



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

ERIC AVILINO BATISTA

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E METANO A PARTIR DE
EFLUENTES DE SUINOCULTURA E MANIPUEIRA EM REATORES
ANAERÓBIOS**

Maceió
2014

ERIC AVILINO BATISTA

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E METANO A PARTIR DE
EFLUENTES DE SUINOCULTURA E MANIPUEIRA EM REATORES
ANAERÓBIOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucena
Cavalcante de Amorim

Maceió
2014

**Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central**

Bibliotecária Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

B333p Batista, Eric Avilino.
Produção de hidrogênio e metano a partir de efluentes de suinocultura e
manipueira em reatores anaeróbios / Eric Avilino Batista . – 2016.
79 f. : il.

Orientador: Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim.

Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) –
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de
Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento. Maceió, 2016.

Bibliografia: f. 76-79.

1. Hidrogênio – Produção. 2. Metano – Produção. 3. Suinocultura.
4. Manipueira. I. Título.

CDU: 628.35:62-622/-613



PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E METANO A PARTIR DE EFLUENTES DE SUINOCULTURA E MANIPUEIRA EM REATORES ANAERÓBIOS

ERIC AVILINO BATISTA

Dissertação submetida à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas e aprovada no dia 04 de julho do ano de 2014.

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. Antonio Pedro de Oliveira Netto
(PPGRHS/UFAL)

Prof. Dr. Antonio Martins de Oliveira Júnior
(UFS)

*Dedico este trabalho aos meus incentivadores:
meus pais, Jomar e Rose, ao meu irmão Igo e
minha namorada Luana Japiassú.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pelo presente da vida, por ser luz em meu caminho.

Agradeço a meus pais Jomar e Rose e ao meu irmão Igo pela lealdade e como sempre ficando ao meu lado em qualquer situação e/ou circunstância. Vocês são a razão de tudo.

Agradeço a minha namorada, Luana Japiassú, por todo o carinho, incentivo, paciência e ajuda que sempre me ofereceu. Você foi fundamental.

Ao CNPq pelo financiamento do projeto.

A Capes pela bolsa de mestrado disponibilizada.

Agradeço ao meu orientador Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim por aceitar a orientação, dividindo suas experiências, mostrando cordialidade, conselhos, cobranças e incentivos nas horas difíceis para que este trabalho chegasse ao final.

Agradeço aos colegas de pesquisa da casinha Elane Cristina, Pedro Herllyson, Lívia Maria, Victor Sales, Luiza Rijo e Tays Siqueira pelo apoio durante a realização do trabalho.

As técnicas de laboratório Nadjane e Evelyne, pela ajuda e ensinamentos.

Agradeço aos Professores: Karina Ribeiro, Marcio Barboza, Marllus Gustavo, Valmir Pedrosa, Ivete Vasconcelos, Carlos Ruberto pela ajuda, conversa e conselhos.

Agradeço aos colegas de mestrado: Denis Calazans, Elane Cristina, Antônia Angélica, Denis Duda, Erick Sebadelhe, Benício Monte, Jeilson Vieira dentre outros, pelo apoio nas dificuldades.

Agradeço aos amigos de graduação de Engenharia Ambiental e Sanitária: Fabricio Lima, Rafael Cavalcanti, Silvio Duarte, Thomas Pimentel, Almir Nunes, Adriano, Renata Tauber, Fernanda Peiter, Ticiane Agra, Juliana Martins, Erasmo

Gomes, Paulo Freire, Thiago Araújo, Yuri Barbosa, Mahelvson Chaves e tantos outros que não consigo lista-los pela força e companheirismo que tive nestes anos de UFAL.

Agradeço aos amigos “Bêbados Contato” Danilo, Célio, Lucas, Everton, Marx, Júnior, Henrique e Rato pela amizade que construímos ao longo da vida.

Agradeço aos ajudantes nas coletas de resíduos em campo: Lucas, Leandro Ferro e Neide.

Agradeço a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para essa realização pessoal.

Agradeço a UFAL e ao PPGRHS pela oportunidade.

"Não cruze os braços diante de uma dificuldade, pois o maior homem do mundo morreu de braços abertos."

Bob Marley

RESUMO

Os efluentes agroindustriais, devido ao seu alto poder poluidor, exige o uso de tecnologias para o tratamento e reaproveitamento, gerando um grande desafio para os produtores a se adequarem ao seu correto manejo. O emprego da digestão anaeróbia e a geração de biogás é uma grande alternativa e gera vários benefícios como redução da poluição e emissão de gases com alto valor energético. Neste contexto, este trabalho avaliou a produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado, sequenciado por um reator anaeróbio de leito fixo, alimentados com efluentes da suinocultura suplementado com manipueira. Diferentes proporções foram utilizadas na solução, sequencialmente em quatro fases distintas, aumentando o efluente suíno e diminuindo gradativamente a manipueira: fase 1 – 25% suíno, 50% água e 25% manipueira (S25A50M25); fase 2 – 50% suíno, 25% água e 25% manipueira (S50A25M25); fase 3 – 75% suíno, 10% água e 15% manipueira (S75A10M15); fase 4 – 85% suíno, 0% água e 15% manipueira (S85A0M15). Análises químicas foram realizadas para monitorar a produção dos biogases. Com os resultados, foi possível detectar a produção de hidrogênio e metano a partir do consórcio de reatores anaeróbios proposto. Os rendimentos de produção de hidrogênio encontrados nas Fases 1 (S25A50M25), 2 (S50A25M25), 3 (S75A10M15) e 4 (S85A0M15) foram respectivamente 1,13 (28,14%), 0,57 (14,34%), 0,63 (15,70%) e 0,14 (3,61%) explicados pela diminuição da concentração de carboidratos, o que ocasiona a produção de menos hidrogênio. Os principais metabólitos solúveis detectados e quantificados foram: ácido acético (32 - 50%), ácido butírico (15 - 28%), ácido propiônico (0 - 42%) e etanol (0 - 49%). Em todas as fases foram detectados ácido acético e butírico, o ácido propiônico teve destaque no final da pesquisa, fase que o efluente suíno esteve com alta concentração estimulando outras rotas fermentativas, desfavoráveis à geração de hidrogênio e favoráveis a produção de metano. As maiores produções de metano foram obtidas no TDH de 24 horas com valores na ordem de $12,11 \pm 3,49$ mL CH₄ / L.h, fase em que o afluente encontrou maior carga de matéria orgânica disponível. O maior rendimento foi obtido no TDH para 12 horas na ordem de 1,90 mL CH₄/g DQO.

Palavras-chave: Produção de hidrogênio. Produção de Metano. Suinocultura. Manipueira.

ABSTRACT

The agro-industrial effluents, due to its high polluter, requires use of technologies for the treatment and reuse of the effluents, creating a challenge for the producers to fit their process of production to the correct way. The use of anaerobic digestion and biogas generation is a great alternative to this and generates many benefits such as reducing pollution and emission of gas with high energy. In this context, this study evaluated the hydrogen production in an anaerobic fluidized bedsteady reactor, sequenced by an anaerobic fixed bedsteady reactor, which were fed with swine wastewater supplemented with cassava wastewater. Different proportions were used in solution, sequentially at four different phases, increasing swine effluent and gradually decreased the cassava wastewater: phase 1 – 25% swine, 50% water and 25% cassava wastewater (S25A50M25); phase 2 – 50% swine, 25% water and 25% cassava wastewater (S50A25M25); phase 3 – 75% swine, 10% water and 15% cassava wastewater (S75A10M15); phase 4 – 85% swine, 0% water and 15% cassava waste water (S85A0M15). Chemical analyzes were performed to monitor the production of biogas. With the results, it was found that it was possible to detect the production of hydrogen and methane from the anaerobic reactors consortium that was proposed. The income of hydrogen production found at the Phases 1, 2, 3 and 4 were respectively 1.13 (28.14%), 0.57 (14.34%), 0.63 (15.70%) and 0.14 (3.61%) explained by the decrease in concentration of carbohydrates, which leads to the production of less hydrogen. The main soluble metabolites were detected and quantified were: acetic acid (32 - 50%), butyric acid (15 – 28%), propionic acid (0 – 42%) and ethanol (0 - 49%). At all phases, there showed acetic acid and butyric acid, the propionic acid had emphasis at the en oh the research, phase that the swine effluent had a high concentration stimulating others fermentative routes, unfavorable to hydrogen production and favorable to methane production. The greatest methane production was obtained at HRT of 24 hours with values in order of $12,11 \pm 3,49$ mL CH₄/ L·h, phase in which the affluent found higher organic matter content available. The higher income was obtained at HRT to 12 hours in order of 1,90 mL CH₄/g DQO.

Keywords: Hydrogen production. Methane production. Swine. Cassava wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Geração elétrica por energético no Brasil - participação (%)	22
Figura 2: Rotas metabólicas da digestão anaeróbia	25
Figura 3 e Figura 4: Coleta de resíduos suínos	38
Figura 5 e Figura 6: Coleta de manipueira	38
Figura 7: Medição volumétrica de hidrogênio e metano	44
Figura 8: Esquema de operação dos reatores	44
Figura 9: Reatores anaeróbios usados no sistema	45
Figura 10: Tratamento térmico inóculo	48
Figura 11: Comportamento temporal (dias) do pH. (RALF)	52
Figura 12: Variação do pH afluente e efluente função das fases	53
Figura 13: Variação do Carboidrato afluente e efluente e a eficiência de conversão em função das fases	55
Figura 14: Variação da DQO afluente e efluente e a eficiência de conversão em função das fases	57
Figura 15: Variação do AVT afluente e efluente função das fases	58
Figura 16: Comportamento temporal (dias) do AVT	59
Figura 17: Variação da alcalinidade total afluente e efluente função das fases	60
Figura 18: Comportamento temporal (dias) da alcalinidade	60
Figura 19: Comportamento da Produção Volumétrica de Hidrogênio ao longo das fases	61
Figura 20: Comportamento da Produção Volumétrica de Hidrogênio média e rendimento ao longo das fases	62
Figura 21: Metabólitos produzidos durante a operação do RALF das fases de operação	63
Figura 22: Volume de metano produzido, rendimento obtido num TDH de 24 horas	73
Figura 23: Volume de metano produzido, rendimento obtido num TDH de 12 horas	74
Figura 24: Comportamento temporal ao longo das fases de DQO (RFixo)	68
Figura 25: Comportamento temporal (dias) do pH (Rfixo)	70
Figura 26: Variação da Alcalinidade Total afluente e efluente função das fases	71
Figura 27: Comportamento temporal (dias) da Alcalinidade Total (Rfixo)	71
Figura 28: Comportamento temporal (dias) dos Ácidos Voláteis (Rfixo)	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Enzimas envolvidas na produção de H ₂	35
Tabela 2: Características Físicas e Químicas da manipeira utilizada na operação dos reatores.	40
Tabela 3: Características físicas e velocidade de mínima fluidificação das partículas de argila expandida triturada.	41
Tabela 4: Condições Operacionais RALF.	46
Tabela 5: Condições Operacionais RFixo.	46
Tabela 6: Parâmetros físicos do RALF.	49
Tabela 7: Parâmetros físicos do RFixo.	49
Tabela 8: Média de pH das fases do RALF.	53
Tabela 9: Carboidratos totais médio afluente e efluente; Eficiência de conversão.	54
Tabela 10: DQOs média afluente e efluente; Eficiência de conversão.	56
Tabela 11: AVTs médios afluente e efluente;	58
Tabela 12: Alcalinidades Totais médias afluente e efluente;	59
Tabela 13: Produção Volumétrica de Hidrogênio média e rendimento ao longo das fases.	62
Tabela 14: Proporção Ác. Acético / Ác. Butírico em função das fases.	64
Tabela 15: Concentração dos metabólitos líquidos produzidos em função das fases.	65
Tabela 16: Concentração dos metabólitos líquidos produzidos em função das fases.	66
Tabela 17: Média das DQOs teóricas dos metabólitos, DQO da biomassa e DQO efluente medida.	67
Tabela 18: DQOs média afluente e efluente; Eficiência de conversão.	68
Tabela 19: Alcalinidades Totais médias afluente e efluente.	71
Tabela 20: AVTs médios afluente e efluente.	72

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Estudos anteriores realizados em reatores anaeróbios e seus respectivos materiais suporte.	34
Quadro 2: Bactérias fermentativas utilizadas na produção de gás hidrogênio.	36
Quadro 3: Caracterização do resíduo suíno bruto.	39
Quadro 4: Frequência de análises do reator RALF.	41
Quadro 5: Frequência de análises do reator RFixo.	41
Quadro 6: Métodos para análises químicas.	42

LISTA DE SIGLAS

AVT - Ácidos Voláteis Totais

C₂H₅OH - Etanol

C₆H₁₂O₆ – Glicose

CH₃CH₂CH₂COOH - Ácido Butírico

CH₃CH₂COOH - Ácido Propiônico

CH₃CH₂OH – Etanol

CH₃COOH – Ácido Acético

CH₄ – Metano

CO₂ - Dióxido de carbono

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

H₂ – Hidrogênio

NaOH - Hidróxido de sódio

N₂ – Nitrogênio

N₂O - Óxido Nitroso

NH₄⁺ - Amônio

pH - Potencial Hidrogeniônico

RALF – Reator Anaeróbico de Leito Fluidificado

Rfixo – Reator Anaeróbico de Leito Fixo

TCO - Taxa de Carregamento Orgânico

TDH – Tempo de Detenção Hidráulico

LISTA DE UNIDADES

°C – Graus Celsius

g.L⁻¹ – gramas por litro

h - hora

kcal/m³ – Quilo caloria por metro cúbico

Kg - Quilograma

m³ – Metro cúbico

mg - miligramas

mg.L⁻¹ – miligramas por litro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Biomassa e Bioenergia	22
3.2. Produção Biológica de Hidrogênio e Metano	23
3.3. Reatores Anaeróbios	27
3.4. Rotas Fermentativas	29
3.5. Fatores que influenciam a produção de biohidrogênio	30
3.5.1 pH.....	30
3.5.2. Tempo de Detenção Hidráulico.....	31
3.5.3 Temperatura.....	31
3.5.4 Material Suporte	32
3.5.5 Enzimas que auxiliam a produção de H ₂	34
3.5.6 Microbiologia na produção de Biogás	35
4. METODOLOGIA	37
4.1 Caracterização dos resíduos	37
4.2 Material Suporte	40
4.3 Análises Químicas	41
4.4 Cromatografia	42
4.5 Produção Volumétrica de Hidrogênio e Metano	43
4.6 Operação dos Reatores Anaeróbios	44
4.7 Configuração dos Reatores	47
4.7.1 Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado	47
4.7.2 Reator Anaeróbio de Leito Fixo.....	49
4.8 Cálculos dos Principais Parâmetros	50
5. RESULTADOS	52
5.1 Comportamento do Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado - Hidrogênio ... 52	
5.1.1 pH.....	52
5.1.2 Carboidratos.....	54
5.1.3 DQO.....	56
5.1.4 Ácidos Voláteis	57
5.1.5 Alcalinidade Total	59

5.1.6 Produção Volumétrica de Hidrogênio.....	61
5.1.7 Caracterização dos metabólitos solúveis presentes no RALF.....	63
5.1.8 Balanço de Carbono	67
5.2 Comportamento do Reator Anaeróbio de Leito Fixo - Metano.....	68
5.2.1 DQO.....	68
5.2.2 pH.....	69
5.2.3 Alcalinidade Total	70
5.2.4 Ácidos Voláteis	72
5.2.5 Produção volumétrica de metano	73
6. CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

A suinocultura é um ramo da pecuária que possui destaque mundial. Nutrientes como vitaminas do complexo B, fósforo, potássio, zinco, variadas proteínas além do baixo colesterol faz a carne derivada desta atividade ser parte integrante da alimentação das pessoas e em muitos casos torna-se um item indispensável. Devido a este fator, a suinocultura tem relevância econômica e social no complexo agropecuário brasileiro, porque possibilita produzir alimento, empregar mão de obra familiar, gerar emprego e multiplicação de renda. Torna-se uma produção vantajosa, quando comparada à criação de outras espécies de médio e grande porte, pois produz grandes quantidades de carne em intervalo de tempo menor e em espaço físico reduzido.

No Brasil até as décadas de 1950 e 1960, a produção de suínos, era de forma predominantemente artesanal. Porém, a partir dos anos 1970 a suinocultura brasileira iniciou uma fase de grandes transformações, principalmente devido à inclusão de novas tecnologias como promotores de crescimento, antibióticos e fontes inorgânicas de minerais. Tais insumos inseridos com o objetivo de aumentar a capacidade produtiva passaram a se tornar fonte de contaminação do ambiente ao longo do tempo (GUIVANT & MIRANDA, 2004).

Nos últimos 15 anos, o Brasil aumentou em mais de 600% as exportações e em 40% a produção de carne suína. O País está presente, hoje, em 69 mercados, e classifica-se em quarto lugar no ranking mundial de países produtores e exportadores. Em exportação, está atrás dos EUA, da União Europeia (27 países) e do Canadá. Em produção, vem depois da China, da União Europeia e dos Estados Unidos (ABIPECES, 2013).

Os ambientes em que os suínos são criados variam desde pequenas pocilgas, descobertas e lamacentas, até modernas instalações protegidas do ambiente externo, ou ainda livres em grandes áreas de pastagens ou em um estado semi selvagem, onde podem se deslocar livremente em áreas de mata (VOTTO, 1999).

A atividade pode proporcionar sérios danos sobre os recursos naturais, principalmente sobre o solo e a água devido o alto teor de matéria orgânica que possui seus dejetos que são lançados sem o devido tratamento e sem um destino adequado, uma vez que a maioria das propriedades suinícolas não possuem equipamentos e instalações adequadas para o armazenamento e o tratamento do mesmo.

Esses resíduos quando lançados sem o devido tratamento em corpo hídrico, gera um desequilíbrio ecológico ocasionado pela diminuição de oxigênio dissolvido na água, aumento de nutrientes que indicam contaminação como os compostos nitrogenados, provocando impactos ao meio ambiente como eutrofização, mortandade de peixes, toxidade das plantas, disseminação de patógenos, geração de doenças que levam desconforto a toda população.

Outro aspecto importante, segundo Sinotti (2005), seria a poluição do ar resultante da produção intensiva de suínos que está relacionada à produção de gases tóxicos dentro das instalações, que podem causar o aparecimento de enfermidades no homem e nos animais associados aos fenômenos de poluição atmosférica, devido à emissão de Gases do Efeito Estufa (GEEs), originados nos processos de digestão anaeróbia dos sistemas de armazenamento ou tratamento dos dejetos.

Os principais gases emitidos pelos sistemas de criação de suínos, incluindo a fase produtiva dos animais e a geração, manejo e utilização dos dejetos, são dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), amônio (NH_4^+), óxido nitroso (N_2O) e o nitrogênio (N_2), considerados promotores do efeito estufa (OLIVEIRA, HIGARASHI e NUNES, 2003).

Além da atividade da suinocultura, destaca-se principalmente no nordeste brasileiro, a cultura da mandioca. Produto tipicamente brasileiro, a mandioca, caracteriza-se por ser tolerante às condições de seca e baixa fertilidade do solo. O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de mandioca, cujo processamento para a produção de farinha e fécula dá origem a cerca de 07 m^3 de água residuária por kg de raiz de mandioca processada (CAPPELLETTI, 2011).

A água residuária originada do processamento da mandioca, principalmente para a produção de farinha, é chamada manipueira. O grande potencial de poluição da manipueira provém da elevada concentração de matéria orgânica. Este efluente é rico em carboidratos, com cerca de 5-15 e 20-50 g.L⁻¹ de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), respectivamente, o que o torna um importante poluente (OLIVEIRA et al, 2001). Além disso, a manipueira pode ser descrita como uma mistura de compostos como a goma, glicose e outros açúcares, proteínas, células descamadas, linamarina e derivados cianogênicos (ácido cianídrico, cianetos e aldeídos), substâncias diversas e diferentes sais minerais (CEREDA et al, 2001).

Outra característica relevante que favorece o forte impacto ambiental negativo da manipueira é a presença de cianeto, com concentração que varia de 15 a 400 mg de cianeto por quilograma de raiz (WHO, 2004).

Devido ao risco que os resíduos agroindustriais proporcionam, torna-se cada vez mais comum o uso de tecnologias para o tratamento e utilização desses resíduos, gerando um grande desafio para os produtores a se adequarem ao seu correto manejo.

Tais tecnologias surgem num alto dinamismo e desafia a comunidade científica a encontrar uma possibilidade de utilizar resíduos agroindustriais como substrato para várias formas de geração de biocombustíveis. Dentre as formas de tratamento mais utilizadas pode se citar o reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF) e o reator anaeróbio de leito fixo (Rfixo). O RALF normalmente é utilizado com um biofilme aderido, suportando elevadas Taxas de Carregamento Orgânico (TCO), boas características de mistura de resíduos, o que ocasiona num sistema de tratamento biológico de efluentes com alta eficiência e baixos Tempos de Detenção Hidráulica (TDH). Já o reator anaeróbio de leito fixo faz com que a água residuária atravesse sólidos ativos biologicamente gerando produtos finais com valor agregado como, por exemplo, o metano (AMORIM, 2013).

Diante disso, o presente trabalho utilizou o resíduo proveniente da atividade da suinocultura associada à manipueira para a produção de

hidrogênio e metano em reatores anaeróbios de leito fluidificado e fixo, avaliando a produção desses gases através dos metabólitos solúveis produzidos e indicando a rota fermentativa mais eficiente para a produção do biogás.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado, sequenciado por um reator metanogênico de leito fixo, alimentados com efluentes da suinocultura suplementado com manipueira.

2.2. Objetivos Específicos

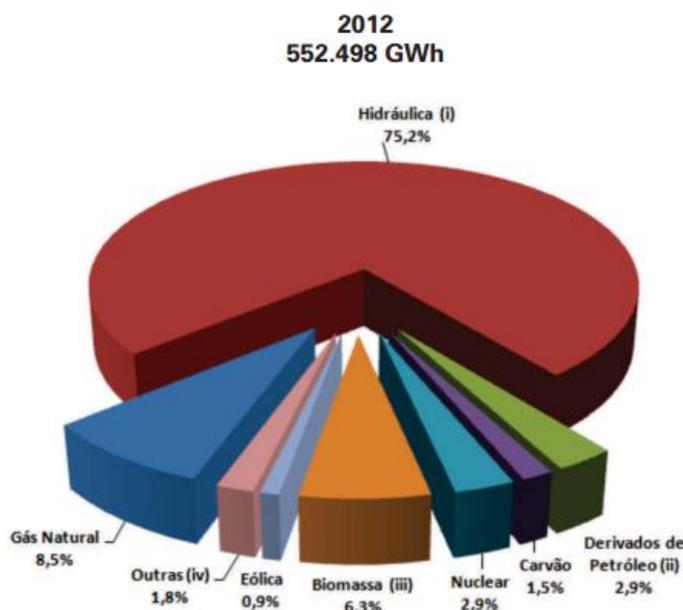
1. Avaliar a eficiência do reator anaeróbio de leito fluidificado para a produção de hidrogênio a partir de resíduo da suinocultura suplementado com manipueira;
2. Avaliar a produção de metano a partir do reator anaeróbio de leito fixo;
3. Avaliar as rotas predominantes dos metabólitos solúveis produzidos;
4. Avaliar a influência da relação suinocultura / manipueira.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biomassa e Bioenergia

Por ser um país beneficiado pela biodiversidade ecológica, o Brasil tem um alto potencial de geração energética renovável. Destacam-se a energia hidrelétrica, principal fonte brasileira, e as energias provenientes da biomassa tais como: bioetanol, biodiesel e os biogases provenientes da digestão anaeróbia. A figura 1 nos mostra a distribuição dos tipos de emissão de energia elétrica geradas no país.

Figura 1 - Geração elétrica por energético no Brasil - participação (%).



Fonte - Anuário estatístico de energia elétrica 2013.

O emprego da digestão anaeróbia para o tratamento de resíduos orgânicos e a geração de biogás possui vários benefícios ambientais no que diz respeito ao tratamento de resíduos, redução da poluição, produção de CO₂ neutro derivado de energias renováveis, melhoria das práticas agrícolas e reciclagem de nutrientes para as plantas (BOE, 2006).

A biodigestão anaeróbia é o processo mais utilizado no tratamento de dejetos suínos, do qual resulta uma grande produção de gás, composto majoritariamente de metano (OLIVEIRA, HIGARASHI e NUNES, 2003).

O biogás, nada mais é que um combustível gasoso, que apresenta um conteúdo energético elevado, o qual se assemelha ao gás natural, o mesmo pode ser utilizado para a geração de energia elétrica, térmica ou mecânica em uma propriedade rural, podendo contribuir para a redução de custos de produção (CHYNOWET, 1996).

O biogás é em grande parte composto por metano, e este quando lançado na atmosfera tem potencial poluidor 21 vezes maior que o dióxido de carbono no que se refere ao efeito estufa, sendo que sua utilização na geração de energia leva a uma redução do potencial de poluição ambiental (COELHO et al, 2006). Comparado a outros combustíveis fósseis, a queima do metano gera menos poluentes atmosféricos por unidade de energia gerada, portanto é considerado um combustível limpo e o seu uso tende a aumentar (BEUX, 2005).

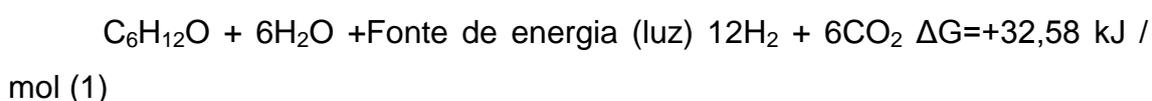
A quantidade de metano existente no biogás regula seu poder calorífico, que geralmente se situa na faixa de 5.000 a 6.000 kcal/m³ em função da sua pureza. Quanto maior a concentração de metano no biogás, maior será o seu poder calorífico, podendo atingir em torno de 12.000 kcal/m³ com a retirada de CO₂, ou seja, a sua purificação (COMASTRI FILHO, 1981).

Com o avanço científico no tema passou-se a ter preferência substratos ricos em amido que são abundantes na natureza e possuem um grande potencial para serem utilizados como uma fonte de carboidratos para a produção de hidrogênio.

3.2. Produção Biológica de Hidrogênio e Metano

A produção biológica de hidrogênio pode ocorrer de várias formas, por meio de biofotólise da água (algas verdes e cianobactérias), fotodecomposição de compostos orgânicos (bactérias fotossintetizantes) e fermentação de compostos orgânicos (bactérias fermentativas) (DAS & VERZIROGLU, 2001). Abaixo, um breve detalhamento de cada processo:

- a) **BIOFOTÓLISE:** Consiste num processo de conversão de energia solar em energia química armazenada realizada por algas (biofotólise direta) e por cianobactérias (biofotólise indireta) onde a água sofre decomposição através da ação da luz resultando na produção de hidrogênio.
- b) **FOTODECOMPOSIÇÃO:** Conversão da glicose em gás carbônico e hidrogênio através de bactérias fotossintetizantes na presença da luz (DAS & VERZIROGLU, 2001). Este processo é vantajoso devido apresentar altos rendimentos teóricos, segundo é mostrado na equação a seguir:

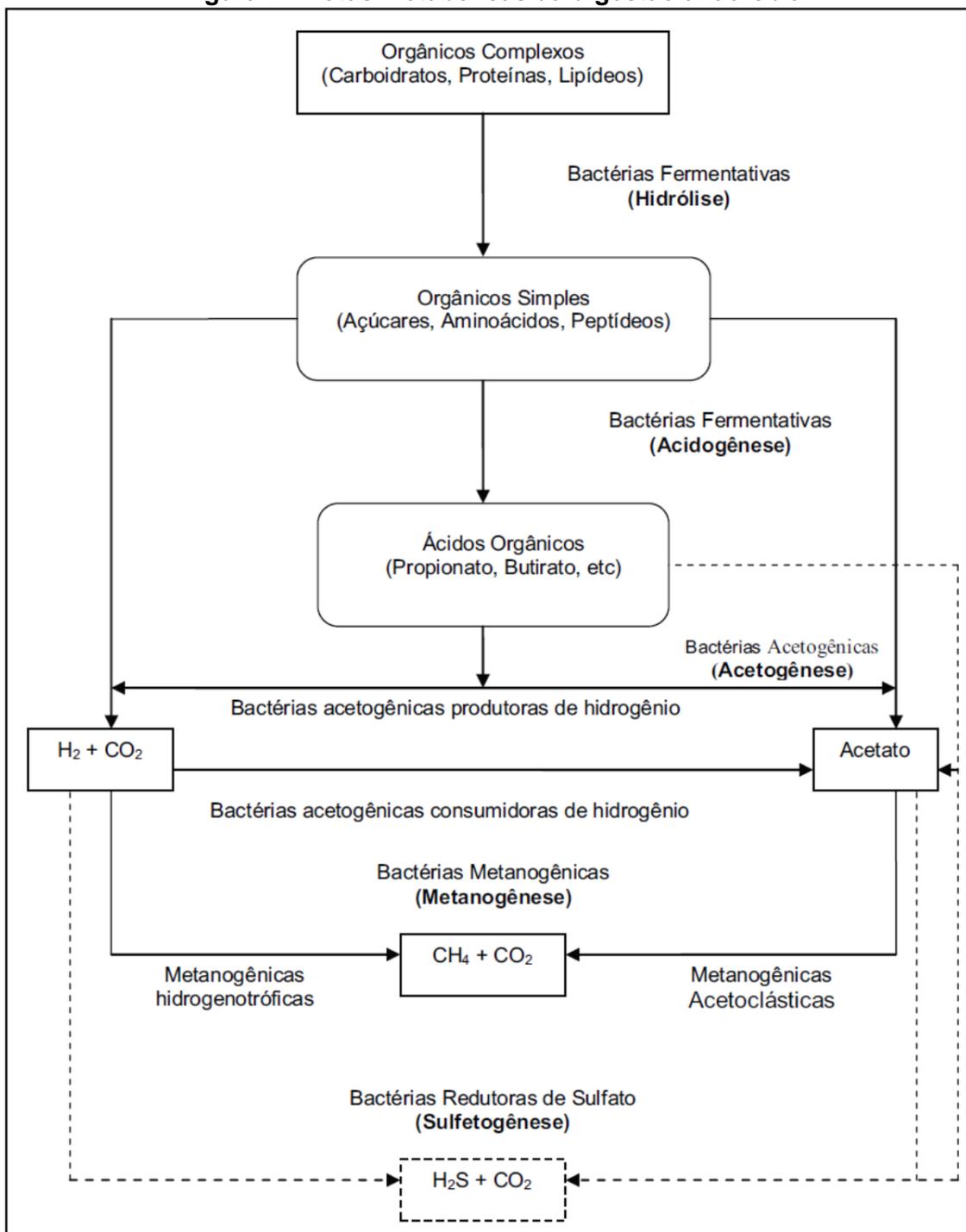


- c) **FERMENTAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS:** A digestão anaeróbia é um processo que é realizado em sequência por um grupo grande de bactérias que realiza fermentação em quatro fases em sequência, são elas: hidrólise (quebra de materiais complexos em materiais dissolvidos mais simples), acidogênese (onde o hidrogênio é produzido. Microrganismos decompõem matéria orgânica em hidrogênio, gases carbônicos e ácidos graxos voláteis de cadeia curta), acetogênese (oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica em substratos apropriados para as bactérias metanogênicas, formando hidrogênio, dióxido de carbono e o acetato), metanogênese (degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono) e sulfetogênese (sulfato e outros compostos a base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos). Em todas essas fases os microrganismos desenvolvem rotas fermentativas que tem como produtos finais a geração de biogases, principalmente o metano, o gás carbônico e o hidrogênio (figura 2).

Na metanogênese, arqueas metanogênicas transformam subprodutos da etapa anterior da digestão anaeróbia, a acetogênese, em metano e gás carbônico. As arqueas são sensíveis a alterações ambientais como variação de

pH, temperatura, presença de materiais tóxicos no meio, dentre outros (LUIZ, 2007).

Figura 2 - Rotas metabólicas da digestão anaeróbia.

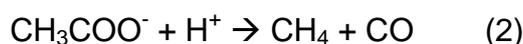


Fonte - CHERNICHARO, 1997.

O metano é produzido pelas arqueias metanogênicas por duas vias metabólicas principais: hidrogenotrófica e acetotrófica (ou acetoclástica). As arqueias hidrogenotróficas são autótrofas, reduzindo CO_2 a metano e usando H_2 como doador de elétrons, liberando H_2O . As arqueias acetoclásticas são heterótrofas, produzindo o metano e CO_2 a partir da redução do acetato (fermentação) (ABREU, 2012).

Os processos são demonstrados nas equações 2 e 3:

a) Metanogênese acetotrófica ou acetoclástica:



b) Metanogênese hidrogenotrófica:



A produção de hidrogênio a partir da fermentação anaeróbia utilizando dejetos de suínos como substrato tem um tremendo potencial para fornecer energia limpa a partir de biomassa renovável, podendo não só produzir bioenergia a partir de um recurso inexplorado sustentável, mas também ajudar a melhorar o fardo da eliminação de resíduos animais em áreas agrícolas (LI et al, 2010).

A fermentação anaeróbia e a fotossíntese são os dois principais métodos biológicos para produzir hidrogênio a partir de resíduos orgânicos. A fermentação escura é um método mais promissor e ambientalmente amigável para produzir hidrogênio a partir de resíduos em comparação com a fotossíntese, especialmente quando eles contêm elevada concentração de compostos orgânicos. É difícil para que a luz penetre em ricas quantidades de matéria orgânica impedindo a atividade dos microrganismos fotossintéticos (HERNÁNDEZ; RODRÍGUEZ, 2013).

Diante disso, a utilização de resíduos agroindustriais na produção biológica de hidrogênio também começou a ser investigada em trabalhos como o de Lamaison (2009) e Cappelletti (2011).

A produção de biohidrogênio e biometano pode ser realizada em dois bioreatores separados em série. Essa associação possui várias vantagens em relação a um único processo convencional uma vez que permite a seleção e o enriquecimento de diferentes bactérias em cada digestor anaeróbio aumentando a estabilidade de todo o processo, o que faz aumentar a fase de acidificação no primeiro processo, impedindo a atividade metanogênica (LIN et al, 2013).

3.3. Reatores Anaeróbios

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).

Os microrganismos em um reator anaeróbio de leito fluidificado são aderidos em material suporte inerte, o qual é fluidificado pela alta velocidade superficial do líquido através da alta razão de recirculação. O substrato difunde a partir do líquido para o biofilme sobre a superfície do suporte e os metabólitos produzidos são recirculados. Em reatores de leito fluidificado, é possível ter uma maior área superficial do suporte utilizado para a adesão microbiana por unidade de volume do reator, o qual faz com que aumente a concentração de microrganismos no reator (SCHRAA; JEWELL, 1984).

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 (CHERNICHARO, 1997).

O reator anaeróbio de leito fixo (Rfixo) consta de um tanque contendo material de enchimento, geralmente pedras britadas ou outros materiais inertes, formando um leito fixo. A estabilização da matéria orgânica nesses reatores consiste basicamente num processo de contato, no qual a água residuária passa por uma massa de sólidos biologicamente ativos contidos no interior do reator, havendo então a conversão da matéria orgânica em produtos finais, especialmente metano e gás carbônico (YOUNG, 1991).

Segundo Young & Yang (1989), o formato dos reatores pode variar entre cilíndrico e retangular, com tanques de altura e diâmetro variável. Os meios suportes são projetados para ocupar a profundidade total do reator. Seus volumes variam entre 100 m³ e 10.000 m³.

Embora possuam muitas vantagens, os reatores anaeróbios de leito fixo também apresentam limitações, principalmente com relação ao volume, que é relativamente alto comparado a outros processos de alta taxa, em decorrência do elevado volume ocupado pelo material suporte. Outra limitação é o entupimento do reator pelo aumento da espessura do biofilme e, ou, alta concentração de sólidos suspensos na água residuária (RAJESHWARI et al, 2000).

Trevisan (2009) avaliou um sistema que trata efluentes provenientes da suinocultura, constituído por um reator anaeróbio acidogênico seguido por um reator anaeróbio metanogênico, ambos em acrílico, corrigindo o pH com ácido clorídrico com os valores de TDH de 24 e 60 horas respectivamente e mantidos sob temperatura de 350°C durante todo processo. O sistema apresentou uma remoção de DQO satisfatória (entre 60 e 69%), elevada remoção de matéria orgânica (ordem de 70 a 90%), biogás produzido no reator acidogênico apresentou concentrações de hidrogênio que variaram de 7 a 9% e variação de 65 a 70% de concentração de metano no biogás no reator metanogênico.

3.4. Rotas Fermentativas

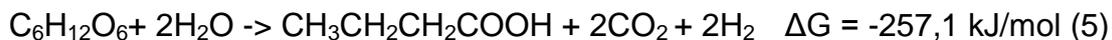
Reis (2010) afirmou nessa ordem, que a fermentação do ácido acético (4) e a do ácido butírico (5) são os principais metabólitos gerados no tratamento de efluentes, sendo considerados indicadores da produção de hidrogênio, já que a produção desses ácidos leva a formação de hidrogênio. É na fase acidogênica onde ocorre a geração de hidrogênio. Portanto, se o objetivo for apenas a produção de hidrogênio, 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).

A formação de ácido acético produz mais hidrogênio (4 mol H₂.mol glicose⁻¹) e a formação do ácido butírico (2 mol H₂. mol glicose⁻¹) a partir da glicose. Assim, a razão entre a produção de ácido acético e ácido butírico é considerado um parâmetro importante 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).

Produção do ácido acético:



Produção do ácido butírico:



O ácido propiônico também é formado na digestão anaeróbia, porém sua rota deve ser evitada, pois esta é considerada uma substância inibidora da produção de hidrogênio. Isso ocorre devido à formação do ácido propiônico há consumo de dois moles de hidrogênio (6).

Produção do ácido propiônico:

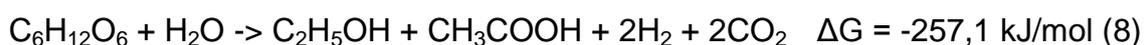


Na rota metabólica que forma o etanol existem divergências entre autores que afirmam que sua produção interfere na produção de hidrogênio devido o aumento do consumo de substrato, que seria utilizado para a produção do biogás. Como exemplo a rota observada na reação 7 relatada por (REIS, 2010):

Produção do etanol:



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 8).



3.5. Fatores que influenciam a produção de biohidrogênio

3.5.1 pH

O pH é um fator operacional de crucial importância na produção de biogases. O pH do meio afeta o rendimento de produção de hidrogênio, o conteúdo do biogás, o tipo dos ácidos orgânicos produzidos e a taxa de produção específica de hidrogênio (KAPDAN & KARGI, 2006). Por exemplo, em um pH ácido, é possível inibir a metanogênese, a atividade requer um pH mínimo de 6,5. Em alguns estudos, o pH entre 5,0 e 6,0 foi avaliado como intervalo bem sucedido para a produção de hidrogênio (HERNÁNDEZ; RODRÍGUEZ, 2013).

Trabalhos como Hawkes et al (2002), Van Ginkel et al (2001) e Wu et al (2010) afirmam que pHs para fermentação entre 5,0 - 6,0 são muitas vezes considerados ideais para evitar tanto a metanogênese e a sulfetogênese e aumentar a geração de biohidrogênio.

Níveis de pH inferiores a 4,5 afetam negativamente a atividade da enzima hidrogenase (DABROCK et al, 1992;. VAN GINKEL et al, 2001), conduzindo a comunidade microbiana em direção de outras vias de fermentação. Por outro lado, um pH levemente alcalino favorece microrganismos metanogênicos, o que desenvolve a perda direta de produção hidrogênio, a qual pode, por conseguinte, ser evitada garantindo a fraca acidez do ambiente (TENCA et al, 2011).

3.5.2. Tempo de Detenção Hidráulico

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).

Alguns trabalhos (WU et al, 2003; LEE et al, 2004) apresentam como método de inibição da metanogênese a operação em baixos tempos de detenção hidráulica, que influencia no sentido de carrear as arquéias metanogênicas dos reatores. O carreamento dessas bactérias para fora dos reatores se dá pela velocidade específica máxima de crescimento ($\mu_{\text{máx}}$) das bactérias metanogênicas, da ordem de $0,0167 \text{ h}^{-1}$, bem menor que das bactérias acidogênicas que é cerca de $0,083 \text{ h}^{-1}$. Isso mostra que os microrganismos metanogênicos são incapazes de manter uma população estável e acabam sendo eliminados do sistema (CHEN et al. 2001).

Para que ocorra a metanogênese, geralmente é necessário um tempo de retenção alto o que favorece a proliferação das bactérias metanogênicas que consomem hidrogênio (SHIN, YOUN e KIM, 2008).

3.5.3 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). A digestão anaeróbia psicrófila (< 20°C) tem sido pouco utilizada, pois se acredita que essa não seja viável em decorrência da baixa atividade microbiana sob condições de baixa temperatura (LUIZ, 2007).

Os efluentes industriais, em sua maioria, são descartados em temperatura ambiente (mesofílica) apresentando como vantagem a não necessidade de energia reduzindo o custo do processo de tratamento (LUIZ, 2007).

Luo et al (2010), divergiu do estudo anterior mostrando uma produção de hidrogênio máxima com pH inicial 7 (53,8 ml H₂.g VS⁻¹) foi obtida sob condição termofílica (60 °C), 53,5% e 198% maior do que os valores sob temperaturas mesofílicas (37 °C) e extremas condições termofílicas (70 °C).

O aumento da temperatura pode favorecer as reações químicas, entretanto, em elevadas temperaturas pode ocorrer o efeito da desnaturação das enzimas o que cessaria a produção de hidrogênio (REIS, 2010).

Hernández e Rodríguez (2013) demonstraram pela primeira vez que um sistema de reatores anaeróbios, alimentado com dejetos de suínos, em temperatura hipertermofílica (70 °C), utilizando cultura mista, é promissor na produção de biohidrogênio. Foi mostrado que a temperatura hipertermofílica tem um efeito positivo sobre a acidificação de resíduos orgânicos e leva em um aumento na produção de acetato, acelerando a hidrólise o que faz elevar a acumulação dos ácidos graxos voláteis. Estas etapas citadas anteriormente já são suficientes para impedir a metanogênese. Resultados semelhantes foram encontrados por Hartmann e Ahring (2005) e Lee et al (2008), ambos utilizaram o resíduo líquido do lixo doméstico (chorume).

3.5.4 Material Suporte

A camada de material suporte tem por finalidade reter os sólidos biológicos no interior do reator, sejam aderidos à superfície do material na forma de biofilme, ou presos nos espaços intersticiais dessa camada na forma

de agregados, como flocos ou grânulos. Essa camada age também como um mecanismo separador de gases e sólidos, o que ajuda a promover o fluxo uniforme ao longo do reator e melhorar o contato entre os constituintes dos resíduos e a biomassa contida no reator (YOUNG, 1991).

Um dos maiores influenciadores da fermentação em reatores anaeróbios, o material suporte possui propriedades de superfície, tais como a porosidade, rugosidade e forma, que desempenham um papel muito importante com relação à colonização dos microrganismos. Segundo 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 (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 apud AMORIM, 2009).

No quadro 01 estão listados os principais materiais suportes utilizados em trabalhos recentes:

Quadro 1 - Estudos anteriores realizados em reatores anaeróbios e seus respectivos materiais suporte.

Autor	Argila expandida (cinasita)	Poliestireno	Pneu Triturado	PET	Carvão Ativado
LEITE (2008)					
SHIDA (2008)					
AMORIM (2009)					
BARROS et al (2010)					
AMORIM (2012)					
CHANG et al (2002)					
BARROS (2009)					
PEIXOTO (2008)					
FREIRE E PIRES (2004)					
ZHANG et al (2007)					

Fonte: Autor (2016).

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.

Oliveira Netto (2007) utilizou espuma de poliuretano (densidade 23 kg/m³) e argila expandida (cinasita), granulometria média entre 5mm e 15mm. Materiais suportes escolhidos devido influenciar positivamente na imobilização da biomassa apresentando colonização rápida dos microrganismos.

3.5.5 Enzimas que auxiliam a produção de H₂

Os processos biológicos de produção de H₂ são dependentes da presença e/ou atividade das enzimas relacionadas à produção de H₂. Atualmente são conhecidas três enzimas capazes de atuar na produção de H₂ através de processos biológicos: nitrogenase, Fe-hidrogenase e NiFe-

hidrogenase. As hidrogenases são utilizadas nos processos de biofotólise e fermentação, não dependente de luz (digestão anaeróbia), enquanto que a nitrogenase é utilizada na fotofermentação, dependente de luz (MANISH e BANERJEE, 2008). As enzimas têm o poder de catalisar a seguinte reação química:



A tabela 1 está apresentada as principais enzimas utilizadas na produção de biohidrogênio, seus microrganismos envolvidos e seus doadores de elétrons usados em cada processo.

Tabela 1 - Enzimas envolvidas na produção de H₂.

Enzima	Micro-organismo	Gênero	Doador de elétrons
Hidrogenase	Algas verdes	<i>Chlamydomonas</i>	Água
		<i>Chlorella</i>	Água
	Cianobactérias	<i>Anabaena</i>	Água
		<i>Oscillatoria</i>	Água
Nitrogenase	Bactérias fotoheterotróficas	<i>Rhodobacter</i>	Ácidos orgânicos
		<i>Rhodospseudomonas</i>	Ácidos orgânicos
		<i>Rhodospirillum</i>	Ácidos orgânicos
		<i>Chromatium</i>	Sulfeto
		<i>Thiocapsa</i>	Sulfeto
Hidrogenase	Anaeróbia	<i>Clostridium</i>	Açúcar
	Anaeróbia facultativa	Metanogênicas	Açúcar
		<i>Escherichia</i>	Açúcar
		<i>Enterobacter</i>	Açúcar
Nitrogenase	Aeróbio facultativo	<i>Azotobacter</i>	Açúcar
	Anaeróbio facultativo	<i>klebsiella</i>	Açúcar

Fonte: Adaptado de Basak e Das (2007)

3.5.6 Microbiologia na produção de Biogás

O estudo da microbiologia é fundamental e para otimizar a produção dos biogases. As principais bactérias fermentativas conhecidas para produção de hidrogênio são as espécies de *Enterobacter*, *Bacillus* e *Clostridium* (KAWAGOSHI, 2005). É observado com frequência a presença de algas verdes, cianobactérias, bactérias fotossintéticas e bactérias fermentativas em culturas puras ou em consórcio microbiano (DAS; VEZIROGLU, 2001). AMORIM (2012) observou a predominância de bacilos com morfologias que

apresentaram semelhança entre 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 por Amorim (2012) foram semelhantes às encontradas por Amorim (2009) e Barros (2009).

No quadro 2 estão descritos as principais bactérias fermentativas envolvidas no processo biológico de produção de hidrogênio.

Quadro 2 - Bactérias fermentativas utilizadas na produção de gás hidrogênio.

Classificação	Espécies
Bactérias fermentativas	<i>Enterobacter aerogenes</i> <i>Enterobacter cloacae</i> <i>Clostridium acetobutyricum</i> <i>Clostridium butyricum</i> <i>Clostridium butylicum</i> <i>Clostridium Kluyveri</i> <i>Clostridium pasteurianum</i> <i>Desulfovibrio vulgaris</i> <i>Megashaera elsdenii</i> <i>Citrobacter intermedius</i> <i>Escherichia coli</i>

Fonte: Das; Veziroglu (2001), Fang et al (2006).

4. METODOLOGIA

4.1 Caracterização dos resíduos

Para que a produção de hidrogênio e metano, a partir do processo fermentativo, seja considerada viável ambientalmente é necessário que a água residuária utilizada obedeça alguns critérios. A principal característica, para produção de hidrogênio, 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).

O resíduo da criação suína é diferente dos substratos tradicionais utilizados para a investigação da produção biológica de hidrogênio que são compostos principalmente de carboidratos. Este substrato é vantajoso porque é uma fonte de carbono, mas também apresenta a desvantagem porque contém sulfato, o que pode implicar a possibilidade de reações induzidas por bactérias redutoras de sulfato, o qual, por sua vez, pode ter um papel importante como inibidores de produção de hidrogênio (HERNÁNDEZ & RODRÍGUEZ, 2013). No entanto, Maintinguer et al (2008) observaram que os resíduos de suinocultura apresentam microrganismos-chaves para a produção de hidrogênio, dentre eles, por espécies de, *Clostridium* sp., *Clostridium* acidotolerans e *Klebsiella pneumoniae*, reconhecidas como geradoras de H₂ e ácidos voláteis.

Devido a este fator, foi necessária a suplementação com resíduo com a manipueira. A manipueira (resíduo líquido originário na prensagem da mandioca) possui um teor de carboidratos em média de 20 a 40 g·L⁻¹, o que torna um efluente viável para a produção de biohidrogênio. A manipueira em pequenas quantidades pode ser aproveitada para fertilização do solo, mas, esta ação quase nunca ocorre. 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 apud

SILVA, 2009). Devido seu poder poluidor, a manipueira potencializa um relevante impacto ambiental já que a maioria dos agricultores descarta em correntes de água sem qualquer tipo de prevenção aos corpos hídricos. Essa atividade pode resultar no esgotamento do oxigênio em ambientes aquáticos por conta do seu alto teor de carboidratos.

Neste trabalho, os resíduos coletados foram provenientes da atividade da suinocultura e a manipueira em pequenas propriedades rurais localizadas na região metropolitana de Maceió – AL. As figuras 3, 4, 5 e 6, a seguir, demonstram o momento das coletas:

Figura 3 e Figura 4 - Coleta de resíduos suínos.



Fonte: Autor (2014).

Figura 5 e Figura 6 - Coleta de manipueira.



Fonte: Autor (2014).

Os resíduos coletados foram armazenados em recipientes de polietileno de volumes que variaram de 05 a 20 litros e acondicionados em freezer a -15 °C de temperatura. Um dia antes de seu uso, começavam a ser descongelados até serem utilizados.

A seguir são mostradas as caracterizações dos resíduos no estado natural logo após sua coleta. O efluente bruto pode ter apresentado algumas variações em sua caracterização devido ao clima local favorecer o desenvolvimento de reações químicas.

Quadro 3 - Caracterização do resíduo suíno bruto.

Parâmetro	Valor	Literatura
pH	7,4	7,0 Hernández & Rodríguez (2013)
DQO	3.023,75 mg.L ⁻¹	78,1 g.L ⁻¹ . Hernández & Rodríguez (2013)
Carboidratos	417,13 mg.L ⁻¹	-
Ácidos voláteis	4.375 mg.L ⁻¹	1.648 a 142 mg.L ⁻¹ . Santana & Oliveira (2005)
Nitrogênio Total	2.597,5 mg.L ⁻¹	-
Carbono orgânico total	1.511,25 mg.L ⁻¹	-
Sólidos Totais	8,1 - 9,5 (%)	-
Sólidos Voláteis	6,5 - 7,6 (%)	-

Fonte: Autor (2014).

A partir desses dados, principalmente devido ao baixo valor de carboidratos encontrado, foi necessário o incremento através de uma suplementação com mais uma fonte de carbono, pois o efluente da suinocultura sozinho não apresentou valores de fonte de carbono capaz de produzir biocombustíveis.

O efluente que suplementou o resíduo da suinocultura foi a manipueira com caracterização na tabela abaixo:

Tabela 2 - Características Físicas e Químicas da maniqueira utilizada na operação dos reatores.

ANÁLISES	Média	Desvio Padrão	Literatura
pH	4,31	0,073	4,6 ⁽¹⁾
Cloretos (mg.L ⁻¹)	184,10	124,05	-
Carboidratos (mg.L ⁻¹)	25611,6	1293,43	37540 ⁽²⁾
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (g.L ⁻¹)	27,30	4,94	66,19 ⁽²⁾
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) (g.L ⁻¹)	9,71	3,251	29,33 ⁽²⁾
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	2618	108,89	1260 ⁽²⁾
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	55,35	4,92	700 ⁽¹⁾
Sólidos Suspensos Totais (mg.L ⁻¹)	8388,00	2721,33	56700 ⁽¹⁾
Sólidos Suspensos Fixos (mg.L ⁻¹)	2508,63	987,42	8000 ⁽¹⁾
Sólidos Suspensos Voláteis (mg.L ⁻¹)	4523,34	1097,12	48700 ⁽¹⁾

(1) Os valores estão de acordo com Silva (2009)

(2) Os valores estão de acordo com Amorim (2012)

FONTE: BATISTA (2013)

4.2 Material Suporte

Por ser um dos maiores influenciadores no desempenho do reator, o material suporte tem que possuir propriedades que favoreçam seu funcionamento. A resistência à abrasão, a superfície porosa favorável à colonização de microrganismos, a facilidade para alcançar a fluidificação e a capacidade de favorecer a transferência de massa entre o meio e o biofilme são as principais, aliada com a facilidade de aquisição e baixo custo. Devido a estes fatores, a argila expandida foi escolhida como material suporte do Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado e as conchas de marisco lagunar foi escolhida para o reator de Leito Fixo.

As características, como dimensão das partículas de argila triturada, densidade e velocidade mínima de fluidificação estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Características físicas e velocidade de mínima fluidificação das partículas de argila expandida triturada.

Partícula	Dimensão (mm)	Densidade (g cm⁻³)	V_{mf} (cm s⁻¹)
Argila expandida	2,8 - 3,35	1,50	1,24

Fonte: Amorim, 2009, adaptado pelo autor.

4.3 Análises Químicas

Para monitorar o comportamento dos reatores, análises químicas e microbiológicas foram realizadas. Cada parâmetro escolhido tem papel importante no desempenho do reator. Os quadros 4 e 5 mostram a frequência desses monitoramentos:

Quadro 4 - Frequência de análises do reator RALF.

Análise	Frequência
pH	Diária
Carboidratos	2 x semana
Vazão	4 x diária
Alcalinidade / Ácidos Voláteis	2 x semana
DQO	2 x semana
Produção Volumétrica de Hidrogênio	2 x semana

Fonte: Autor (2014).

Quadro 5 - Frequência de análises do reator RFixo.

Análise	Frequência
pH	Diária
Vazão	2 x diária
Alcalinidade / Ácidos Voláteis	2 x semana
DQO	2 x semana

Fonte: Autor (2014).

No quadro 6 estão relacionados os métodos para análise e suas respectivas referências bibliográficas:

Quadro 6 -Métodos para análises químicas.

Análises	Método	Referência
pH	Eletrométrico	Standard Methods (1998)
Carboidratos	Espectofotometria	Dubois et al (1956)
DQO (mg/L)	Espectofotometria	Standard Methods (1998)
Alcalinidade (mg.CaCO ₃ L ⁻¹)	Volumétrico	Ripley et al (1986)
Ácidos Voláteis	Volumétrico	Ripley et al (1986)
Ácidos Orgânicos/Álcoois	Cromatografia gasosa	Maintinguer et al (2008)
Hidrogênio	Volumétrico	Amorim (2009)
Temperatura	-	-
Vazão	-	-

Fonte: Autor (2014).

4.4 Cromatografia

Para determinar a concentração dos ácidos orgânicos voláteis e álcoois, foram realizadas análises cromatográficas, sendo determinada através do cromatógrafo gasoso do fabricante Shimadzu modelo GC-2010. O equipamento possui um detector de ionização de chama (FID) e um amostrador automático para “headspace” COMBI-PAL com as seguintes características:

- modelo AOC 5000;
- coluna ZET com 30 m de comprimento;
- Diâmetro interno = 0,25 mm;
- Espessura de filme = 0,25 µm.

A metodologia utilizada foi desenvolvida pelo Setor de Cromatografia do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS) no Laboratório de Processos Biológicos da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP) (MAINTINGUER et al, 2008). As condições cromatográficas foram:

- Volume da Seringa = 2,5 ml;
- Volume de amostra injetado = 400 μ L;
- Tempo de incubação da amostra = 13 minutos;
- Temperatura da seringa = 90°C;
- Temperatura de incubação da amostra = 100°C;
- Temperatura do injetor = 250°C, razão de Split 1.
- Temperatura do forno:
 - 35°C com uma taxa de 2°C/mim (0').
 - 38°C com uma taxa de 10°C/min (0').
 - 75°C com uma taxa de 35°C/min (0').
 - 120°C com uma taxa de 10°C/min (1').
 - 170°C (2'),
- Gás de arraste: hidrogênio.
- Temperatura do detector: 280°C, gás auxiliar (N₂): 30 ml/min; ar sintético: 300 ml/min, e hidrogênio: 30 ml/min.

4.5 Produção Volumétrica de Hidrogênio e Metano

Foi utilizado um medidor MilliGas-counter do fabricante Ritter modelo MGC-1 V3 1 AMMA para quantificar a produção volumétrica de hidrogênio e metano. O experimento consistiu num medidor acoplado num recipiente de vidro com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 05 mol·L⁻¹. Com auxílio de mangueiras, a saída de gás do reator e o interior do recipiente foram conectados permitindo a passagem do biogás para o medidor, entrando em contato com a solução de NaOH para que o CO₂ contido no biogás fosse retido na solução e apenas os gases hidrogênio e metano fossem detectados (figura 7):

Figura 7 - Medição volumétrica de hidrogênio e metano.

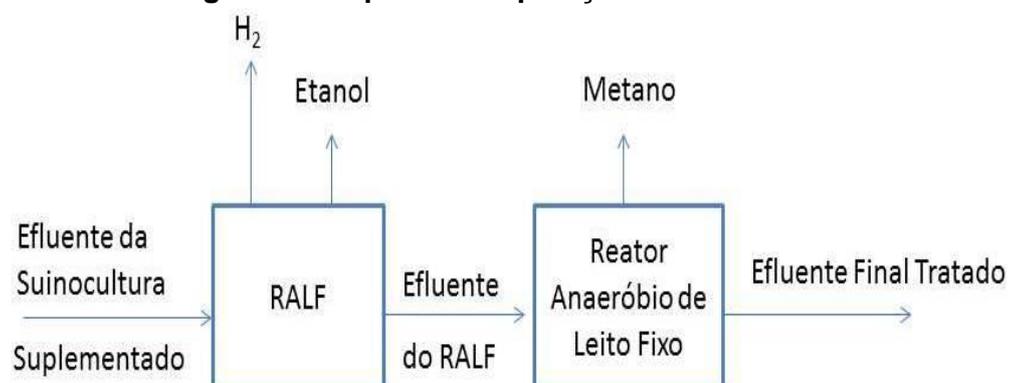


Fonte: Autor (2014).

4.6 Operação dos reatores Anaeróbios

O trabalho consistiu na utilização de 2 reatores, sendo um anaeróbio de leito fluidificado para a fase acidogênica (produção de hidrogênio) e um anaeróbio de leito fixo para a fase metanogênica. O esquema de operação dos reatores está disposto na figura 8:

Figura 8 - Esquema de operação dos reatores.



Fonte: Autor (2014).

O reator anaeróbio de leito fluidificado que foi utilizado neste trabalho teve em sua composição acrílica transparente como material base com saídas laterais para a coleta de amostras necessárias, possui espessura de 5mm, altura de aproximadamente 90 cm e 5,3 cm de diâmetro interno.

O reator anaeróbio de leito fixo foi construído utilizando tubos de acrílico com diâmetro interno de 80 mm, diâmetro externo de 88 mm e 750 mm de comprimento. A operação do reator se deu inicialmente em modo batelada durante 72 h para ativação da biomassa metanogênica.

Nos 169 dias de operação, as soluções afluentes eram introduzidas em ambos os reatores com o auxílio de uma bomba de alimentação de marca DOSITEC, modelo DLX MA/A. A recirculação do sistema foi realizada por uma bomba dosadora de marca ECOSAN. Os reatores foram operados sob a temperatura ambiente que corresponde em uma variação de 26°C até 34°C.

A ilustração de operação dos reatores está disposta na figura 9:

Figura 9 - Reatores anaeróbios usados no sistema.



Fonte: Autor (2014).

Como substrato, diferentes suplementações de resíduos suínos, água e manipueira em volume/volume (25%,50%,25%; 50%,25%,25%; 75%,10%,15% e 100%,0%,0%) respectivamente foram adotadas neste trabalho. As principais condições operacionais dos reatores de leito fluidificado e de leito fixo estão descritas nas tabelas 4 e 5.

Para simplificar a nomenclatura das fases operacionais, neste trabalho foi adotado nomes de acordo com a porcentagem de resíduos suínos (S), água (A) e manipueira (M). Exemplo: S25A50M25 foi adotado 25% de resíduos suínos, 50% de água e 25% de manipueira. Os reatores anaeróbios serão nomeados de forma abreviada, sendo RALF (Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado) e RFixo (Reator Anaeróbio de Leito Fixo).

Tabela 4 - Condições Operacionais RALF.

Fases	TDH (horas)	Dias de operação
S25A50M25	4	53
S50A25M25	4	34
S75A10M15	4	37
S85A0M15	4	28

Fonte: Autor (2014).

Tabela 5 - Condições Operacionais RFixo.

Fases	TDH (horas)	Dias de operação
S25A50M25	24	69
S50A25M25	12	36
S75A10M15	12	41
S85A0M15	4	23

Fonte: Autor (2014).

Inicialmente estava previsto no cronograma inicial uma quinta fase de operação dos reatores. Esta fase consistia numa solução de 100% de resíduos suínos. Ela foi desconsiderada considerando que, já na quarta fase (85% suíno, 0% água e 15% manipueira), apresentaram-se parâmetros que colocariam em risco a operação do reator, como por exemplo, aumento brusco do pH, devido as características do efluente suíno.

Neste trabalho 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.

4.7 Configuração dos reatores

4.7.1 Reator Anaeróbico de Leito Fluidificado

4.7.1.1 Inoculação:

Operado por Batista (2013), o inóculo consistiu num lodo de lagoa anaeróbia que tratava resíduos de suinocultura, localizada no bairro de Santa Amélia situado na região metropolitana do município de Maceió, recebendo as seguintes configurações:

- Pré tratado termicamente. Foi submetido a uma temperatura de 90°C durante 10 minutos;
- Choques térmicos de 25°C foram aplicados;
- Inoculação:
- 10% do inóculo pré tratado termicamente; somado a água residuária
- 90% de esgoto (10% de manipueira e 90% de esgoto doméstico);
- 10 g de glicose/L;
- Período de adaptação de 48 horas;
- Condição final – 100% de manipueira.

Figura 10 - Tratamento térmico inóculo.



Fonte: Autor (2014).

O inóculo foi diluído em água RALFs passando por um período de adaptação, durante 48 horas, a fim de que, microrganismos previamente selecionados através do método de pré tratamento, aderissem ao material suporte e mantivessem a atividade microbiana do inóculo utilizado. Foi utilizada a adaptação de microrganismos (biomassa) dentro do próprio reator, contendo as partículas de argila expandida utilizadas como meio suporte para adesão microbiana, utilizando-se como inóculo a biomassa proveniente do resíduo de suinocultura.

4.7.1.2 Vazão / TDH / Temperatura

As vazões de recirculação foram acionadas através da bomba dosadora, deixando o sistema permanecer em recirculação com se estivesse em batelada. O sistema foi estabilizado no TDH de 2 horas, com vazão controlada e submetida à temperatura ambiente. A tabela 6 nos detalha alguns parâmetros físicos do RALF.

Tabela 6 - Parâmetros físicos do RALF.

Fase	Vazão (ml/min)	TDH (horas)	Temperatura (°C)
S25A50M25	17,27 ± 1,45	4	27 ± 3
S50A25M25	31,85 ± 6,13	2	27 ± 2
S75A10M15	34,26 ± 1,01	2	26 ± 3
S85M15	33,75 ± 1,96	2	28 ± 3

Fonte: Autor (2014).

4.7.2 Reator Anaeróbio de Leito Fixo

4.7.2.1 Inoculação

Foi utilizado o efluente do reator anaeróbio de leito fluidificado. A adaptação da população microbiana foi feita no próprio reator, utilizando-se a concha de sururu para a aderência microbiana. Não foram submetidos tratamentos térmicos, sendo o reator exposto à temperatura ambiente.

4.7.2.2 Vazão / TDH / Temperatura

As vazões do reator anaeróbio de leito fixo foram estabilizadas no pH de 12 horas utilizando a mesma bomba do reator de leito fluidizado. As temperaturas ambientes submetidas no processo se aproximaram de 30°C, fato que não necessitou de tratamentos térmicos. A tabela 7 nos mostra parâmetros físicos do RFixo.

Tabela 7 - Parâmetros físicos do RFixo.

Fase	Vazão (ml/min)	TDH (horas)	Temperatura (°C)
S25A50M25	2,58 ± 0,59	24	27 ± 3
S50A25M25	4,26 ± 0,25	12	27 ± 2
S75A10M15	4,33 ± 0,39	12	26 ± 3
S85M15	4,48 ± 0,22	12	28 ± 3

Fonte: Autor (2014).

4.8 Cálculos dos Principais Parâmetros

Seguem as principais equações para cálculo dos parâmetros necessários para melhor interpretação da pesquisa proposta:

Cálculo da eficiência de remoção da DQO:

$$Eficiência(\%) = \frac{DQO_{efluente}}{DQO_{afluente}} \times 100$$

Rendimento de Hidrogênio:

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

Rendimento de Metano:

$$H = \frac{\text{Quantidade (mol) de CH}_4 \text{ produzido}}{\text{Quantidade (mol) de DQO consumida}}$$

Produção volumétrica de H₂:

$$HPR = \frac{\text{Quantidade (L) de H}_2 \text{ produzido}}{\text{Tempo de Detenção Hidráulica (h)} \times \text{Volume (l) útil do reator}}$$

Taxa de Carregamento Orgânica (TCO) aplicada:

$$TCO_{aplicada} = \frac{DQO \text{ afluente}}{TDH}$$

Taxa de carregamento orgânico real efluente:

$$TCO_{efluente} = \frac{DQO \text{ efluente}}{TDH}$$

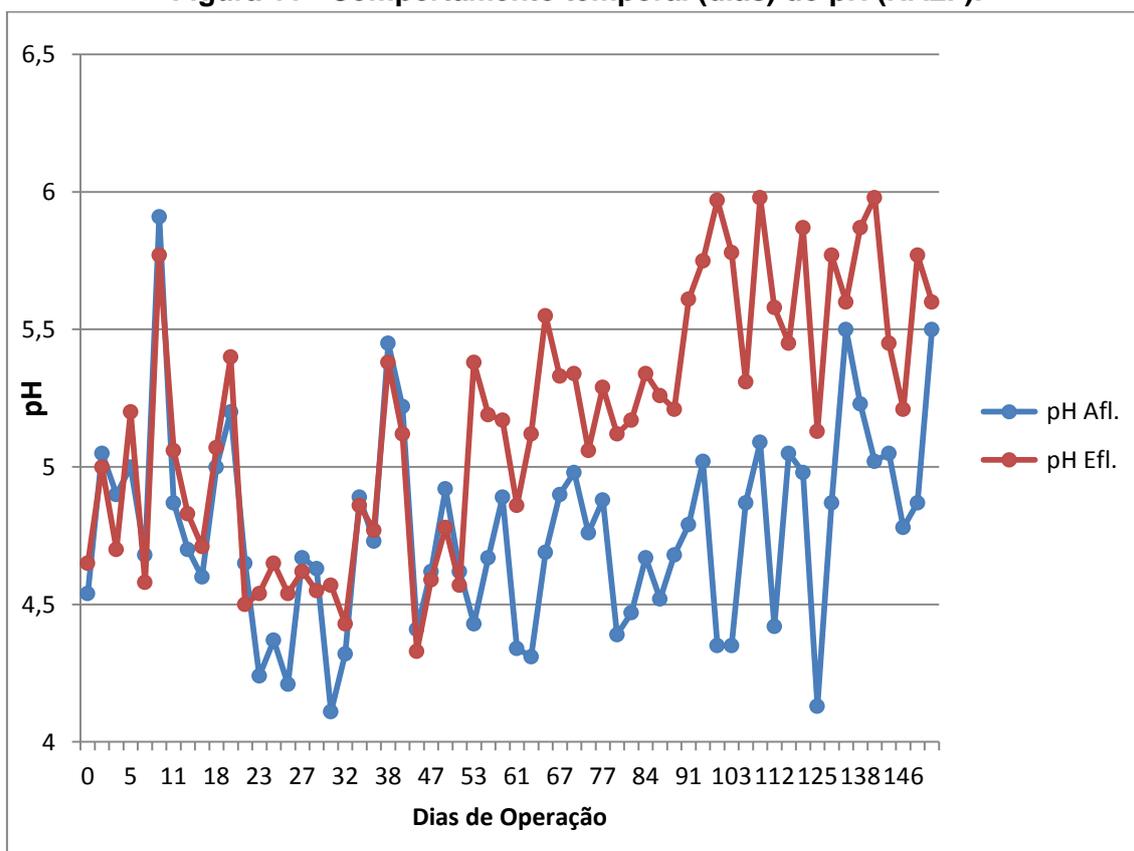
5. RESULTADOS

5.1 Comportamento do Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado - Hidrogênio

5.1.1 pH

A faixa de intervalo dos valores do pH (4,13 – 5,91 para o afluente e 4,33 – 7,37 para o efluente) apresentaram-se na faixa satisfatória para a produção de hidrogênio segundo a literatura LAMAISSON (2009) e CAPPELLETTI et al (2011). Não houve qualquer controle de pH no experimento. A Figura 11 representa a variação temporal do pH até o dia 154 (08/11/2013) de operação:

Figura 11 - Comportamento temporal (dias) do pH (RALF).



Fonte: Autor (2014).

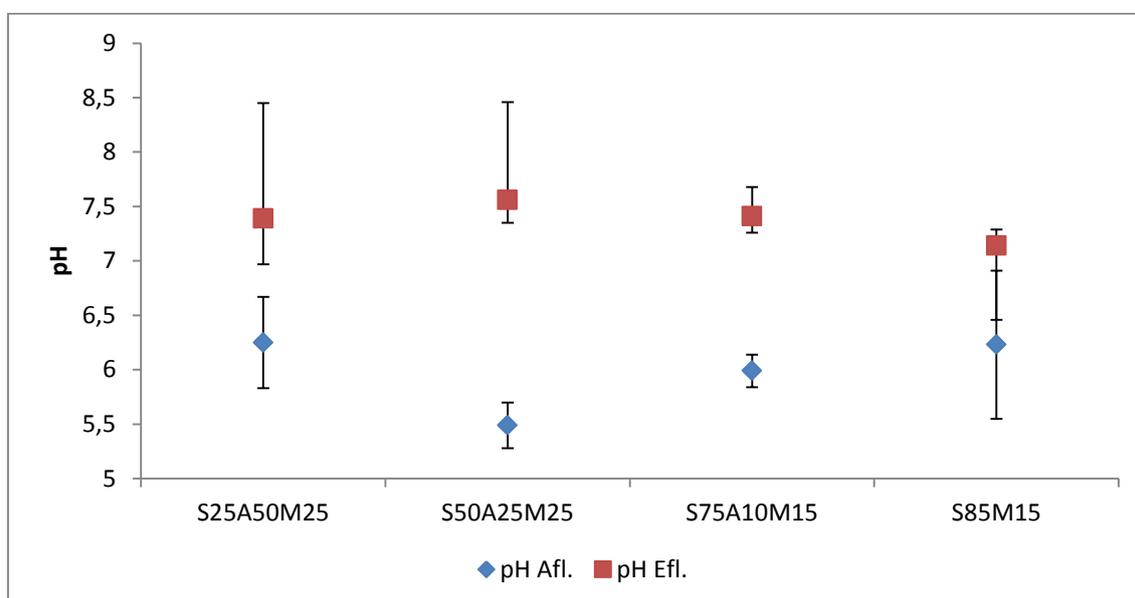
Na tabela 8 nos mostra as médias e os desvios padrão para cada fase de operação do reator.

Tabela 8 - Média de pH das fases do RALF.

Fases	pH Afluente	pH Efluente
S25A50M25	4,74± 0,38	4,91± 0,58
S50A25M25	4,65± 0,22	5,21± 0,16
S75A10M15	4,70± 0,33	5,60± 0,29
S85M15	5,10± 0,28	5,65± 0,24

Fonte: Autor (2014).

Figura 12 - Variação do pH afluente e efluente função das fases.



Fonte: Autor (2014).

A fase 4 (S85M15) indica que o aumento de solução de resíduo da suinocultura faz com que o pH aumente, o que prejudica a fase acidogênica da digestão anaeróbia.

Chen et al. (2005) estima que para uma produção de hidrogênio ideal o pH tem que apresentar uma faixa entre 5,5 e 6. A faixa de valores de pH ótimo para a produção de hidrogênio ainda não foi encontrada, porém os valores encontrados mostram intervalos satisfatórios.

Cardoso (2013), encontrou uma produção volumétrica de hidrogênio máxima no pH 5,1 (0,65 L/h/L) seguido pelos pHs 4,7 (0,42 L/h/L) e 5,0 (0,46 L/h/L), a partir de um RALF utilizando solução de manipueira como substrato. Já o rendimento de hidrogênio o autor encontrou um valor máximo no pH 4,9 (3,5 mol H₂/ mol de glicose ou 88%) seguido pelos pHs 5,1 (3,30 mol H₂/ mol de glicose) e 4,5 (3,20 mol H₂/ mol de glicose).

5.1.2 Carboidratos

O carboidrato, por ser um elemento fundamental para a produção fermentativa de hidrogênio, recebeu destaque no trabalho sendo representado logo abaixo. A tabela 9 apresenta os valores médios dos carboidratos e também a eficiência de remoção:

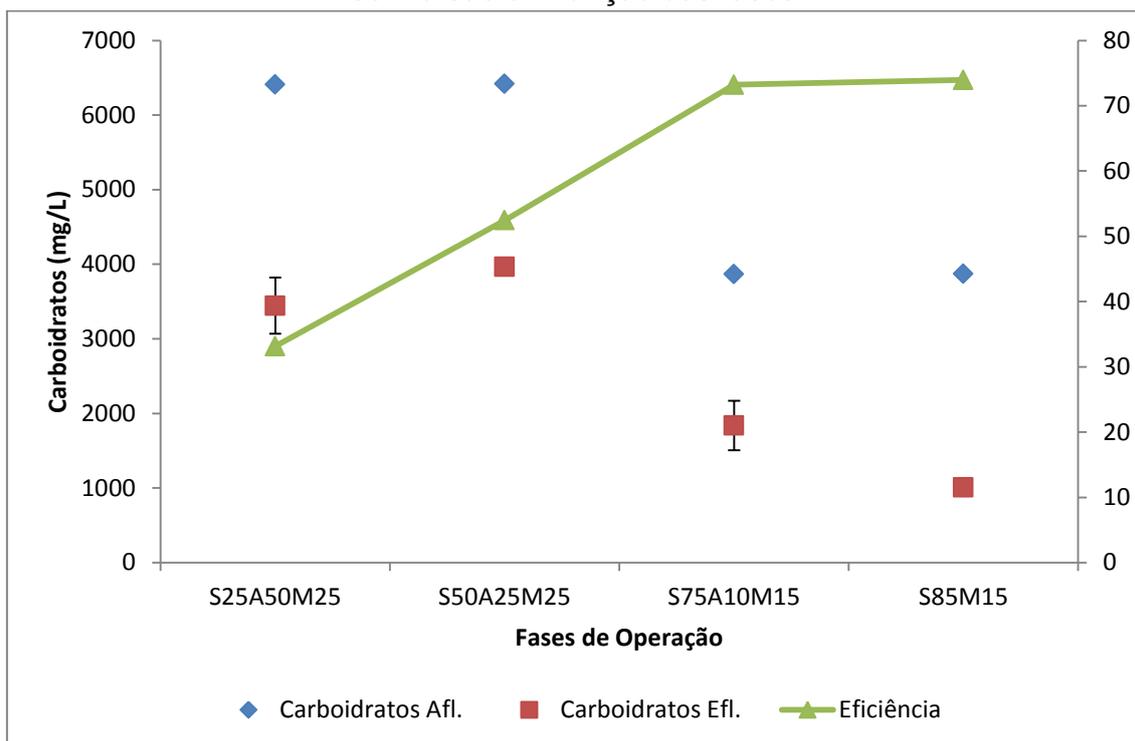
Tabela 9 - Carboidratos totais médio afluente e efluente; Eficiência de conversão.

Fases	Afluente (mg·L⁻¹)	Efluente (mg·L⁻¹)	Eficiência (%)
S25A50M25	6411,24	3444,63	33,16
S50A25M25	6419,58	3967,25	52,45
S75A10M15	3866,77	1838,61	73,21
S85M15	3870,11	1008,54	73,94

Fonte: Autor (2014).

A Figura 13 apresenta o comportamento temporal do carboidrato no RALF.

Figura 13 - Variação do Carboidrato afluente e efluente e a eficiência de conversão em função das fases.



Fonte: Autor (2014).

A média da glicose afluente da solução suplementada variou de 4276,72 mg·L⁻¹ a 6946,44 mg·L⁻¹, proveniente da quantidade de carboidratos contidos na solução oriundos da manipueira, resíduo que possui uma quantidade bem superior comparado aos resíduos da suinocultura.

A conversão da glicose ocorreu de forma relativamente constante ao longo de todas as fases, com destaque para a queda brusca dos valores na fase S85M15, devido ao efluente da suinocultura apresentar baixos valores de carboidratos disponíveis para remoção. A máxima remoção da glicose foi de 92,89% ocorrendo na transição das fases S75A10M15 para a fase S85M15. A menor remoção ficou na primeira fase (S25A50M25) com 20,33%.

Os valores encontrados neste trabalho estão dentro das expectativas geradas por trabalhos semelhantes e recentes encontrados na literatura. Amorim (2009) encontrou uma conversão global média durante todas as etapas do experimento de 36%. Zhang et al (2007), Barros et al (2010) e Reis (2010) conseguiram conversões que variaram entre 70,50% e 96,3%.

5.1.3 DQO

A tabela 10 apresenta o comportamento da DQO em cada fase operacional.

Tabela 10 - DQOs média afluente e efluente; Eficiência de conversão.

Fases	Afluente (mg.L⁻¹)	Efluente (mg.L⁻¹)	Eficiência (%)
S25A50M25	6885,97	4978,55	27,70
S50A25M25	6946,44	4947,95	28,77
S75A10M15	4276,72	3064,69	28,34
S85M15	4300,91	3026,55	29,63

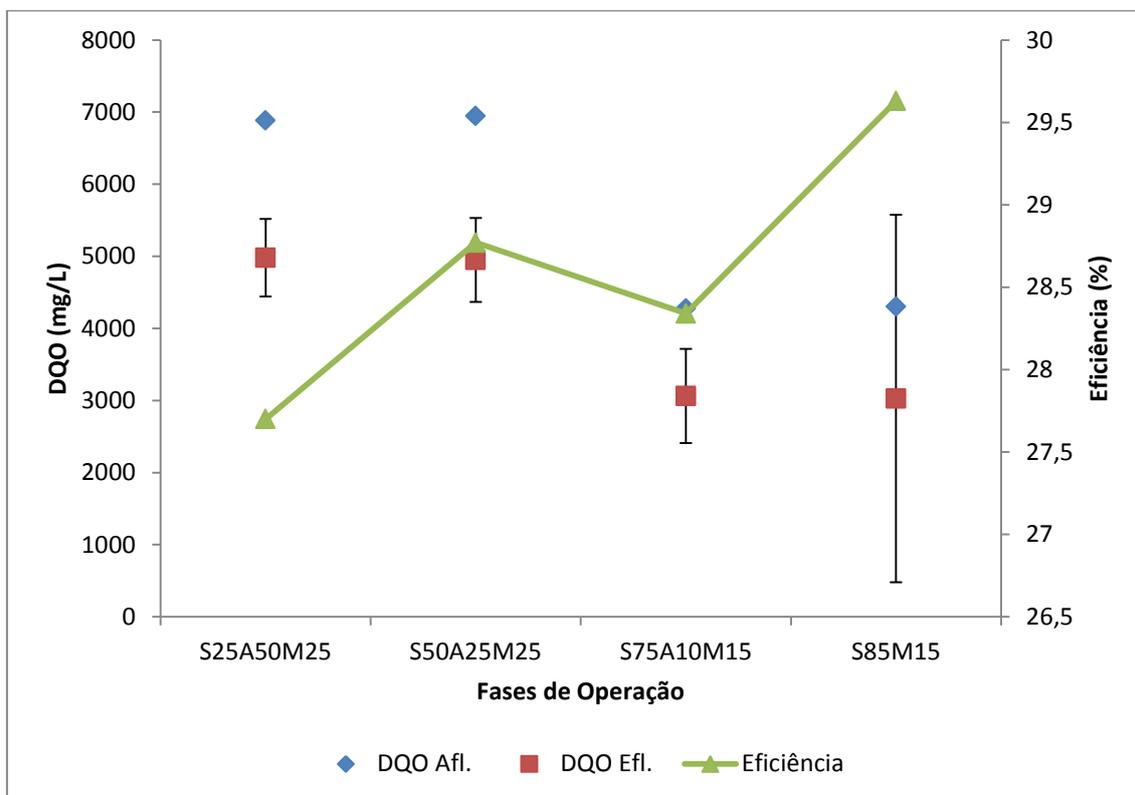
Fonte: Autor (2014).

A DQO afluente média incluindo todas as fases foi de aproximadamente 5602,51 mg·L⁻¹ e a DQO média efluente foi de 2276,04 mg·L⁻¹ com uma eficiência de conversão média de 40,62%. A maior média da eficiência de remoção foi 54,80% na fase com proporção de 75% de suíno, 10% de água e 15% de manipueira.

A maior eficiência média de redução de DQO se deu na fase S50A25M25 com 81,91% e a menor eficiência foi na última fase S85M15 com 3,57%.

A figura 14 apresenta a variação da DQO afluente e efluente e a eficiência de redução no RALF.

Figura 14 - Variação da DQO afluente e efluente e a eficiência de conversão em função das fases.



Fonte: Autor (2014).

A DQO está diretamente ligada às condições de manejo das agroindústrias onde os resíduos são coletados, ao tipo de alimentação dos animais e ao volume de água incorporado ao dejetos que resulta, os quais são responsáveis pela diluição final do efluente. O controle das características físico-químicas dos resíduos agroindustriais é uma tarefa árdua, mesmo com todo o cuidado com o armazenamento e caracterização.

5.1.4 Ácidos Voláteis

A concentração de ácidos voláteis (AVT) é um parâmetro de extrema importância para a digestão anaeróbia. Os ácidos voláteis devem estar em equilíbrio com a alcalinidade do sistema para cada etapa da metanogênese. A inibição do processo anaeróbio por ácidos voláteis está associada ao pH. Baixos valores de pH estão geralmente associados a altas concentrações de

ácidos voláteis, e conseqüentemente, à falência do processo (PEREIRA et al. 2009). No entanto, para a produção de hidrogênio, deseja-se que ocorra acúmulo de ácidos voláteis no reator.

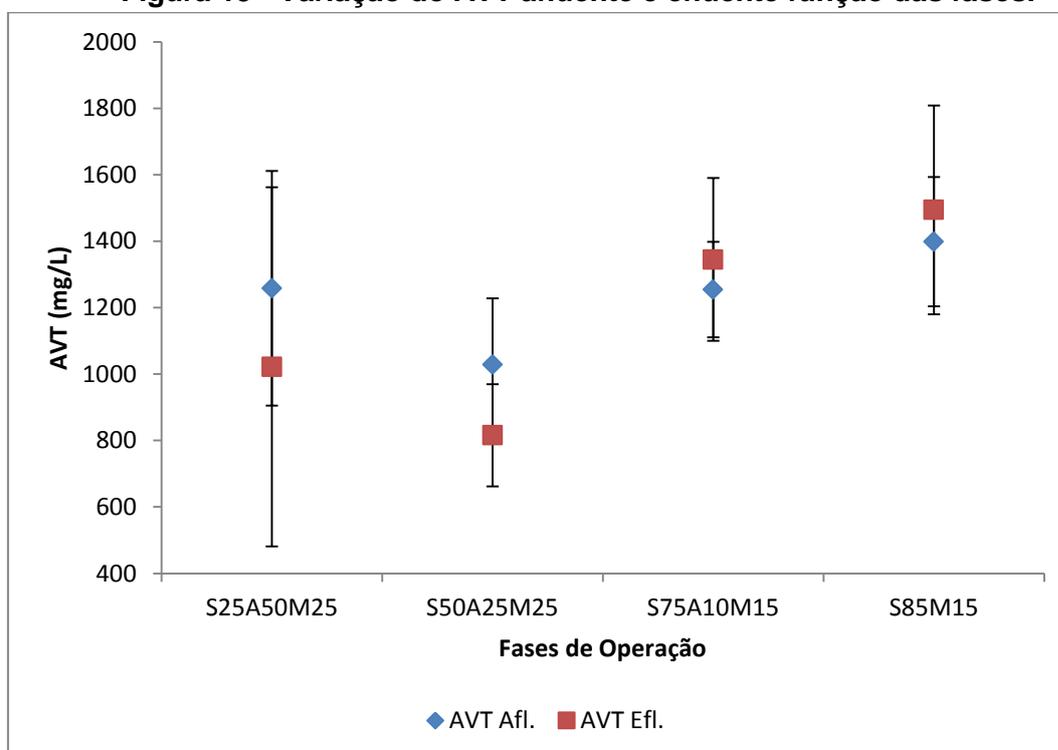
Num processo acidogênico, os ácidos voláteis prevalecem em relação à alcalinidade. As bactérias produtoras de ácidos voláteis apresentam um crescimento ótimo quando o pH gira em torno de 5 a 6. Fato que ocorreu nas duas últimas fases quando o efluente elevou o pH e conseqüentemente saiu com as maiores médias de AVT.

Tabela 11 - AVTs médios afluente e efluente.

Fases	Afluente (mg.L ⁻¹)	Efluente (mg.L ⁻¹)
S25A50M25	1258,28± 353,29	1021,71± 540,17
S50A25M25	1029± 198,81	816 ± 153,81
S75A10M15	1254,3± 143,42	1344,8± 245,11
S85M15	1398,2± 194,64	1494,1± 314,49

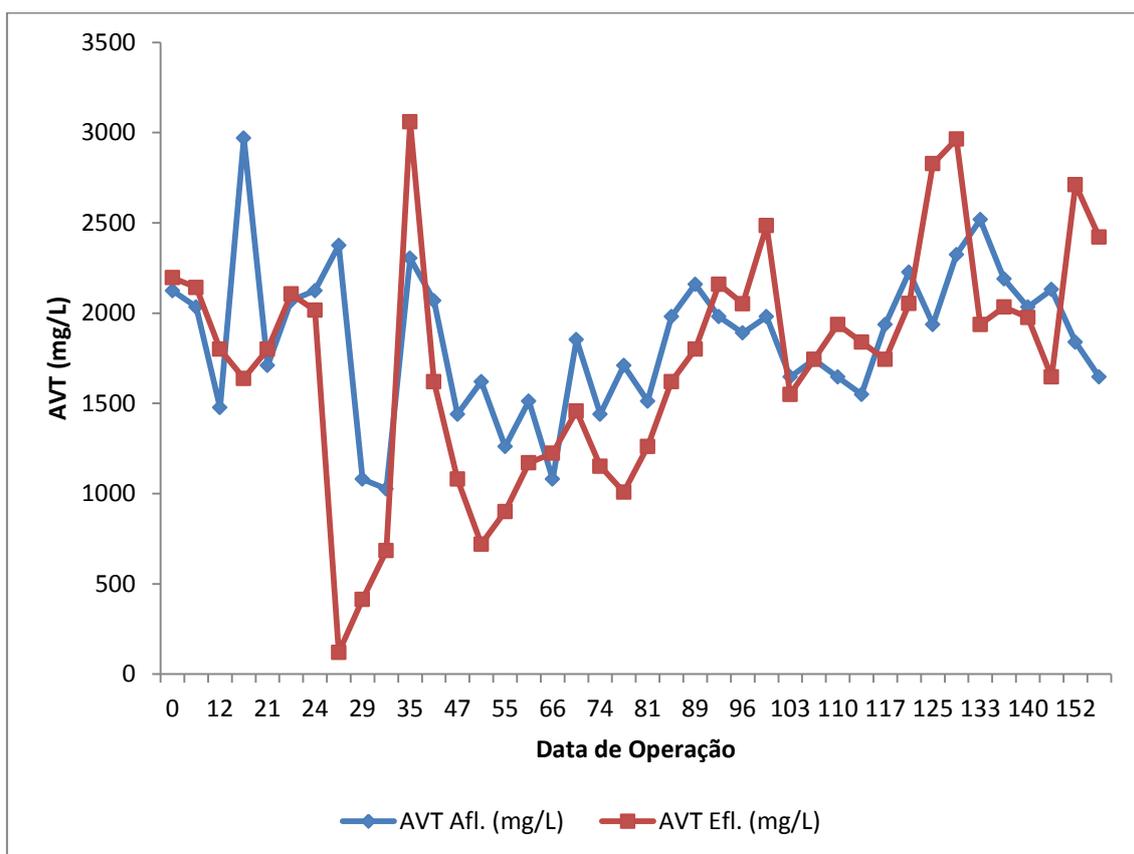
Fonte: Autor (2014).

Figura 15 - Variação do AVT afluente e efluente função das fases.



Fonte: Autor (2014).

Figura 16 - Comportamento temporal (dias) do AVT.



Fonte: Autor (2014).

5.1.5 Alcalinidade Total

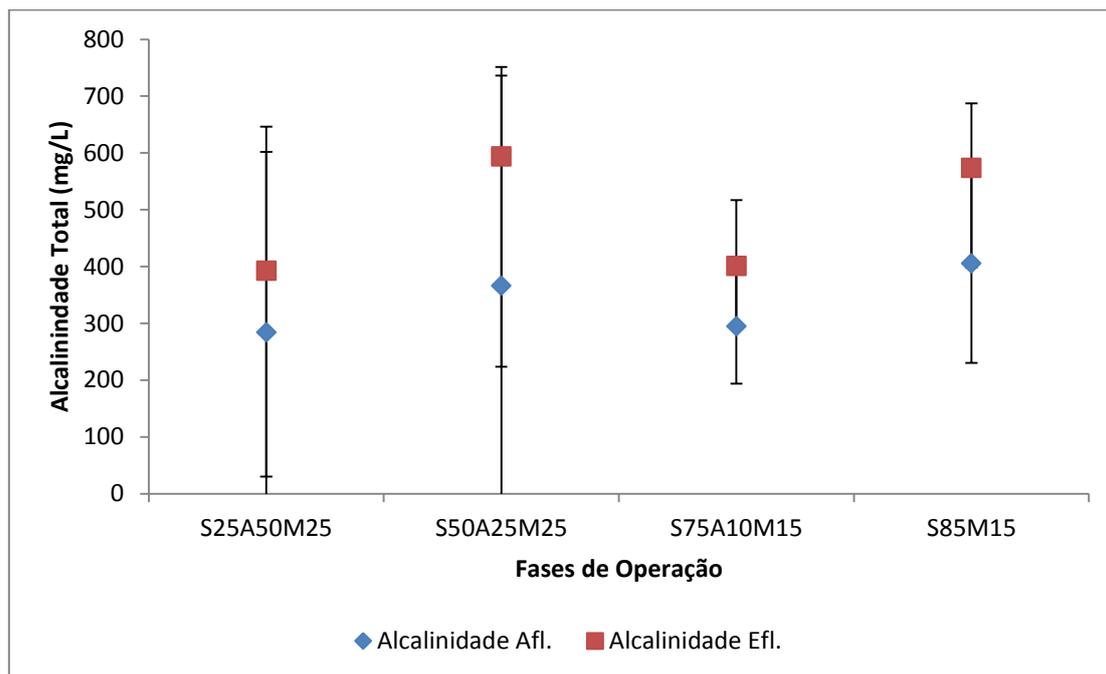
A alcalinidade é inversamente proporcional aos ácidos voláteis neste processo acidogênico e está mostrada na tabela 12 e nas figuras 17 e 18.

Tabela 12 - Alcalinidades Totais médias afluente e efluente.

Fases	Afluente (mg.L ⁻¹)	Efluente (mg.L ⁻¹)
S25A50M25	284,32± 209,48	392,36± 361,80
S50A25M25	366,25± 157,47	593,75 ± 370,24
S75A10M15	294,62± 115,81	401± 101
S85M15	405,43± 113,49	573,74± 175,03

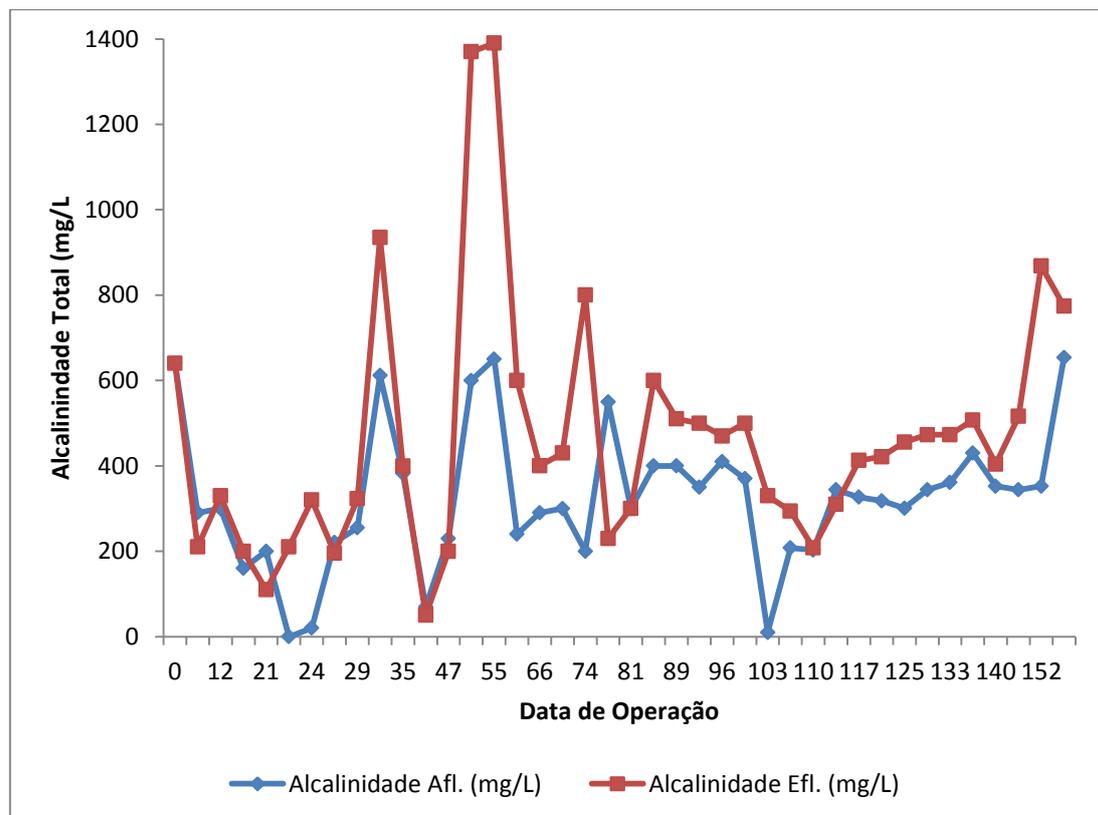
Fonte: Autor (2014).

Figura 17 - Variação da alcalinidade total afluente e efluente função das fases.



Fonte: Autor (2014).

Figura 18 - Comportamento temporal (dias) da alcalinidade.

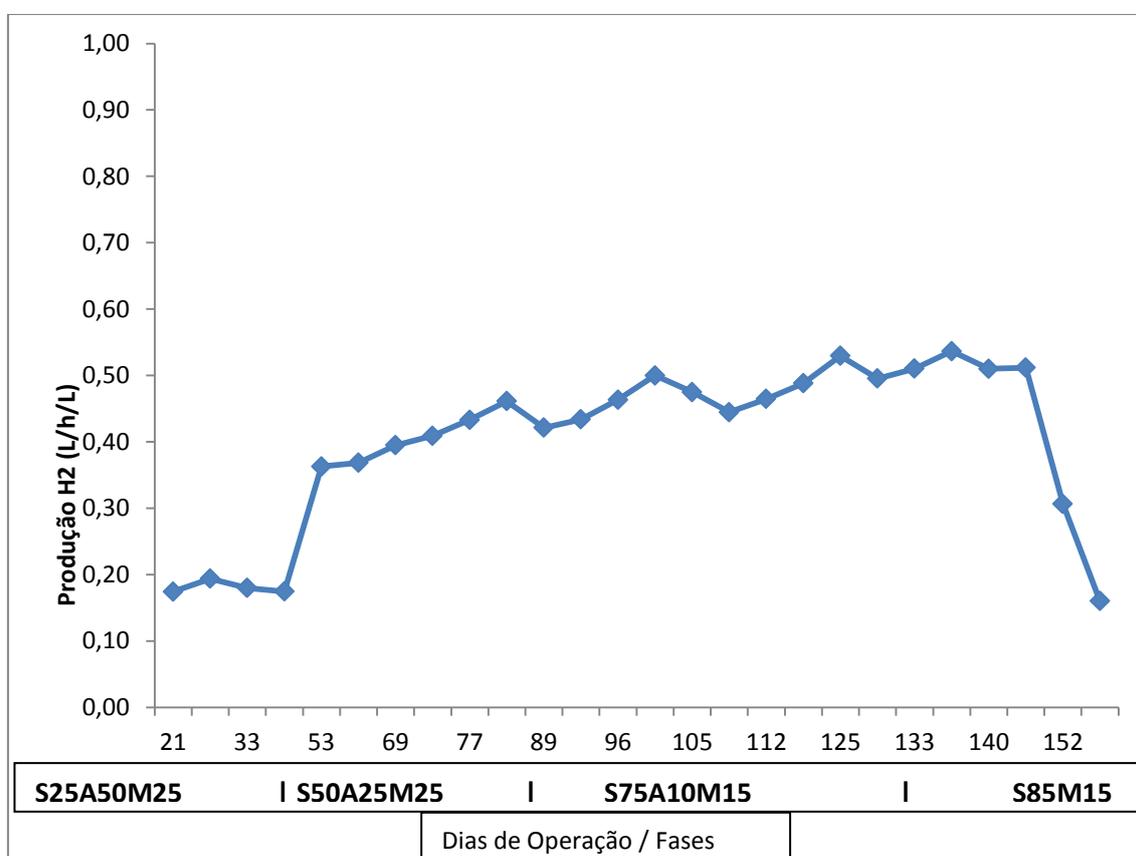


Fonte: Autor (2014).

5.1.6 Produção Volumétrica de Hidrogênio

A produção volumétrica de hidrogênio está detalhada na figura 19. As fases 2 (S50A25M25) e 3 (S75A10M15) foram os momentos onde o maior volume de gás foi produzido atingindo um pico de 0,536 L/h/L na terceira fase e um valor mínimo de 0,17 na primeira fase (S25A50M25).

Figura 19 - Comportamento da Produção Volumétrica de Hidrogênio ao longo das fases.



Fonte: Autor (2014).

No processo da biodigestão anaeróbia ocorrem diferentes rotas fermentativas e conseqüentemente diferentes ácidos orgânicos são produzidos. Para a fase acidogênica, a principal rota é a do ácido acético seguida pela do ácido butírico. Já a rota do ácido propiônico deve ser evitada já que moles de hidrogênio são consumidos na reação (REIS, 2010). Segundo Cardozo (2013),

uma alta produção volumétrica não afirma a possibilidade de ter-se um alto rendimento de hidrogênio, pois a rota fermentativa na qual o processo se desenvolve irá influenciar na produção de ácidos orgânicos favoráveis.

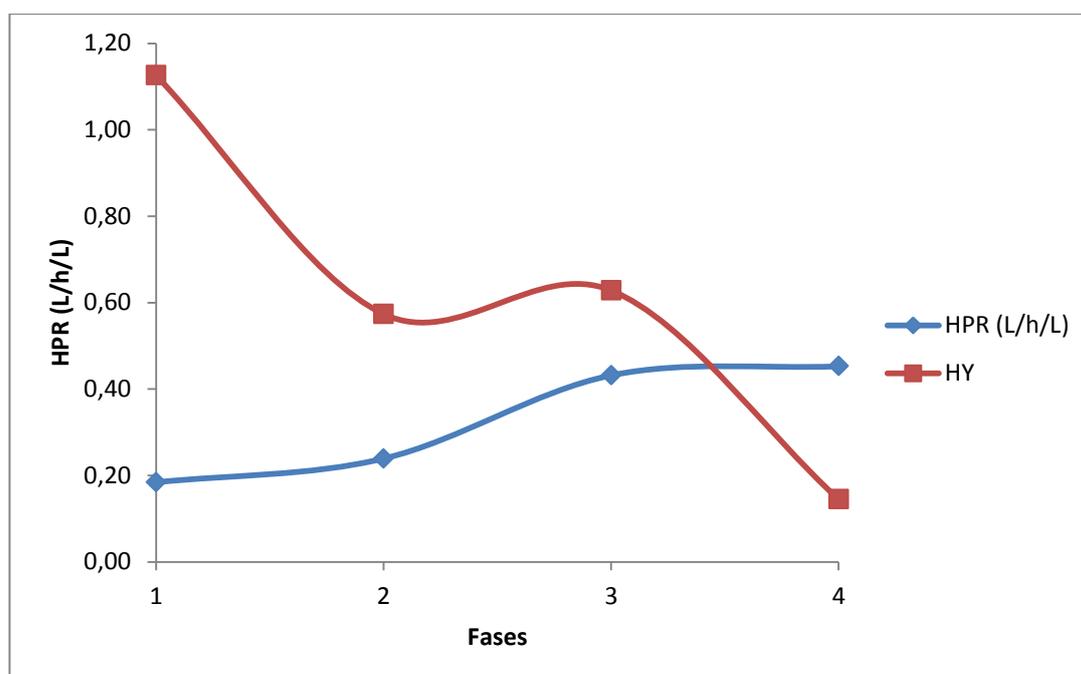
Na tabela 13 e na figura 20 está detalhada a produção volumétrica média (HPR), o rendimento de hidrogênio (HY) ao longo das fases de suplementação e o percentual encontrado do rendimento da produção de hidrogênio, considerando a produção máxima a rota do ácido acético que estabelece a relação 1 mol de glicose : 4 moles de hidrogênio.

Tabela 13 - Produção Volumétrica de Hidrogênio média e rendimento ao longo das fases.

Fase	HPR (L/h/L)	HY	(%) do rendimento
S25A50M25	0,18	1,13	28,14
S50A25M25	0,24	0,57	14,34
S75A10M15	0,43	0,63	15,70
S85M15	0,45	0,14	3,61

Fonte: Autor (2014).

Figura 20 - Comportamento da Produção Volumétrica de Hidrogênio média e rendimento ao longo das fases.



Fonte: Autor (2014).

A produção volumétrica de hidrogênio apresentou um comportamento crescente no momento em que a concentração da manipueira foi diminuída. Ao mesmo tempo o rendimento de produção de hidrogênio foi diminuindo ao longo das fases.

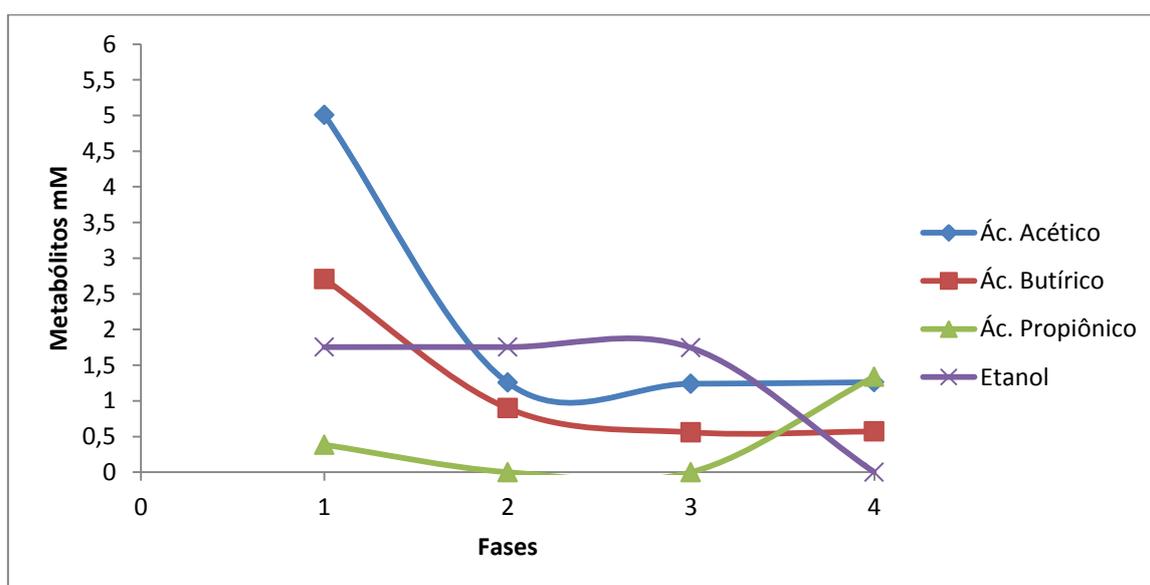
A queda do rendimento de hidrogênio na fase 4 (S85M15) nos evidencia que outras rotas fermentativas são predominantes no biogás. Quanto maior o percentual de suíno e menor o percentual de manipueira, ocorre a diminuição da concentração de carboidratos, o que ocasiona a produção de menos hidrogênio. Provavelmente, outras rotas fermentativas, desfavoráveis à geração de hidrogênio, são produzidas.

Lamaison (2009), utilizando a manipueira como substrato, obteve uma taxa de conversão de 45,5% ($1,82 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol glicose}^{-1}$), em reator anaeróbio de batelada sequencial.

5.1.7 Caracterização dos metabólitos solúveis presentes no RALF

A Figura 21 apresenta o comportamento dos valores dos metabólitos solúveis produzidos durante a operação do RALF.

Figura 21 - Metabólitos produzidos durante a operação do RALF das fases de operação.



Fonte: Autor (2014).

Foi observada a presença dos seguintes metabólitos: ácido acético, ácido butírico, ácido propiônico e etanol. Os ácidos acético e butírico foram os únicos metabólitos observados em todas as fases de operação do reator. As concentrações variaram, em número de mols, 1,26 – 5 para o ácido acético, 0,55 – 2,7 para o ácido butírico, 0 – 1,33 para o ácido propiônico e 0 – 1,75 para o etanol.

Na fase 1 (S25A50M25) houve presença de todas as rotas o que indica que houve produção de hidrogênio assim como também houve consumo. A boa presença dos metabólitos ácido acético e ácido butírico na fase 4 (S85M15) não retrata a situação real de produção de hidrogênio, isto ocorre devido a alta produção de ácido propiônico, rota consumidora de hidrogênio, mostrada na equação (4) a seguir que mostra que existe consumo de 2 mols de hidrogênio para cada mol de glicose.



A melhor produção de hidrogênio é justificado pela maior a relação Ácido Acético / Ácido Butírico na fase 3 (S75A10M15). Este fator é explicado, segundo Reis (2010), quanto maior a relação Ácido Acético / Ácido Butírico, maior será a produção de hidrogênio, tendo em vista que a rota de produção do ácido acético rende quatro moles de hidrogênio ao invés de dois moles gerados pela rota butírica. As razões estão detalhadas na tabela 14.

Tabela 14 - Proporção Ác. Acético / Ác. Butírico em função das fases.

FASE	Ác. Acético / Ác. Butírico (mM)
S25A50M25	1,85
S50A25M25	1,40
S75A10M15	2,23
S85M15	2,21

Fonte: Autor (2014).

A rota metabólica que melhor favorece a formação do gás hidrogênio é a do ácido acético (2). A fase que obteve maior produção deste metabólito foi a fase 1 (S25A50M25) que obteve 5 nM ou 300,50 mg/L.



A presença do etanol em maiores concentrações nas três primeiras fases deste experimento pode indicar a possibilidade de produção de hidrogênio por meio da rota metabólica indicada da reação 6, que produz etanol e hidrogênio simultaneamente.



Nas tabelas 15 e 16 estão detalhados respectivamente o resumo das concentrações dos metabólitos e a porcentagem de cada metabólito produzido durante a operação do RALF em função das fases de operação.

Tabela 15 - Concentração dos metabólitos líquidos produzidos em função das fases.

FASE	Ác. Acético		Ác. Butírico		Ác. Propiônico		Etanol	
	nM	mg/L	nM	mg/L	nM	mg/L	nM	mg/L
S25A50M25	5,00	300,50	2,70	238,29	0,38	28,44	1,75	80,67
S50A25M25	1,25	75,36	0,89	78,89	0	0	1,75	80,69
S75A10M15	1,23	74,39	0,55	49,19	0	0	1,74	80,23
S85M15	1,26	75,71	0,57	50,22	1,33	99,02	0	0

Fonte: Autor (2014).

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 16 - Concentração dos metabólitos líquidos produzidos em função das fases.

FASE	Ác. Acético (%)	Ác. Butírico (%)	Ác. Propiônico (%)	Etanol (%)
S25A50M25	50,82	27,48	3,90	17,80
S50A25M25	32,15	22,95	0,00	44,90
S75A10M15	35,00	15,78	0,00	49,23
S85M15	39,80	18,00	42,20	0,00

Fonte: Autor (2014).

Li et al (2010) encontrou como menor produção metabólica de ácido acético (88,8 mg/L) num pH de 5,0 e a maior produção (598,6 mg/L) foi observada no pH de 5,9. Foi utilizada a fermentação para a produção biológica de hidrogênio utilizando efluente da suinocultura suplementado com glicose. Também foram encontrados o ácido butírico, propiônico e o etanol, mas a sua distribuição foi altamente dependente do pH.

Os resultados encontrados dos metabólitos solúveis nos mostra que, neste estudo, as concentrações dos ácidos individualizados foram influenciadas pela variação da quantidade de resíduo suplementado ao longo das fases. 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 (AMORIM, 2012).

Hernández & Rodríguez (2013) encontraram concentrações de hidrogênio entre 23,6 e 26,9% em TDHs de 12 e 24 h respectivamente, e utilizaram dejetos de suínos como substrato para a produção de hidrogênio.

Trevisan & Monteggia (2009) utilizaram em dois estágios a digestão anaeróbia para a produção de biogás a partir do efluente da suinocultura, obteve concentrações de hidrogênio variando de 7 a 9% no gás produzido no reator acidogênico, nos períodos de aumento da carga orgânica.

5.1.8 Balanço de Carbono

A Tabela 20 apresenta o balanço de carbono de cada metabólito e a DQO total a DQO efluente medida e a diferença entre a DQO teórica total e a efluente medida.

Tabela 17 -Média das DQOs teóricas dos metabólitos, DQO da biomassa e DQO efluente medida.

Fase	DQO _t Ac. Acético (mg/L)	DQO _t Ac. Butírico (mg/L)	DQO _t Ac. Propiônico (mg/L)	DQO _t Etanol (mg/L)	DQO _t Glicose (mg/L)	DQO _t Total (mg/L)	DQO _t Ef. (mg/L)	DQO _t Total - DQO _t Ef. (mg/L)
S25A50M25	320,33	433,22	43,03	168,35	3671,97	4636,9	4978,5	341,62
S50A25M25	80,34	143,43	0	168,39	4229,09	4621,2	4947,9	326,68
S75A10M15	79,3	89,42	0	167,43	1959,96	2296,1	3064,6	768,57
S85M15	80,70	91,30	149,82	0	1075,11	1396,9	3026,5	1629,5

Fonte: Autor (2014).

Os valores encontrados na diferença das DQOs teórica total e efluente medida foram altos principalmente nas fases 3 (S75A10M15) e 4 (S85M15). Possivelmente algum metabólito que existia nas soluções medidas não foi quantificado. Na fase 4 o ácido propiônico prevaleceu indicando que a diminuição da concentração de carboidratos da solução pouco favorece a produção de hidrogênio uma vez que, o metabólito consome hidrogênio em sua rota.

Nas fases 1 (S25A50M25) e 2 (S50A25M25) foram as rotas favoráveis a produção de hidrogênio. Houve boa produção de ácido acético e ácido butírico e o ácido propiônico teve pouca presença. Fato que mais uma vez liga à concentração de carboidratos a produção de hidrogênio fazendo-as diretamente proporcional.

5.2 Comportamento do Reator Anaeróbio de Leito Fixo - Metano

5.2.1 DQO

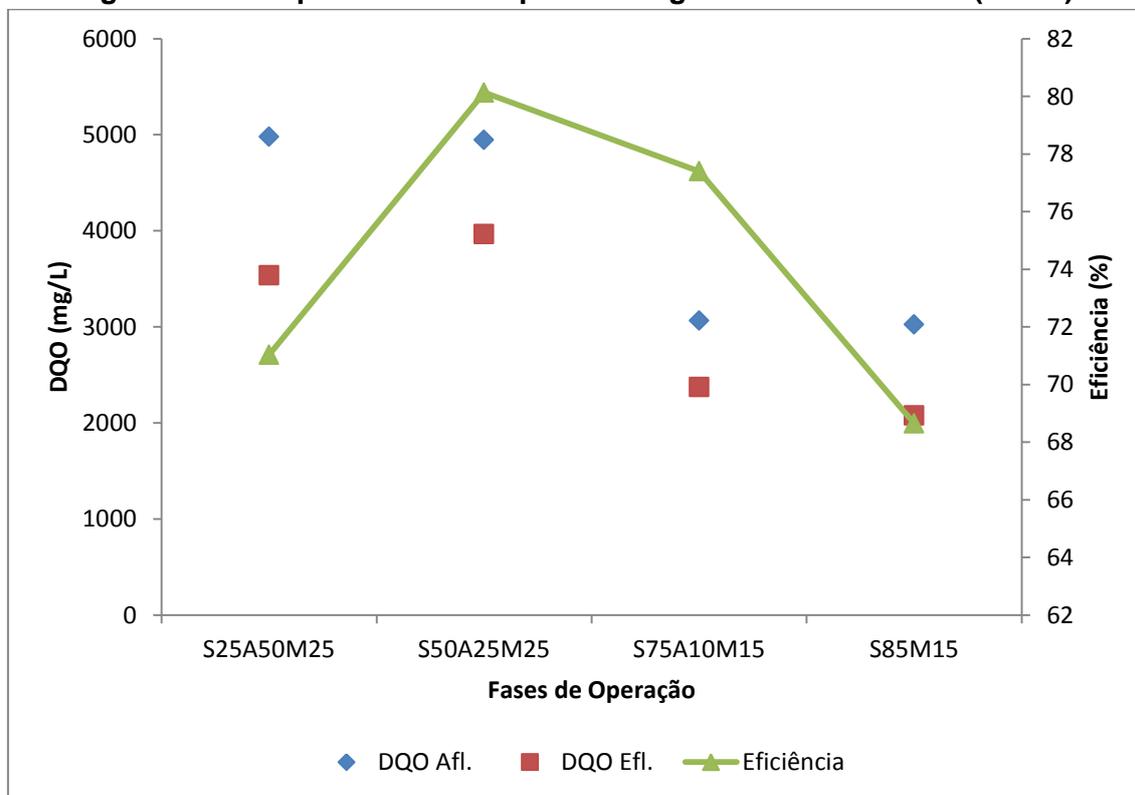
O reator anaeróbio de leito fixo apresentou um elevado percentual médio de remoção de DQO (63,15%). A remoção máxima foi atingida na segunda fase (S50A25M25) com eficiência média de 80,13%. Tratamento de efluente bom e preciso, levando maior rendimento que o reator anterior (RALF). Ver tabela 18 e figura 24.

Tabela 18 - DQOs média afluente e efluente; Eficiência de conversão.

Fases	Afluente (mg.L ⁻¹)	Efluente (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%)
S25A50M25	4978,55	3536,26	71,03
S50A25M25	4947,95	3964,79	80,13
S75A10M15	3064,69	2372,07	77,40
S85M15	3026,55	2077,72	68,65

Fonte: Autor (2014).

Figura 22 - Comportamento temporal ao longo das fases de DQO (RFixo).



Fonte: Autor (2014).

Os resultados obtidos mostraram que os valores da DQO afluente e efluente não obtiveram variações bruscas, porém, foram apresentados altos índices de eficiência de remoção. Neste caso, a alta eficiência pode ser explicada pelo efluente proveniente do RALF possuir matéria orgânica resistente do primeiro tratamento, aliado com o reator atingir rapidamente a estabilidade operacional mantendo altos percentuais de remoção.

Buitron et al 2014 teve uma remoção de matéria orgânica, com eficiência de DQO em torno de 56%, 65% e 67% para as concentrações iniciais de 400, 1085 e 1636 mg DQO / L, respectivamente. A Remoção máxima de DQO foi observada quando o reator UASB foi operado em um TDH de 24 horas.

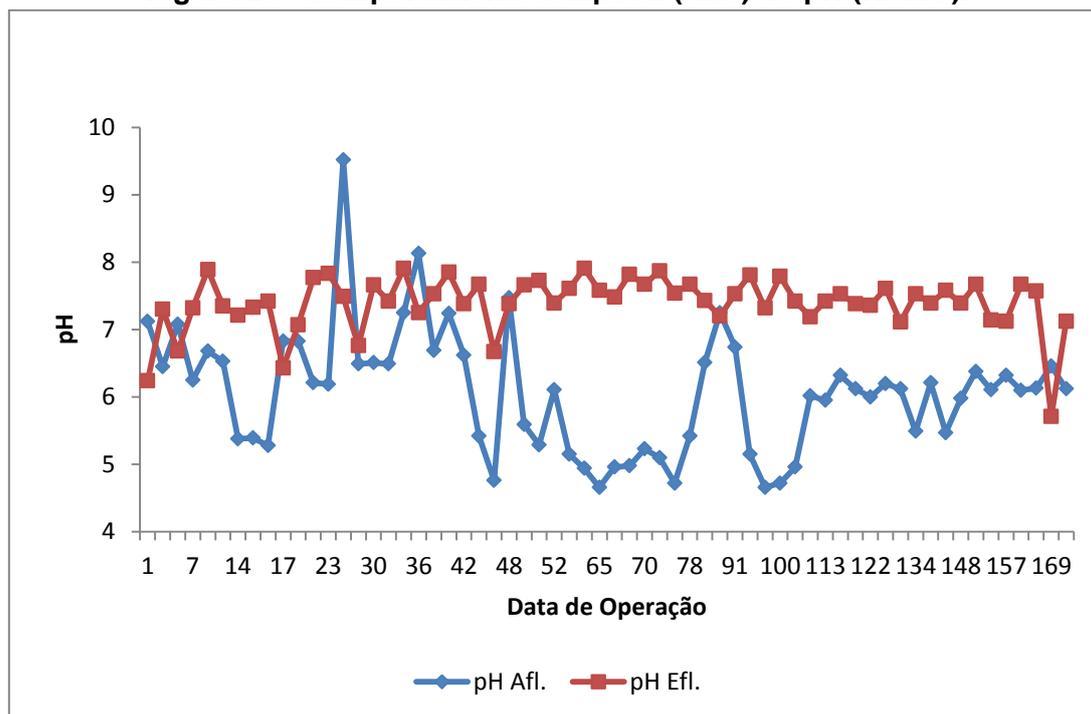
5.2.2 pH

As arqueas metanogênicas, principais responsáveis pela degradação do material orgânico contido nos despejos, são mais sensíveis aos fatores ambientais e apresentam crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,8 e 7,4 (LUIZ, 2007).

Para a produção do metano, os valores de pH encontrados nas análises foram, em sua grande maioria, satisfatórios com a faixa acima de 6 sendo prevalecida.

Na figura 23 está mostrado o comportamento do pH em escala temporal.

Figura 23 - Comportamento temporal (dias) do pH (RFIXO).



Fonte: Autor (2014).

O pH dos reatores anaeróbios deve permanecer próximos da neutralidade para que as bactérias produtoras de ácidos não se manifestem no meio. Os valores de pH do Rfixo (4,66 – 8,13 para o afluente e 5,71 – 7,91 para o efluente) permaneceram em sua maioria de acordo com a literatura (LUIZ, 2007).

5.2.3 Alcalinidade Total

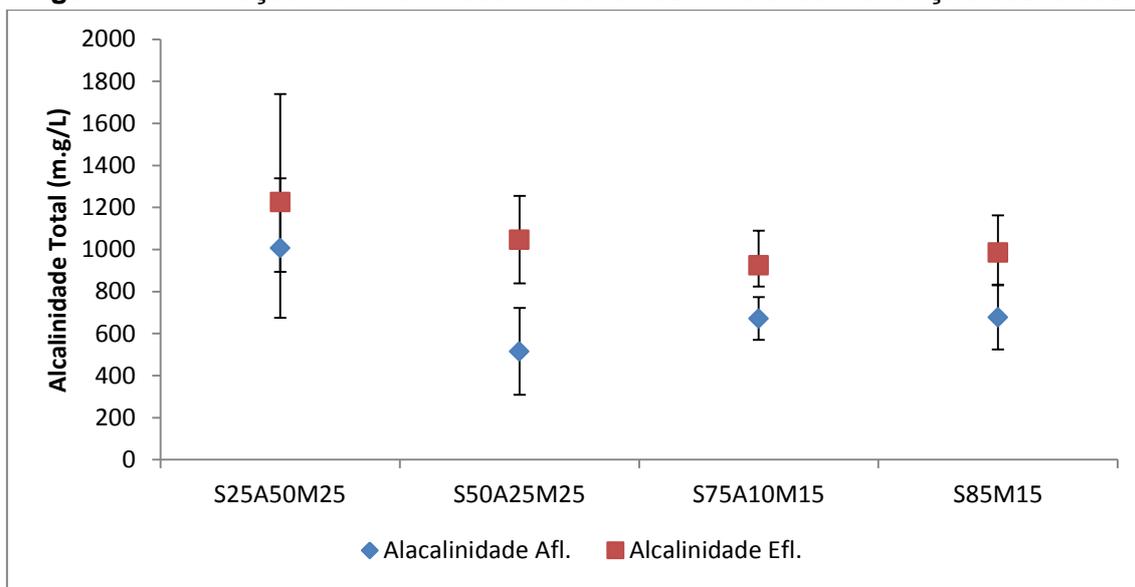
No reator anaeróbio de leito fixo acontece exatamente o inverso do RALF, todas operações anaeróbias com alcalinidade foi maior no efluente que no afluente. Com o pH mais alto e chegando até ser acima da neutralidade, a alcalinidade prevalece sobre os ácidos voláteis.

Nas últimas fases, devido o pH apresentar discrepância do afluente com o efluente, mostrou que o efeito tampão da casca de sururu (material suporte do Rfixo) foi satisfatório o que impediu o manifesto de bactérias acidogênicas. Ver tabela 19 e figuras 26 e 27.

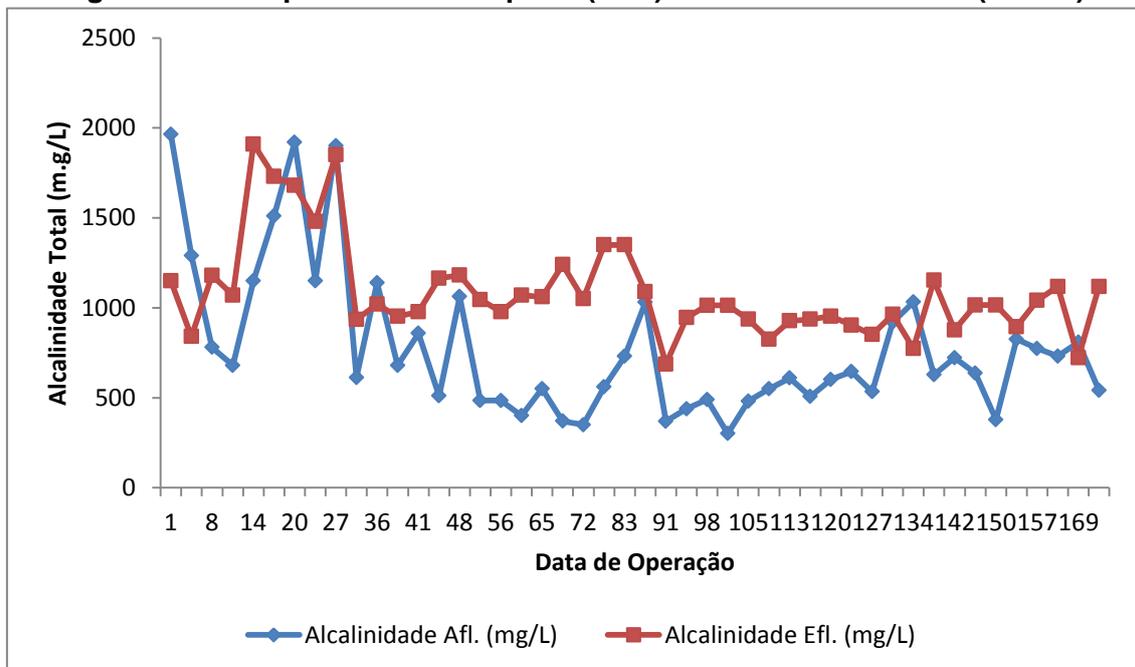
Tabela 19 - Alcalinidades Totais médias afluente e efluente.

Fases	Afluente (mg.L ⁻¹)	Efluente (mg.L ⁻¹)
S25A50M25	1006,63± 514,08	1224,92± 331,58
S50A25M25	515,32± 209,23	1045,48± 206,52
S75A10M15	671,34± 163,72	925,28± 101,60
S85M15	676,53± 178,38	984,7± 152,65

Fonte: Autor (2014).

Figura 24 - Variação da Alcalinidade Total afluente e efluente função das fases.

Fonte: Autor (2014).

Figura 25 - Comportamento temporal (dias) da Alcalinidade Total (RFXO).

Fonte: Autor (2014).

5.2.4 Ácidos Voláteis

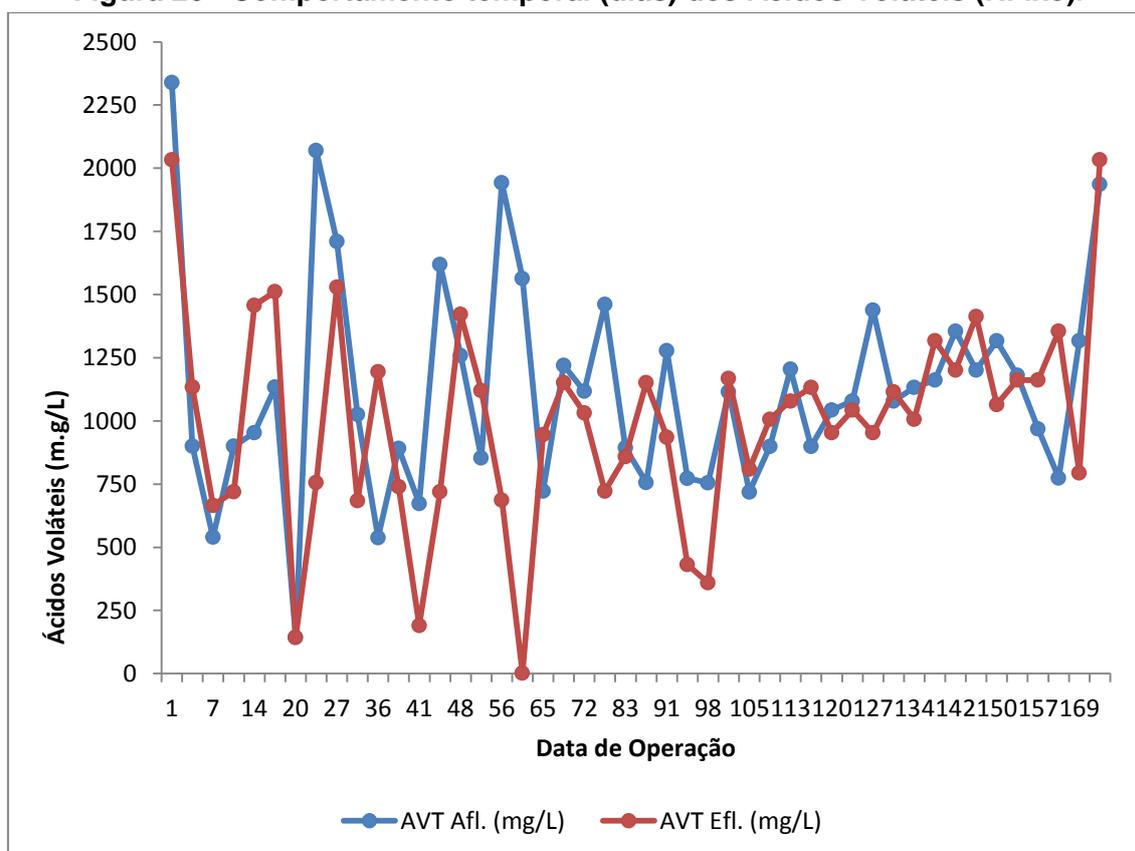
Os ácidos voláteis são diminuídos em relação a alcalinidade na fase metanogênica da digestão anaeróbia. Fato que pode ser provado na tabela 16 e na figura 26:

Tabela 20: AVTs médios afluente e efluente.

Fases	Afluente (mg.L ⁻¹)	Efluente (mg.L ⁻¹)
S25A50M25	766,9± 383,96	625,6± 341,09
S50A25M25	672,7± 175,75	574,8±193,25
S75A10M15	757,2± 110,93	740,7± 98,86
S85M15	832,8± 265,08	841,4± 279,97

Fonte: Autor (2014).

Figura 26 - Comportamento temporal (dias) dos Ácidos Voláteis (RFixo).



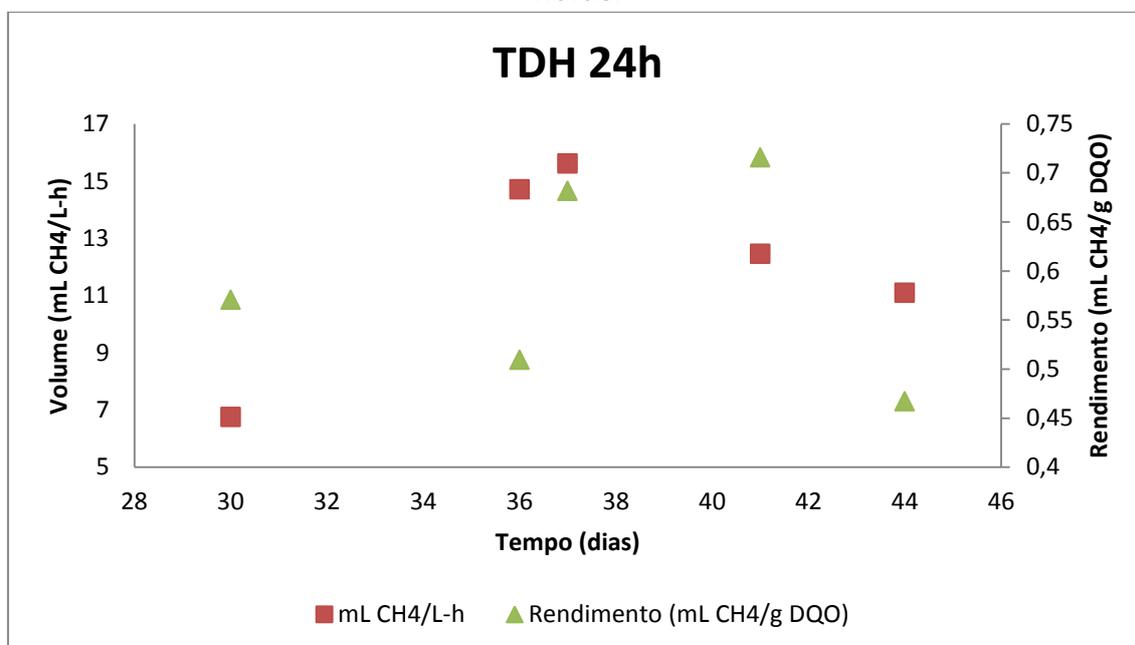
Fonte: Autor (2014).

5.2.5 Produção volumétrica de metano

Para a produção de Metano foi utilizado o efluente recolhido do RALF utilizado na fermentação de hidrogênio. O efluente recolhido do RALF foi alimentado em um segundo reator de leito fixo. Esta escolha é justificada pela existência de DQO solúvel que varia $3026,55 \text{ mg.L}^{-1}$ a $4978,55 \text{ mg.L}^{-1}$, com eficiências de remoção que não chegam a 30%, fazendo com que o restante da matéria orgânica possa ser digerida no processo de digestão anaeróbica para gerar metano e diminuir ainda mais a concentração de DQO nos resíduos em tratamento.

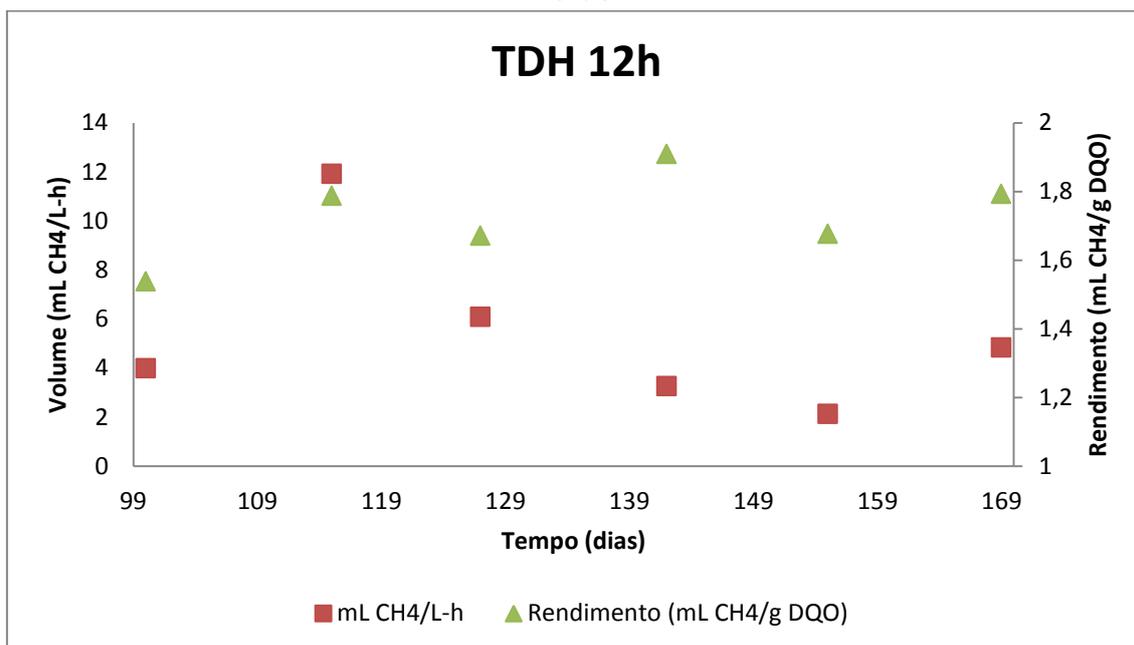
As maiores produções de metano foram obtidas no TDH de 24 horas com valores na ordem de $12,11 \pm 3,49 \text{ mL CH}_4 / \text{L.h}$. A redução do TDH para 12 horas resultou em uma menor produção de metano, $5,37 \pm 3,48 \text{ mL CH}_4 / \text{L.h}$, e uma otimização no rendimento. O desempenho da produção do reator metanogênico em função do tempo de detenção hidráulica é mostrado nos itens a seguir.

Figura 27 - Volume de metano produzido, rendimento obtido num TDH de 24 horas.



Fonte: Autor (2014).

Figura 28 - Volume de metano produzido, rendimento obtido num TDH de 12 horas.



Fonte: Autor (2014).

A quantidade de metano no biogás variou significativamente. Os maiores volumes encontrados foram da fase 2 (S50A25M25), com TDH de 24 horas, fase que o afluente do Rfixo encontrou maior carga de matéria orgânica disponível.

Buitron et al 2014 encontrou a produção máxima de metano ($11,7 \pm 0,7$ ml CH₄ / l.h) e um máximo rendimento ($7,2 \pm 0,4$ mL CH₄/g DQO) no TDH de 24 horas em reatores UASB alimentados com resíduos da fermentação de tequila. No entanto, resultados semelhantes foram obtidos com TRH 18 h, valores na ordem de $12,2 \pm 1,2$ ml CH₄ / l.h.

Colin et al 2007 produziu em um reator UASB alimentado com manipueira com carga orgânica de 11,8 g DQO / L.d, um volume de biogás de 3,7 L / L.d com 69-81% em conteúdo de metano. O TDH aplicado foi de 9,5 horas.

6. CONCLUSÃO

Após a divulgação dos resultados obtidos na realização de todas as condições operacionais aplicadas nesta pesquisa, a conclusão do trabalho que foi possível detectar a produção de hidrogênio e metano a partir de efluentes da suinocultura suplementado com manipueira utilizando consórcio de reatores anaeróbios. Outras conclusões também foram tiradas e estão listadas abaixo:

Na produção de hidrogênio, quando se diminui o volume de manipueira na suplementação, a produção não foi satisfatória, fator que é explicado devido à diminuição da concentração do carboidrato das soluções.

O experimento no RALF teve que ser interrompido na penúltima fase (S85A0M15), nem chegando à última fase desejada (S100), devido a diminuição significativa da concentração de carboidratos na solução, o que comprometeria outros fatores (alcalinidade, pH) e colocariam em risco a manutenção do reator.

A produção máxima de hidrogênio ocorreu na fase 1 (S25A50M25) indicada pelo melhor rendimento de produção de hidrogênio e pela pouca presença da rota do ácido propiônico, fator que atrapalharia o processo.

Os rendimentos encontrados nas Fases 1 (S25A50M25), 2 (S50A25M25), 3 (S75A10M15) e 4 (S85A0M15) foram respectivamente 1,13 (28,14%), 0,57 (14,34%), 0,63 (15,70%) e 0,14 (3,61%). Quanto maior o percentual de suíno e menor o percentual de manipueira, ocorre a diminuição da concentração de carboidratos, o que ocasiona a produção de menos hidrogênio. Provavelmente, outras rotas fermentativas, desfavoráveis à geração de hidrogênio e favoráveis a produção de metano, são produzidas principalmente na fase 4 (S85M15) onde houve maior diferença entre a DQO teórica total e a DQO do efluente medida.

Os metabólitos solúveis detectados e quantificados durante a operação do RALF foram: ácido acético, ácido butírico, ácido propiônico e etanol. Em

todas as fases apareceram ácido acético e butírico, o ácido propiônico teve destaque na última fase, fato que diminuiu a produção de hidrogênio uma vez que eram consumidos.

A produção volumétrica de hidrogênio apresentou um comportamento crescente no RALF no momento em que a concentração da manipueira foi diminuída. Fato que pode ser atribuído às bactérias se manifestarem após a fase acidogênica explicado pela diminuição da produção de hidrogênio.

Os parâmetros químicos analisados no Reator Anaeróbio de Leito Fixo apresentaram condições dentro da literatura disponível para que a fase metanogênica da digestão anaeróbia fosse aproximada. O pH permaneceu próximo da neutralidade tornando o meio próximo de se tornar alcalino. A remoção da DQO atingiu eficiências em torno de 80% devido à presença de matéria orgânica resistente ao primeiro tratamento e a estabilidade operacional. O TDH de 24 horas foi o que obteve as maiores produções de metano com valores na ordem de $12,11 \pm 3,49$ ml CH₄ / l.h. Quando o TDH foi reduzido para 12 horas foi obtida uma menor produção de metano, $5,37 \pm 3,48$ ml CH₄ / l.h, e uma otimização no rendimento.

Casca de sururu estabiliza o pH, mantendo próximo da neutralidade no RFixo . Com isso, é mostrada a eficiência no efeito tampão, o que evita manifestação das bactérias acidogênicas.

Diante do que foi exposto, sugestões para futuros trabalhos são propostas, tais como:

- Estudar a digestão anaeróbia em novos consórcios de resíduos agroindústrias (que possuam um valor agregado) para produção de biocombustíveis;
- Avaliar a configuração de outros reatores, individuais ou em consórcio, para a produção de hidrogênio e metano a partir de efluente da suinocultura;
- Avaliar a busca do TDH ótimo em busca de maximizar a produção de hidrogênio;

- Realizar o acompanhamento microbiológico do processo em cada fase verificando os microrganismos específicos na produção biológica de hidrogênio e metano.

REFERÊNCIAS

- ABIPECS. **Em 15 anos, Brasil se tornou o 4º maior produtor e exportador mundial de carne suína.** <<http://www.abipecs.org.br/news/710/134/Em-15-anos-Brasil-se-tornou-o-4-maior-produtor-e-exportador-mundial-de-carne-suina.html>>. Acesso em: 10 de fevereiro, 2014.
- ABREU, E. F. de. **Estudo da diversidade microbiana metanogênica em reatores UASB tratando esgoto sanitário.** 2007. 93 f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- 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.
- AMORIM, E. L. C. **Anotações de aula da disciplina Tratamento de águas residuárias e produção de bioenergia do Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas.** 2013.
- AMORIM, E. L. C. **Efeito da concentração de glicose e da alcalinidade na produção de hidrogênio em reator anaeróbico de leite fluidificado. 2009.** 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- AMORIM, N. C. S. **Produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbico de leite fluidificado.** 2012. 106 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.
- ANGONESE, A. R. et al. Eficiência Energética de Sistema de Produção de Suínos com Tratamento dos Resíduos em Biodigestor. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Campina Grande, v. 10, n. 3, dez. 2006.**
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2013.** - Brasília – DF, 2013.
- BATISTA, L. M. B. **Produção biológica de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbico de leite fluidificado: Efeito da adição de esgoto sanitário para redução da carga orgânica.** 2013. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.

BEUX, S. **Avaliação do tratamento efluentes de abatedouro em digestores anaeróbios de duas fases**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2005.

BOE, K. **Online monitoring and control of the biogas process**. PHD Thesis. Institute of Environment and Resources, Technical University of Denmark. 2006.

BUITRÓN, G. et al. Hydrogen and methane production via a two-stage processes (H₂-SBR + CH₄-UASB) using tequila vinasses. **International Journal of Hydrogen Energy**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.139>, 2014.

CAPPELLETTI, B. M. et al. Fermentative production of hydrogen from cassava processing wastewater by *Clostridium acetobutylicum*. **Renewable Energy**. V. 36, p. 3367-3372, 2011.

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

CEREDA, M. P. et al. **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo. Fundação Cargill. 320 p., 2001.

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.

CHYNOWETH, D. P. **Environmental impact of biomethanogenesis**. **Envir Monitoring and Assessment**. V.42, p.3-18, 1996.

COELHO, S. T. et al. Geração de energia elétrica a partir de biogás proveniente do tratamento de esgoto utilizando um grupo gerador de 18 KW. V CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANEJAMENTO ENERGÉTICO. **Anais...** Brasília, 2006.

COMASTRI FILHO, J. A. **Biogás: independência energética do Pantanal Mato-Grossense**. Corumbá: Embrapa, 1981.

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. 28, p. 13-21. 1956.

LAMAISON, F.C. **Aplicação da água residuária do processamento da mandioca como substrato para a produção de hidrogênio por processo**

fermentativo. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

LI, Y. et al. The Effect of pH on Continuous Biohydrogen Production from Swine Wastewater Supplemented with Glucose. **Appl Biochem Biotechnol**. 162:1286–1296, 2010.

LUIZ, F. A. R. **Desempenho de reatores anaeróbios de leito fixo no tratamento de águas residuárias da lavagem e descascamento / despolpa dos frutos do cafeeiro**. 2007. 132f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

GUIVANT, J. S.; MIRANDA, C. R. (Orgs). **Desafios para o desenvolvimento sustentável da suinocultura: uma abordagem multidisciplinar**. Chapecó: Argos. 2004, 332 p.

MAINTINGUER, S.I. et al. Fermentative Hydrogen Production by Microbial Consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4309 - 4317, 2008.

MANISH, S; BANERJEE, R. Comparison of biohydrogen production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.279-286, 2008.

OLIVEIRA, M. A.; REIS, E. M.; NOZAKI, J. Biological Treatment of Wastewater from the Cassava Meal Industry. **Environmental Research Section**. v. 85, p. 177-183, 2001.

OLIVEIRA NETTO, A. P. (2007). **Reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo, com recirculação da fase líquida, aplicado ao tratamento de esgoto sanitário**. São Carlos, Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M.; MONTERAMI, F. Efeitos do pH, acidez, e alcalinidade na microbiota de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando efluente da suinocultura. **Revista Ambiental & Águas**, v. 4, n.3, p. 157-168, 2009.

RAJESHWARI, K. V. et al. State - of – the – art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 135-156, 2000.

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

SCHRAA, G. & JEWELL, W. J. (1984). **High rate conversions of soluble organics with the thermophilic anaerobic attached expanded bed.** J. Wat. Poll. Contr. Fed., 56,226-32.

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.

SINOTTI, A. P. S. **Avaliação do Volume de Dejetos e da Carga de Poluentes Produzidos por Suíno nas Diferentes Fases do Ciclo Criatório.** 2005. 100 f. Dissertação (Mestrado em Agroecossistemas) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

TREVISAN, V.; MONTEGGIA, L. O. **Produção de biogás a partir de efluente da suinocultura utilizando digestão anaeróbia em dois estágios.** I Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais Geração de Energia a partir de Resíduos Animais. Florianópolis, 2009.

VOTTO, A. G. **Zoneamento da Poluição Hídrica Causada Por Dejetos Suínos no Extremo Oeste de Santa Catarina.** 1999. 201 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1999.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Hydrogen Cyanide and Cyanides Human Health Aspects.** Geneva, 2004. 73p. Disponível em <<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad61.pdf>>. Acesso em: 10 de fevereiro, 2014.

YOUNG, J. C. Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters. **Water Science and Technology** , v. 24, p. 133-155, 1991.

YOUNG, J. C.; YANG, B. S. Design considerations for full-scale anaerobic filters. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 61, p. 1576, 1989.

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