogênio máximo de 48%.

A produção volumétrica de hidrogênio aumentou com o incremento da taxa de carregamento orgânico. A produção volumétrica máxima foi observada no TDH de 1 h e na aplicação da taxa de carregamento orgânico de $161 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, onde atingiu o valor de $2,04 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$.

O rendimento máximo observado em relação ao incremento da TCO foi de $1,91 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$ quando aplicada uma TCO $126 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Os dados mostram que o rendimento da produção de hidrogênio sofreu acréscimo de 0,31 para $1,91 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$ com o aumento da TCO de 28 até $126 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, respectivamente. A partir desse ponto o incremento da TCO até $161 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ resultou na diminuição do rendimento de hidrogênio para $1,20 \text{ mol H}_2.\text{mol glicose}^{-1}$.

A presença de bacilos, morfologias semelhantes às espécies dos gêneros *Clostridium sp.* e *Enterobacter sp.* no reator demonstram que as condições de operação foram suficientes para o desenvolvimento de espécies produtoras de hidrogênio.

Os metabólitos solúveis presentes durante a operação do reator foram: o ácido acético, o ácido butírico, o ácido propiônico e o etanol.

A produção de ácido acético elevada na fase de TDH de 2 h coincide com o maior rendimento da produção de hidrogênio. O que indica a predominância dessa rota fermentativa nesta fase.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

-Estimar faixas mais próximas do TDH ótimo para buscar melhores resultados na produção de hidrogênio;

-Avaliar a influência do controle de pH;

-Analisar outros tipos de material suporte;

-Realizar avaliação de outros tipos de inóculo;

-Estudar o efeito de outros tipos de tratamento do inóculo na produção de hidrogênio a partir da manipueira em RALF;

-Avaliar a influência da temperatura.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, E. L. C. **Desempenho de reator anaeróbio de leito fluidificado operado sob condições de aumento progressivo da carga orgânica no tratamento de fenol.** 2007. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- _____. **Efeito da concentração de glicose e da alcalinidade na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado.** 2009. 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- _____; SADER, L. T.; SILVA, E. L. Effects of substrate concentration on dark fermentation hydrogen production using an anaerobic fluidized bed reactor. **Appl Biochem Biotechnol**, v. 166, p. 1248-1263, 2012.
- _____ et al. 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.
- ANDRADE, A. C. F. F. **Avaliação da Produção de Hidrogênio por Bactéria Fototrófica Púrpura Não-Sulfurosa em Reator em Batelada.** 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed.** Washington 1998.
- BALAGUER, M. D.; VICENT, M. T.; PARIS, J. M. A comparison of different support materials in anaerobic fluidized bed reactors for the treatment of vinasse. **Environmental Technology**, v. 18, p. 539-544, 1997.
- BARROS, A. R. **Influência de diferentes materiais suporte na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado.** 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- _____. et al. Biohydrogen production in anaerobic fluidized bed reactors: Effect of support material and hydraulic retention time. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35: p. 3379-3388, 2010.
- _____. et al. 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.

BERGAMASCO, R; TAVARES, C. R. G. Uso de reator de leito fluidizado trifásico no tratamento dos resíduos de laticínios. **Revista UNIMAR**, v. 19, n. 4, p. 1087-1097, 1997.

CARDOSO, G. M. **Uso da Manipueira como Biofertilizante no Cultivo do Milho: Avaliação do efeito no solo, nas águas subterrâneas e na produtividade do milho.** 53 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2005.

CAPPELLETTI, B. M. **Efeito da concentração inicial da água residual do processamento da mandioca na produção de biohidrogênio por *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824.** 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 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. Using sucrose as a substrate in an anaerobic hydrogen-producing reactor. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 695-699, 2003.

_____; _____. Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 57, p. 56–64, 2001.

CHEN, W-M. et al. Fermentative hydrogen production with *Clostridium butyricum* CGS5 isolated from anaerobic sewage sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1063-1070, 2005.

_____. at al. Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 2170-2178, 2006.

CHENG, J. at al. Hydrogen production by mixed bacteria through dark and photo fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 450-457, 2011.

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

COLIN, X. et al. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Science Direct. Bioresource Technology**, v. 98, p. 1602-1607, 2007.

COMBUSTÍVEIS. Disponível em:
<<http://antonioguilherme.web.br.com/Arquivos/combustiveis.php>>. Acesso em: 11 abr. 2011.

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

DUBOIS, S.M. et al. Colorimetric Methods for determination of sugar and related substance. **Analytical Chemistry**, v. 228, p. 13-21. 1956.

EMBRAPA. **Aspectos agroeconômicos da cultura da mandioca**: características e evolução da cultura no Estado de Alagoas entre 1990 e 2004. Aracaju, 2006.

FAN, Y. et al. Optimization of initial substrate and pH levels for germination of sporing hydrogen-producing anaerobes in cow dung compost. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 189-193, 2004.

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

FERRAZ, F. M.; BRUNI, A. T.; BIANCHI, V. L. D. Performance of an anaerobic baffled reactor (ABR) in treatment of cassava wastewater. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 40, p. 48-53, 2009.

FREIRE, F. B.; PIRES, E. C. Avaliação de material suporte para biomassa em reatores de leito fluidizado: aderência e hidrodinâmica. **Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica**, Rio de Janeiro: EDUR, v. 23, n.1-2, p. 34-43 jan.- dez., 2004.

_____; _____. FREIRE, J. T. Influência da imobilização de biomassa e do tamanho da partícula na fluidodinâmica de um reator anaeróbio de leito fluidizado. **Acta. Sci. Technol. Maringá**, v. 30, n. 1, p. 73-81, 2008.

HISTÓRICO: Taquara-AL: Dados básicos. Disponível em:
< <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=270910#>>. Acesso em: 3 maio 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE–). **Banco de dados agregados**. Disponível em: < <http://www.sidra.ibge.gov.br/> >. Acesso em: 3 maio 2012.

INTERNATIONAL ENERGY ANNUAL. World total primary energy consumption, 1980-2006. Disponível em: <<http://www.eia.doe.gov>>. Acesso em: 4 abr. 2011.

IYER, P. et al. H₂- producing bacterial communities from a heat-treated soil inoculum. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 66, p. 166-173, 2004.

- KHANAL, S. K. et al. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p.1123–1131, 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. Biochem.**, v. 41, p. 199-207, 2006.
- 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.
- LAY, J. J. Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen. **Biotechnol. Bioeng**, v. 68, p. 269–278, 2000.
- LAY, J. J., LEE, Y. J., NOIKE, T. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. **Water Research**, v. 33, p. 2579–2586, 1999.
- _____; BABEL, S. Effects of pretreatment methods on cassava wastewater for biohydrogen production optimization. **Renewable Energy**, v. 39, p. 339-346, 2012.
- LEE, K. S.; LIN, P. J.; CHANG, J. S. Temperatures effects on biohydrogen production in a granular sludge bed induced by activated carbon carries. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 465-472, 2006.
- LEITE, J. A. C. **Produção de ácidos graxos voláteis por fermentação acidogênica em reator anaeróbico de leito fixo e extração em resina de troca iônica e como solvente orgânico**. 2005. 127 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- LIN, C. N.; WU, S. Y.; CHANG, J. S. Fermentative hydrogen production with a draft tube fluidized bed reactor containing silicon-gel-immobilized anaerobic sludge. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 31, p. 2200-2210, 2006.
- _____. et al. 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.
- LIN, C-Y.; WU, C-C.; HUNG, C-H. Temperatures effects on fermentative hydrogen production from xylose using mixed anaerobic cultures. **Science Direct**, v. 33, p. 43-50, 2008.

- LIU, I. et al. The effect of pH on the production of biohydrogen by clostridia: thermodynamic and metabolic considerations. Science Direct. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 439-449, 2011.
- LOGAN, B. E. et al. Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers. **Environmental Science Technology**, v. 36, p. 2530-2535, 2002.
- LUO, G. et al. Fermentative hydrogen production from cassava stillage by mixed anaerobic microflora: Effects of temperature and pH. **Applied Energy**, v. 87: 3710-3717, 2010.
- MAINTINGUER, S. I. et al. Fermentative hydrogen production by microbial consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4309-4317, 2008.
- METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: treatment, disposal, reuse**. New York: McGraw-Hill, 1979.
- MIZUNO, O. et al. Characteristics of hydrogen production from bean curd manufacturing waste by anaerobic microflora. **Water Science Technology**, v. 42, p. 338-345, 2000.
- _____. et al. Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging. **Biosource Technology**, v. 73, p. 59-65, 2000.
- 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.
- _____; _____. The role of pH in the fermentative H₂ production from an acidogenic granule-based reactor. **Chemosphere**, v. 64, p. 350-358, 2006.
- NICODEMOS, R. M.; LIMA, A. M.; ASSIS, A. M. Produção de hidrogênio a partir da fermentação de compostos orgânicos. In: ENCONTRO INTERNO, 7; SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 12., 2008. Uberlândia. **Anais...** Uberlândia:UFU, 2008.
- OH, S. E.; VAN GINKEL, S.; LOGAN, B. E. The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production. **Environ Sci Technol.**, v. 37, n. 22, p. 5186–5190, 2003.
- ORTEGA, F. S. et al. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting” em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 199-203, 2001.
- PEIXOTO, G. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente a partir de água residuária de indústria de refrigerantes**. 2008. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

- REIS, C. M. **Efeito da velocidade ascensional na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado**. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- REN, N. Q. et al. Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 2147-2157, 2006.
- ROJAS, M. D. P. A. Influência da relação C/N na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo. 2010. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- SANTOS, F.; SANTOS, F. A. O combustível “hidrogênio”. **Revista Millenium**, n. 31., p. 252-270, maio 2005.
- 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**. 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2009.
- SHIDA, G. M. **Produção de hidrogênio e ácidos orgânicos por fermentação acidogênica em reator anaeróbio de leito fluidificado**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- SHIDA, G. M. ; AMORIM, E. L. C. ; SILVA, E. L. . Hydrogen and volatile fatty acids production in anaerobic fluidized bed reactor using heat-treated sludge anaerobic. In: WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE (WHEC2008), 17th, 2008, Brisbane. **Proceedings**... Brisbane, 2008.
- SREETHAWONG, T. et al. Hydrogen production from cassava waste using an anaerobic sequencing batch reactor: Effects of operational parameters, COD:N ratio, and organic acid composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 4092-4102, 2010.
- TAVARES, A. C. **Modelagem matemática da degradação da glicose, com produção de hidrogênio, em um reator anaeróbio de leito fixo**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- VAN GINKEL, S.; SUNG, S.; LAY, J. J. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration. **Environ Sci. Technol.**, v. 35, p. 4726-4730, 2001.
- VAN GINKEL, S. W.; LOGAN, B. Increased biological hydrogen production with reduced organic loading. **Water Research**, v. 39, n. 16, p. 3819-3826, 2005.

WANG, J. L.; WAN, W. Effect of temperature on fermentative hydrogen production by mixed cultures. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 33, p. 5392–5397, 2008.

_____; _____. Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 34, p. 799-811, 2009.

WEBER, M. I. **Avaliação da eficiência de um reator anaeróbio de leito fluidizado para o tratamento de resíduos líquidos da indústria de refrigerante**. 2006. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Valorização de resíduos do processamento da mandioca. **Publicatio UEPG. Exact and Soil Sciences, Agrarian S. and Engineering**, Ponta Grossa, v. 8, p.27-43, 2002.

WU, K-J.; CHANG, C-F.; CHANG, J-S. Simultaneous production of biohydrogen and bioethanol with fluidized-bed and packed-bed bioreactors containing immobilized anaerobic sludge. **Process Biochemistry**, v. 42, p. 1165-1171, 2007.

WU, S. Y. et al. Hydrogen production with immobilized sewage sludge in three-phase fluidized-bed bioreactor. **Biotechnol. Prog.**, v. 19, p. 828-832, 2003.

ZANELLA, L.; SILVA, G. H. R.; NOUR, E. A. A. Taxa de carregamento orgânico: Influência no desempenho de reatores compartimentados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005. Campo Grande. **Anais...** Campo Grande, 2005.

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.

ZHANG, Z. P. et al. Biohydrogen production in a granular activated carbon anaerobic fluidized bed reactor. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 32, p. 185-191, 2007.

ZHU, J. et al. Swine manure fermentation for hydrogen production. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5472-5477, 2009.