

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ANDRÉ JESUS MARQUES DA SILVA

**REATORES DE BIOFILME UTILIZADOS NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES E NA GERAÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

SÃO CARLOS – SP
2023

ANDRÉ JESUS MARQUES DA SILVA

**REATORES DE BIOFILME UTILIZADOS NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES POR MEIO DA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Trabalho de Graduação apresentado como requisito parcial à obtenção do Título de Graduação, Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Bentes Freire

SÃO CARLOS – SP
2023

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 13 de março de 2023 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Fábio Bentes Freire

Convidado: Me. Guilherme Henrique Pinto

Professor da Disciplina: Prof. Dr. Paulo Waldir Tardioli

AGRADECIMENTOS

À minha família, principalmente aos meus pais Antonio e Maria Cecília, que não mediram esforços para que eu pudesse ter chegado até aqui.

Aos meus amigos que conquistei durante esse percurso, onde fiz amizades sólidas para a vida.

Agradeço à Anna, Ayrton e Dani, que estiveram comigo desde meus primeiros sonhos de cursar uma faculdade.

Agradeço à Nairana, Gláucia e Kelly por estarem sempre comigo, caminhando lado a lado.

Ao DEQ/UFSCar por ter me proporcionado a melhor experiência de vida. Em especial, ao Fábio Bentes Freire que me ajudou a finalizar meu trajeto na graduação com maestria.

À minha madrinha Richele, que foi minha inspiração para chegar onde cheguei.

Por fim, agradecer todo meu esforço e dedicação para chegar até esse momento.

RESUMO

SILVA, André Jesus Marques. **Reatores de biofilme utilizados no tratamento de efluentes por meio da produção de hidrogênio**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso [Graduação em Engenharia Química] Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2023.

O aumento de resíduos domésticos e industriais tem acompanhado o rápido crescimento da população e do desenvolvimento industrial desde o início do século XX. Sabe-se que a destinação correta dos resíduos urbanos é um dos maiores desafios da humanidade no século XXI, sendo que a cada década, o problema torna-se mais e mais complexo. Ao realizar o descarte incorreto, tanto de resíduos líquidos como de resíduos sólidos, ocorre a degradação e contaminação do meio ambiente, gerando, assim, sérios riscos à saúde pública e ao bem-estar da população. Além disso, pode-se pensar em agregar valor a esses resíduos, transformando-os em energia, gerando empregos, contribuindo para economia e fortalecendo o desenvolvimento sustentável do setor produtivo. Se a ênfase for dada aos resíduos líquidos, ou efluentes industriais, revela-se, de imediato, que eles são uma das principais fontes de entrada direta e contínua de poluentes nos ecossistemas aquáticos. Um possível processo de tratamento desses efluentes é por meio de biorreatores projetados especificamente para suportar um ambiente biologicamente ativo, ou seja, onde bactérias e protozoários (a chamada biomassa) podem crescer e consumir algumas (ou todas) substâncias contaminantes. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo apresentar, por meio de uma revisão bibliográfica, as contribuições mais recentes e relevantes sobre o tratamento de efluentes e produção de H_2 em reatores de biofilme. Foram revisadas as formas de tratamento de efluentes (físico, químico, biológico) e, em especial, os reatores que utilizam o processo de digestão anaeróbia. A pesquisa bibliográfica indicou que há uma grande diversidade de trabalhos que utilizam os mais variados substratos para o tratamento, mostrando claramente ser essa uma área ainda em desenvolvimento tecnológico. De modo geral, os reatores anaeróbios são altamente efetivos no tratamento do efluente, produzindo ao mesmo tempo uma grande quantidade de H_2 , numa média, segundo estudos, de cerca de 80%.

Palavras chaves: Redução de Hidrogênio. Demanda Química de Oxigênio. Reator de Biofilme. Digestão anaeróbia. Efluentes.

ABSTRACT

The increase in domestic and industrial waste has accompanied the rapid growth of population and industrial development since the beginning of the 20th century. Speaking of the century, the correct disposal of urban waste is one of the greatest challenges for humanity in the 21st century, and with each decade the problem becomes more and more complex. The incorrect disposal of both liquid and solid waste causes environmental degradation and contamination, thus generating serious risks to public health and the well-being of the population. In addition, one can think of adding value to this waste, transforming it into energy, generating jobs, contributing to the economy, and strengthening the sustainable development of the productive sector. If the emphasis is given to liquid waste, or industrial effluents, it is immediately revealed that they are one of the main sources of direct and continuous entry of pollutants in aquatic ecosystems. One possible treatment process for these effluents is through bioreactors specifically designed to support a biologically active environment, i.e. where bacteria and protozoa (the biomass) can grow and consume some (or all) contaminating substances. In this context, the present work aimed to present, through a literature review, the most recent and relevant contributions on wastewater treatment and H₂ production in biofilm reactors. The forms of wastewater treatment (physical, chemical, biological) were reviewed and, in particular, the reactors that use the anaerobic digestion process. The bibliographical research indicated that there is a great diversity of works that use the most varied substrates for the treatment, clearly showing that this is an area still under technological development. In general, anaerobic reactors are highly effective in effluent treatment, producing at the same time a large amount of H₂, in an average, according to studies, of about 80%.

Key words: Hydrogen reduction. Chemical Oxygen Demand. Biofilm reactor. Anaerobic digestion. Wastewater.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Taxa de incidência de internações por doenças de vinculação hídrica: (A) por 10 mil habitantes e (B) dados gerais/por 10 mil habitantes.....	11
Figura 2 – Tratamento físico por meio de grades.....	18
Figura 3 – Tratamento químico na Estação de Tratamento de Água e Esgoto de São Carlos....	19
Figura 4 – Sistema de aeração em tratamento biológico aeróbio por meio de aeração (fases: A – enchimento; B – sedimentação; C – descarte).....	20
Figura 5 – Rota metabólica da Digestão Anaeróbica.....	22
Figura 6 – Fases da degradação anaeróbia dos resíduos sólidos.....	24
Figura 7 – Desenho esquemático de RALF.....	35
Figura 8 – Desenho esquemático de UASB.....	36
Figura 9 – Desenho esquemático de AnMBBR.....	39
Figura 10– Representação de uma configuração de rede neural para digestão anaeróbia.....	44
Figura 11– Fluxo do procedimento de pesquisa bibliográfica.....	48
Figura 12– Fluxograma da realização da classificação da referência bibliográfica.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quadro comparativo entre os tratamentos de efluentes.....	25
Tabela 2 – Desenho estrutural para a construção da rede neural.....	42
Tabela 3 – Aplicabilidade do controle neural para diversos tratamentos.....	45
Tabela 4 – Trabalhos apresentando resultados da produção de H ₂ pela digestão anaeróbia utilizando-se reatores de biofilme.....	53
Tabela 5 – Trabalhos apresentando resultados na redução de DQO e outros componentes por meio da digestão anaeróbia utilizando reatores de biofilme.....	58

LISTA DE SIGLAS

1,3-PD	–	1,3-propanodiol
4-NP	–	4-Nonilfenol
AFBR	–	reator anaeróbio de leito fluidizado
AFBR-A	–	reator anaeróbio acidogênico de leito fluidizado
AFBR-M	–	reator anaeróbio metanogênico de leito fluidizado
AnSTBR	–	reator anaeróbio de leito estruturado
APBR	–	reator anaeróbio de leito fixo
CH ₄	–	metano
CO ₂	–	gás carbônico
COD	–	Demanda química de oxigênio
DQO	–	Demanda química de oxigênio
EGSB	–	leito de lodo granular expandido
H ₂	–	hidrogênio
H ₂ S	–	sulfeto de hidrogênio
HPr	–	ácido propiônico
N ₂	–	nitrogênio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 CONTEXTO AMBIENTAL.....	13
2.2 LEGISLAÇÃO.....	14
2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES.....	17
2.3.1 Tratamento físico	17
2.3.2 Tratamento químico	18
2.3.3 Tratamento biológico	19
2.3.3.1 Tratamento aeróbio.....	19
2.3.3.2 Tratamento anaeróbio.....	21
2.4 PRINCIPAIS FATORES QUE INFLUENCIAM O TRATAMENTO ANAERÓBIO... 26	26
2.4.1 Temperatura e pH	26
2.4.2 Tempo de retenção hidráulica	28
2.4.3 Taxa de carregamento orgânico (TCO)	30
2.4.4 Substrato	32
2.5 PRODUÇÃO DE METANO A PARTIR DE REATORES ANAERÓBIOS.....	32
2.6 REATORES.....	34
2.6.1 Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado	34
2.6.2 <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>	36
2.6.3 <i>Anaerobic Packed-Bed Reactor</i>	37
2.6.4 <i>Anaerobic Membrane Bio-Reactor</i>	38
2.6.5 Biorreatores Anaeróbios de Membrana Fluidizada	39
2.6.6 Reator Anaeróbio de Leito Fixo Estruturado	39
2.7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1 PRODUÇÃO DE H ₂	51
4.2 REDUÇÃO DE DQO E OUTROS COMPOSTOS.....	56
5 CONCLUSÕES	62
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	64

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
--	-----------

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas relacionados ao meio ambiente tornaram-se cada vez mais frequentes e críticos devido à ação antrópica desmedida relacionada tanto ao crescimento populacional quanto ao aumento da atividade industrial. Tais problemas estão relacionados com a emissão de gases de efeito estufa – por meio de desmatamentos, uso de combustível fóssil para geração de energia, aumento na quantidade de rebanhos que produzem metano (CH₄), entre outros – os quais aumentam a temperatura do planeta (BERNOUX *et al.*, 2001; BERCHIELLI, MESSANA, CANESIN, 2012; BRASIL, 2019), a produção de grande quantidade e variedade de lixo (sólidos e hospitalares, FERREIRA, 1995; eletrônico/tecnológico, KRAFT *et al.*, 2015, entre outros), e em especial, a contaminação do solo e da água por meio de efluentes (KUNZ *et al.*, 2002).

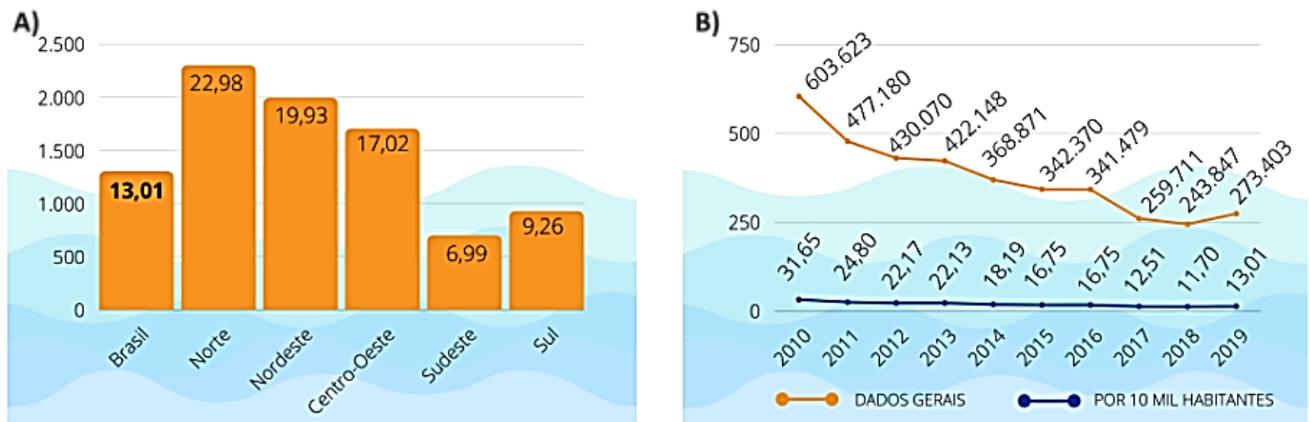
Há um consenso que a poluição das águas naturais é um dos grandes problemas da sociedade moderna e sua contaminação ocorre por meio dos efluentes, principalmente de fontes domésticas e industriais. Hoje em dia, infelizmente, uma grande parcela dessa quantidade de resíduos é eliminada, sem tratamento, em corpos d'água, o que polui fontes de água doce potável em muitas partes do mundo (AYDIN *et al.*, 2021). No Brasil, estima-se que a produção de lodo formado por meio de resíduos possa chegar a cerca de 200 mil toneladas por ano; aliás, considerando que apenas 43% da população possui seu esgoto coletado e devidamente tratado, certamente a geração de lodo supera as 400 mil toneladas de lodo por ano (SOARES, 2004; ATLAS ESGOTOS, 2022).

Especificamente no estado de São Paulo, a Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo (SABESP) estima que a produção diária das cinco maiores Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) seja maior que 500 toneladas/dia de lodo (base seca); somado a isto, a companhia estimou, desde 2010, que a demanda do uso da água é superior à capacidade hídrica dos mananciais do estado. Tal situação é crítica e demonstra que o tratamento é essencial tanto para reuso, o que diminuiria o gasto da água dos mananciais, quanto para o correto descarte desta água tratada no ambiente, o que evitaria a poluição fluvial e, conseqüentemente, preservaria todo ambiente circunvizinho (FURTADO, 1997).

Ressalta-se que o tratamento da água, seja para seu reuso ou correto descarte, concomitantemente com sua preservação ultrapassa o âmbito do meio ambiente circunvizinho e

chega até a população humana e sua sobrevivência. Mais do que isto, o tratamento da água tem uma relação direta de causa e efeito com a taxa de mortalidade infantil que, segundo a UNICEF (1989), é “a proporção de crianças que morrem antes de completar um ano de vida, sendo considerado um indicador sensível das condições de vida e saúde de uma população” (Figura 1). Sabe-se que no Brasil quase 35 milhões de pessoas vivem sem o devido tratamento da água, cerca de 100 milhões não possuem acesso à coleta de esgoto e apenas 49% da população possuem esgotos tratados de acordo com o Sistema Nacional de Informações (SNIS) em 2019. Apesar do Novo Marco Legal do Saneamento, instituído pela Lei n.º 14.026, de 15 de julho de 2020, com investimentos acima de R\$ 13 bilhões, ainda não foi possível atingir as metas estabelecidas (VASCO, 2022). Desta forma, é preciso uma atenção especial não apenas à preservação da água em si, mas também ao tratamento de todos os tipos de água.

Figura 1 – Taxa de incidência de internações por doenças de vinculação hídrica: (A) por 10 mil habitantes e (B) dados gerais/por 10 mil habitantes.



Fonte: adaptado de <https://www.gov.br/mdr/pt-br/assuntos/saneamento/snis>. Acesso em 22 de jan. 2023.

O tratamento de efluentes, seja orgânicos/residenciais ou industriais, é um dos pontos críticos para preservação da água tanto a curto como a longo prazo. Dentro deste tema, cuja revisão é justamente a proposta deste trabalho, pode-se destacar que uma das formas mais adequadas de tratar e processar os efluentes, e que possui uma relação custo-benefício adequada, é o tratamento por meio de processos biológicos (MARCHI, 2013). Entre diversas outras vantagens, o tratamento biológico de águas residuais possui a capacidade de produzir o gás hidrogênio, H_2 , especificamente por meio da digestão anaeróbia, sendo essa via encontrada em vários estudos (SHI *et al.*, 2010; MOHAN *et al.*, 2011; INTANOO *et al.*, 2014AB; XI *et al.*, 2014;

ROSA *et al.*, 2016; INTANOO *et al.*, 2016; AYDIN *et al.*, 2021). Sendo assim, o principal objetivo do presente trabalho foi fazer uma revisão das contribuições disponíveis sobre tratamento de efluentes e a produção de H₂ por meio de processos biológicos, dentro de uma abrangência essencialmente técnica, e avaliar comparativamente o uso dos reatores de biofilme para esse fim.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTEXTO AMBIENTAL

Por muito tempo, o cuidado com o meio ambiente não recebeu a devida atenção por conta de políticas econômicas voltadas muito exclusivamente aos benefícios do desenvolvimento industrial e urbano. Atualmente, mesmo com o avanço das políticas públicas de desenvolvimento sustentável e da conscientização ambiental, muitos problemas nessa área ainda persistem. Há, entretanto, um maior senso comum de que o desenvolvimento e a preservação ambiental devem caminhar lado a lado (DAMIANOVIC, 1997).

Na história das políticas ambientais no Brasil, houve três momentos importantes de destaque: a) o primeiro período, de 1930 a 1971, caracterizado pela construção de uma base de regulação para o uso dos recursos naturais; b) o segundo período, de 1972 a 1987, quando a ação intervencionista do Estado chegou ao ápice; c) o terceiro período, de 1988 aos dias atuais, que se caracteriza pelos processos de democratização e descentralização decisórias, e pela rápida disseminação dos conceitos de desenvolvimento sustentável (CUNHA & COELHO, 2003, p. 248; BARROS *et al.*, 2012).

Embora muitos países desenvolvam leis rígidas que estabelecem padrões de emissão de poluentes extremamente restritivos, diversos setores produtivos (químico, florestal, mineração, biotecnologia, energia nuclear, armamentos e principalmente pesqueiro) demonstram claramente a necessidade de maior responsabilidade da atividade corporativa de uma economia globalizada, da fiscalização e de monitoramento (CUNHA & COELHO, 2003).

Sabe-se que, pela Constituição de 1988 (BRASIL, 1988), o poder público tornou-se mandatário do bem-estar de toda a população do país, não devendo haver, em detrimento a qualidade dos serviços prestados, conflito de interesse com o setor privado. Nesse cenário legislativo, quando o poder público de um país resiste às recomendações de órgãos internacionais, ou ao cumprimento de algum regulamento internacional de fiscalização e controle, o governo acaba gerando uma desconfiança de que há uma má influência, ou até mesmo interferência, do setor corporativo privado. Um ótimo exemplo foi quando os Estados Unidos da América (EUA) não assinaram o protocolo de Kyoto, acordo internacional para a redução da emissão de gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa (como o gás carbônico – CO₂) por

países desenvolvidos e para o desenvolvimento de tecnologias voltadas a produção de energia limpa (VIOLA, 2002).

Além disso, o problema em questão não se resolve com uma abordagem elementar em que a política pública apenas pratica a fiscalização das empresas e seus produtos e aplica altas multas para “incentivá-las” a práticas mais sustentáveis. Para um melhor resultado, deve-se incluir a comunidade nas políticas públicas, pois ela possui papel importante no estudo, desenvolvimento e apresentação de alternativas que minimizem os impactos ao meio ambiente, sejam causados pelos gases de efeito estufa ou por qualquer outra forma de poluição ambiental. Ao considerar o Brasil um país em desenvolvimento, é importante reiterar que a inclusão da comunidade científica é de suma importância para o tratamento de diversos poluentes (FREIRE *et al.*, 2000).

Entre os diversos assuntos pesquisados pela comunidade científica sobre a poluição, estão os efluentes industriais e, em especial, os compostos organoclorados. Dentro dos compostos organoclorados, existem os clorofenóis que são poluentes preocupantes e muito estudados principalmente pela sua elevada toxicidade e baixo poder de degradação no meio ambiente. Os clorofenóis são utilizados em diversos produtos como herbicidas, fungicidas, biocidas em geral, além de serem utilizados em atividades como a preservação de madeira; também, tais compostos surgem como subprodutos de atividades como o branqueamento do papel, incineração de resíduos municipais e na cloração para tratamento de águas para disposição da população (FREIRE *et al.*, 2000).

A degradação dos compostos organoclorados podem ocorrer em condições ambientais naturais (fotólise, hidrólise, oxidação, redução e biodegradação - BIROLI, 2013), porém estas são muito lentas; ao contrário, quando submetidos a tecnologias de tratamento para degradação sua degradação é muito mais rápida apesar dos custos são elevados. No entanto, o interesse em seu tratamento e degradação tem aumentado muito tanto para diminuir os efeitos de sua poluição quanto para manutenção de um ambiente sustentável. Estudos demonstram que há grande dificuldade na degradação de compostos clorados por processos utilizando o gás oxigênio, aeróbicos; por outro lado, uma ótima alternativa é a sua degradação por processos anaeróbios, utilizando-se reatores de anaeróbios horizontais de leito fixo (DAMIANOVIC, 1997).

2.2 LEGISLAÇÃO

O interesse pela preservação do meio ambiente e assuntos correlatos ocorreu após a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano (Declaração de Estocolmo), que ocorreu de 5 a 16 de junho de 1972 na Suécia (DOTTO & CUNHA, 2010). Os conceitos abordados nesta conferência contemplaram a necessidade de orientação da sociedade quanto à proteção do meio ambiente e, principalmente, no que se referia à poluição originada pelas emissões das atividades industriais (MAGLIO, 2000). Essa conferência enfatizou a necessidade de projetar e programar estratégias para o meio ambiente, no intuito de promover o desenvolvimento social e econômico de forma ambientalmente justa, por meio do emprego de técnicas adequadas de produção. Foram estabelecidos 26 princípios a serem seguidos, dentre os quais, a preocupação com a exaustão dos recursos naturais pelo crescente consumismo, o qual deve ser realizado de forma sustentável compatibilizando a produção com qualidade de vida para as gerações atuais e futuras. Em decorrência dos resultados e avanços obtidos a partir da Conferência de Estocolmo, foram realizadas outras conferências com objetivos similares, visando discutir o desenvolvimento sustentável e as temáticas correlacionadas (PASSOS, 2009)

Sobre a gestão ambiental no Brasil, tem-se sua principal referência na Política Nacional de Meio Ambiente - PNMA (Lei n.º 9.638, de 31 de agosto de 1981) que, por sua vez, é fundamentada nos incisos VI e VII dos art. 23 e 225 da Constituição Federal (ROSSI, 2009). Segundo o art. 3 da Lei n.º 9.638/81, o meio ambiente é considerado como o conjunto de condições, leis, influências e interações de ordem física, química e biológica, que permite, abriga e rege a vida nas diferentes formas. Nesse sentido, observa-se que a amplitude legislativa ambiental abrange o universo animal, vegetal e mineral. Com relação à degradação da qualidade ambiental, a mesma lei entende como sendo a alteração adversa das características do meio ambiente (BRASIL, 1981). Vale lembrar que, de acordo com a Resolução CONAMA n.º 01/86, degradação ambiental está diretamente relacionada com um impacto ambiental negativo e, dentre outros, a degradação da qualidade ambiental ocasionada pela atividade humana (CONAMA, 1986).

Em 2020 foi criada a Lei n.º 14.026, de 15 de julho de 2020, que é uma atualização do marco legal do saneamento básico no Brasil e, com isto, tem como objetivo a alteração de diversas leis e melhoramento de seus regulamentos. Resumidamente, de acordo com seu preâmbulo, a Lei n.º 14.026/2020 altera:

“a Lei nº 9.984, de 17 de julho de 2000, para atribuir à Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) competência para editar normas de referência sobre o serviço de saneamento, a Lei nº 10.768, de 19 de novembro de 2003, para alterar o nome e as atribuições do cargo de Especialista em Recursos Hídricos, a Lei nº 11.107, de 6 de abril de 2005, para vedar a prestação por contrato de programa dos serviços públicos de que trata o art. 175 da Constituição Federal, a Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007, para aprimorar as condições estruturais do saneamento básico no País, a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, para tratar dos prazos para a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, a Lei nº 13.089, de 12 de janeiro de 2015 (Estatuto da Metrópole), para estender seu âmbito de aplicação às microrregiões, e a Lei nº 13.529, de 4 de dezembro de 2017, para autorizar a União a participar de fundo com a finalidade exclusiva de financiar serviços técnicos especializados” (BRASIL, 2020)

Entre outras atualizações importantes, temos o art. 11-B da Lei n.º 11.445/2007 que veio para aprimorar as condições estruturais do saneamento básico no País e que versa:

“Art. 11-B. Os contratos de prestação dos serviços públicos de saneamento básico deverão definir metas de universalização que garantam o atendimento de 99% (noventa e nove por cento) da população com água potável e de 90% (noventa por cento) da população com coleta e tratamento de esgotos até 31 de dezembro de 2033, assim como metas quantitativas de não intermitência do abastecimento, de redução de perdas e de melhoria dos processos de tratamento.”

Tal atualização do artigo é importantíssima para preservação da saúde e qualidade de vida de toda a população fronteiriça, bem como da fauna e flora próximo do sistema fluvial de captação ou de retorno/esgoto.

Sobre o segundo caso, isto é, o retorno da água para o sistema fluvial, sabe-se que seu tratamento adequado é essencial para evitar um esgoto a céu aberto que traz diversos vetores de doenças e parasitas. Logo, quando a cobertura desses serviços chega aos 90% em uma cidade ou região, pode-se afirmar que ali haverá saúde e segurança no dia a dia da população local. No entanto, isto deve ser expandido para todo o Brasil para preservação de todo povo brasileiro e este é um benefício legítimo do Marco do Saneamento. A partir do ponto de vista de uma cidade inteligente, a falta de saneamento básico é um dos fatores que mais demonstra atraso, seja nas políticas públicas e/ou no desenvolvimento de uma cidade. Desta forma, é de supra importância ter o básico para conseguir avançar em outras áreas.

No entanto, atualmente, muitos municípios brasileiros ainda não são assistidos com os serviços de saneamento básico. Desta forma, o esgoto é descartado indevidamente tanto nos rios como nas praias/oceano, causando poluição fluvial e marítima, respectivamente. Por meio da coleta ideal e correto tratamento do esgoto será possível que grande parte da água descartada possa ser reutilizada para fins diversos, apesar de fins que não o consumo, mas que gerará uma

economia para o estabelecimento, além da diminuição da poluição que proporcionará uma vida mais saudável para a fauna e flora circunvizinha (CORDEIRO, 2009).

Além do incentivo para projetos com relação ao saneamento, o novo marco regulatório prevê o término dos lixões a céu aberto ao longo de todo o Brasil. Assim como o esgoto, o lixo descartado incorretamente atrai diversos parasitas além de poluir os lençóis freáticos brasileiros. A nova legislação prevê que as cidades que tiverem traçado planos municipais de resíduos, seja hospitalar, residenciais, industriais, etc., terão até 2024 para acabar com os lixões a céu aberto. A Política Nacional de Resíduos Sólidos de 2010 já havia destacado tal obrigação, porém o Marco Legal de Saneamento veio para incentivar e garantir o desenvolvimento desta política pública que é de direito à população brasileira (SCALABRIN *et al.*, 2014) e impacta, mesmo que indiretamente, o mananciais e lençóis freáticos brasileiros.

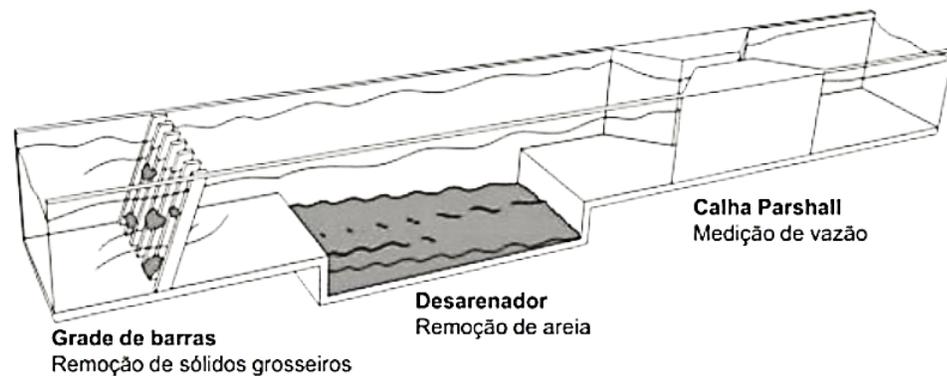
2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES

Efluentes industriais e domésticos a serem descartados devem passar por processos de tratamento a fim de evitarem prejuízo ao meio ambiente e à saúde da fauna e da população. Cada tipo de efluente possui um método de tratamento adequado e tais métodos podem ser descritos em três principais grupos: o tratamento físico, químico e o biológico (JERÔNIMO, 2010; ver Tabela 1). Apesar das diferenças apresentadas entre eles, há diversos casos em que os tratamentos podem ser combinados como, por exemplo, realizar o tratamento biológico mesmo em efluentes industriais que já passaram pelos processos físico e químico. Tal procedimento torna-se uma maneira ainda mais segura de garantir o cumprimento da legislação ambiental (PERALTA, 2014).

2.3.1 Tratamento físico

O tratamento físico consiste na remoção de contaminantes sólidos, sólidos em suspensão, areias, óleos e gorduras, entre outros que sejam flutuantes e que sejam capazes de realizar separações físicas. Neste processo são utilizados o gradeamento, peneiramento, caixas separadoras de óleos e gorduras, desarenadores e flotação (BRAILE & CAVALCANTI, 1993; ver Figura 2).

Figura 2 – Tratamento físico por meio de grades



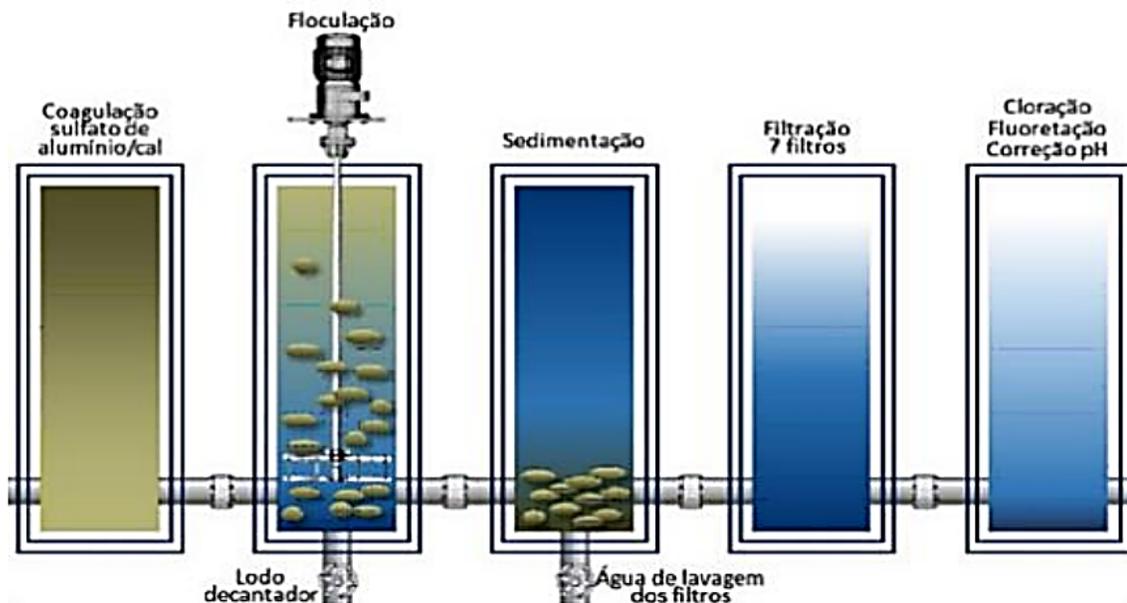
Fonte: Santos (2012)

2.3.2 Tratamento químico

O tratamento químico consiste do uso de produtos específicos em seu processo para remoção dos poluentes pela alteração de sua composição molecular. Com isto, este processo consegue remover material coloidal, cor, turbidez, odor, óleos e metais pesados. Ademais, tal processo é capaz de neutralizar ácidos e álcalis (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Os processos químicos mais comumente empregados são: floculação, precipitação, cloração, oxidação, redução, correção do pH e condicionamento químico do lodo (ver Figura 3). Tais processos podem utilizar os seguintes métodos: **a)** a clarificação química que remove a matéria orgânica coloidal, em especial os coliformes fecais; **b)** a eletrocoagulação que remove a matéria orgânica, em especial os compostos coloidais, corantes e óleos/ gorduras; **c)** a precipitação de fosfatos e outros sais que removem os nutrientes por meio da adição de coagulantes químicos contendo ferro e/ou alumínio; **d)** cloração e oxidação (por meio de ozônio) para desinfecção de microrganismos; **e)** redução do cromo hexavalente; **f)** oxidação de cianetos; **g)** precipitação de metais tóxicos e **h)** trocas iônicas (ROCHA, 2013).

Figura 3 – Tratamento químico na Estação de Tratamento de Água e Esgoto de São Carlos.



Fonte: Martins (2017)

2.3.3 Tratamento biológico

O tratamento biológico é um processo por meio de bactérias e outros microrganismos que consomem a matéria orgânica poluente por meio do seu metabolismo respiratório, seja ele aeróbio ou anaeróbio (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

2.3.3.1 Tratamento aeróbio

O tratamento biológico aeróbio consiste no uso de microrganismos (heterotróficos, aeróbios e facultativos) que degradam as substâncias orgânicas por meio de processos oxidativos, que necessitam de oxigênio. Nesse processo, o efluente precisa ser submetido às adequadas temperaturas e ter um fino controle do pH e oxigênio dissolvido.

Os processos aeróbios podem ser classificados pela forma de crescimento dos microrganismos: **a)** crescimento aderido (filtros percoladores e contactores biológicos rotatórios) ou **b)** crescimento não aderido (lagoas ou tanques, ambos de aeração forçada - ver Figura 4). No segundo caso, o efluente é encaminhado para as lagoas de decantação, onde o material sólido como, por exemplo, os flocos biológicos, decantam-se e formam o lodo de esgoto (BRAILE & CAVALCANTI, 1993). Ambos os processos aeróbios de tratamentos reduzem as elevadas

concentrações da Demanda Química de Oxigênio (DQO); no entanto, uma das funções mais importantes é a possibilidade de nitrificação de elevadas concentrações de N-amoniacoal, pela ação de intensa aeração na planta de tratamento. Ao contrário, o ponto negativo é o elevado custo energético devido à necessidade de movimentação de grande massa líquida, bem como a quantidade de lodo gerado durante o tratamento (normalmente até cinco vezes superiores ao lodo gerado no tratamento anaeróbio).

Os resíduos tratados nesse método são os comumente advindos das caixas de gordura e fossas sépticas, dos aterros sanitários (chorume) e das empresas que geram efluentes industriais biodegradáveis (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Figura 4 – Sistema de aeração em tratamento biológico aeróbio por meio de aeração (fases: A – enchimento; B – sedimentação; C – descarte).



Fonte: Tosal e Lage Filho (2016)

2.3.3.2 Tratamento anaeróbio

O tratamento anaeróbio é um processo biológico que trata resíduos com alta carga orgânica e que produz dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4) por meio de reações químicas na ausência de oxigênio. A quantidade de biogás produzida obtida depende principalmente da tecnologia para digestão e dos substratos, e a produção destes gases pode ser realizada com diferentes tipos de substratos (EPE, 2020; DINCER, 2012).

Segundo Chernicharo (2000), a rota metabólica do tratamento anaeróbio pode ser dividida em quatro etapas, conforme pode ser observado nas Figuras 5 e 6. As etapas são as seguintes:

- **Hidrólise:** O primeiro passo no processo é a hidrólise na qual as bactérias atacam as partículas orgânicas mais complexas (carboidratos, proteínas e lipídios), transformando-as em materiais dissolvidos mais simples (açúcares, aminoácidos e peptídeos). Quando a matéria orgânica é complexa e difícil de degradar, a hidrólise tem responsabilidade na velocidade da taxa global de degradação sendo a etapa limitante da reação.
- **Acidogênese:** O segundo estágio deste tratamento consiste na digestão anaeróbica por meio de bactérias acidogênicas que transforma os produtos da hidrólise em ácidos orgânicos de cadeia curta (ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido valérico), álcoois, óxidos de nitrogênio, CO_2 e H_2 .
- **Acetogênese:** esta é uma etapa crítica do processo e realizada por bactérias acetogênicas. Durante esta fase, os ácidos de cadeia mais longa são convertidos em ácidos fórmico e acético enquanto ocorre a produção CO_2 e H_2 . Sendo a produção de acetato (composto derivado do ácido acético) extremamente influenciada pela concentração de H_2 , quanto maior a concentração de hidrogênio menor será o pH e, conseqüentemente, menor a produção de acetato. Ainda, o acúmulo de ácidos orgânicos inibe a ação das bactérias metanogênicas, atrapalhando a geração de biogás na próxima etapa.
- **Metanogênese:** É a etapa final do tratamento anaeróbio no qual os microrganismos metanogênicos produzem metano a partir de acetato, H_2 e CO_2 e os produtos da etapa anterior.

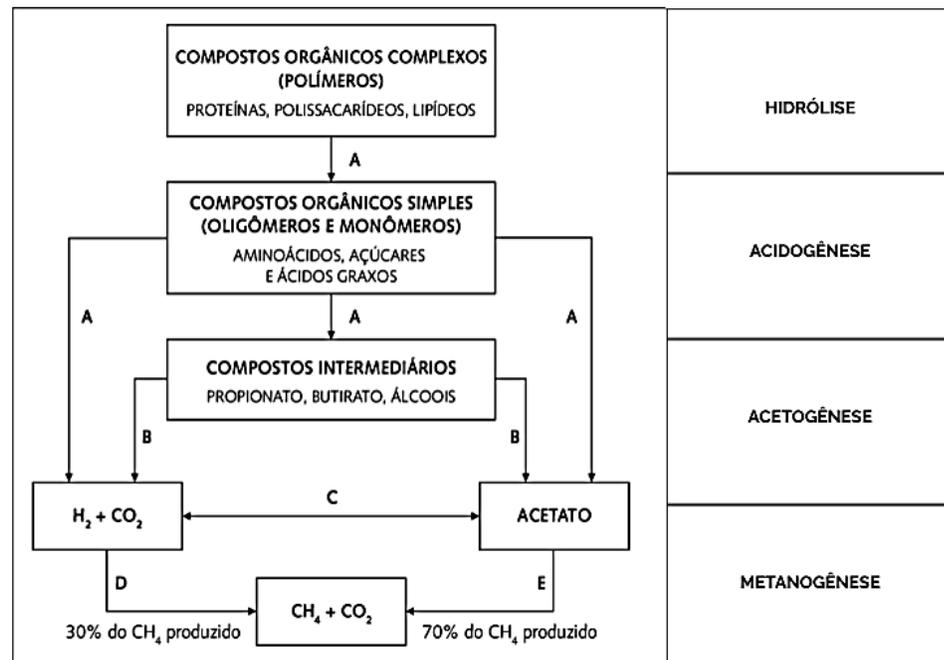
Também pode ocorrer outra etapa denominada sulfetogênese a qual é uma reação, na maior parte das vezes, indesejada e que ocorre paralelamente à metanogênese (produção de

biogás), cujo produto é o sulfeto de hidrogênio. Além disso, com a sulfetogênese pode ocorrer precipitação de íons metálicos e CO_2 .

Em cada uma dessas etapas há a necessidade de condições ambientais próprias e de grupos de microrganismos diferentes.

Segundo Appels *et al.* (2011) durante a digestão anaeróbia, a matéria orgânica é convertida em cerca de 65% de CH_4 , sob a ação de microrganismos, e em 35% de CO_2 e de resquícios de H_2S , H_2 e N_2 . No entanto, para Cetesb (2020), a proporção de gás presente no biogás produzido por digestão anaeróbica é de 50 a 70% de CH_4 , de 25 a 50% de CO_2 e de 0-1% de H_2 . Existem muitos outros fatores que afetam o processo de tratamento anaeróbio e tais fatores também afetam a produção de biogás. Desta forma, a quantidade de biogás produzida depende, por exemplo, da temperatura, do pH, da relação C/N e do tempo de retenção hidráulica (MANISH SARASWAT *et al.*, 2019).

Figura 5 – Rota metabólica da Digestão Anaeróbica.

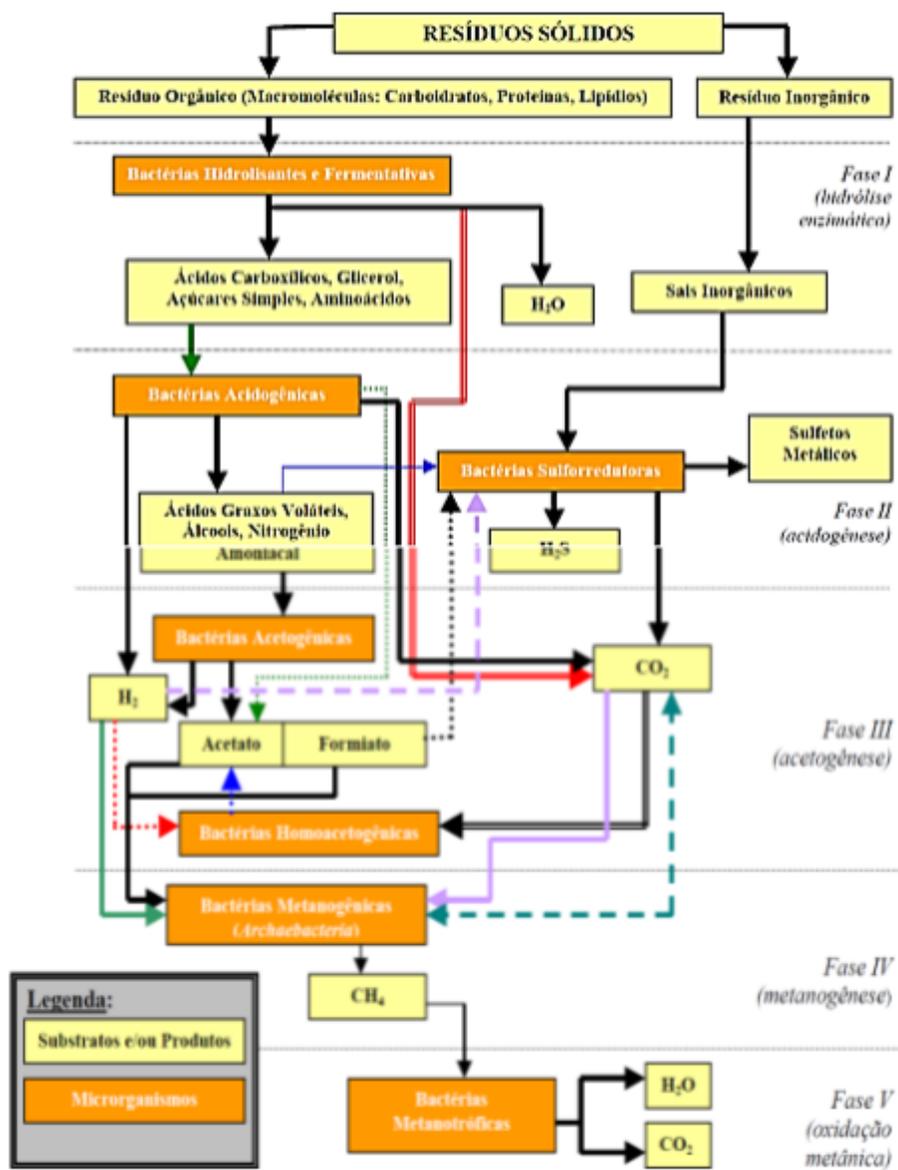


Fonte: adaptado de Moraes Zaiat e Bonomi (2015)

O hidrogênio é um dos produtos das 2ª e 3ª etapas, respectivamente a acidogênese e a acetogênese. Sua presença demonstra que os substratos de materiais orgânicos estão sendo digeridos pelo processo de tratamento anaeróbio. Ainda, ele é um gás incolor, não tóxico e

insípido, além de ser um importante biocombustível apontado como uma alternativa energética promissora, pois possui uma quantidade considerável de energia cerca de 120 MJ/kg, isto é, maior que a de outros combustíveis como, por exemplo, o metano (50,0 MJ/kg), gasolina (44,5 MJ/kg), e diesel (42,5 MJ/kg) (ABE et al., 2019). Concomitantemente, por possuir um baixo potencial de poluição o H₂ pode ser considerado um dos subprodutos mais interessantes do ponto de vista econômico e ambiental (SHOW et al., 2011; SEKOAI et al., 2013). Ademais, é um combustível renovável e neutro em carbono podendo ser produzido por simples processos a partir de uma enorme gama de substratos ricos em carboidratos (FERREIRA *et al.*, 2019).

Figura 6 - Fases da degradação anaeróbia dos resíduos sólidos.



Fonte: adaptado de Chernicharo (2000) e Rocha (2013).

Tabela 1 – Quadro comparativo entre os tratamentos de efluentes.

Tratamentos	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Físico	Uso de grades, peneiras, caixas separadoras de gorduras, desarenadores e flotação.	Separação de sólidos em suspensão e de fundo, além de óleos e gorduras.	Não trata substâncias químicas e sólidos dissolvidos.
Químico	Uso de produtos químicos para a remoção de poluentes por meio da alteração da composição das moléculas deles.	Remover material coloidal, cor, turbidez, odor, óleos, metais pesados, correção do pH.	Alto consumo de produtos químicos.
Biológico – <i>digestão aeróbia</i>	Uso de bactérias heterotróficas aeróbicas e facultativas e aeração forçada para remoção de material orgânico	Alta taxa de remoção de matéria orgânica; reduzido risco de emissão de odor;	Necessita de área extensa para implantação e alto custo energético.
Biológico – <i>digestão anaeróbia</i>	Uso de bactérias anaeróbicas para remoção de matéria orgânica e substâncias químicas diversas	Baixo custo energético; menor área de implantação; tratamento de altas concentrações de material orgânico e baixa produção de lodo; produção de biogás (CH ₄ e H ₂) para uso energético.	Necessidade de temperatura relativamente alta; lenta taxa de crescimento das bactérias produtoras de CH ₄ ; risco de emissão de odor.

Fonte: o autor.

2.5 PRINCIPAIS FATORES QUE INFLUENCIAM O TRATAMENTO ANAERÓBIO

Primeiramente, para que ocorra o tratamento anaeróbio, é necessário um controle fino dos seguintes parâmetros: temperatura, pH, tempo de retenção hidráulica (TRH), taxa de carregamento orgânico (TCO) e substrato.

2.4.1 Temperatura e pH

No tratamento anaeróbio, ou digestão anaeróbia, os microorganismos são quem determinam a ótima na produção de H_2 . Desta forma, pelo fato dos microorganismos desenvolverem-se em diferentes temperaturas é possível obter volumetrias diferentes de H_2 de acordo com as condições estabelecidas de temperatura (CHERNICHARO, 2000).

Um estudo feito por Shi *et al.* (2010) mostra que existem três níveis e três fatores de condições ideais para a produção de H_2 considerando a temperatura e o pH do substrato escolhido.

A temperatura escolhida para o processo para diferentes tipos de substratos e microorganismos apontam taxas significativas de produção volumétrica de H_2 quando utilizado microorganismos mesofílicos (que utilizam a temperatura entre 20 a 40 °C para se multiplicarem) por conta de baixas densidades celulares e uma taxa de proliferação lenta. Enquanto isso, para a obtenção de rendimentos elevados, as melhores respostas vêm dos microorganismos termofílicos, que sobrevivem e multiplicam-se em altas temperaturas, geralmente em uma faixa entre 40 a 70 °C (SARAVANAN *et al.*, 2021).

Uma das principais vantagens da utilização de microorganismo habituado em um ambiente termofílico é poder ter diferentes substratos celulósicos com uma alta produção volumétrica (SHAO *et al.*, 2020).

Uma pesquisa feita por Lovato *et al.* (2021) investiga a estratégia de inicialização a partir da fermentação termofílica no escuro e conduzida a 55°C. Tal estudo revelou que a partir da testagem de três diferentes estratégias de inicialização em relação à temperatura, há um favorecimento termodinâmico para as rotas de produção de hidrogênio quando se aumenta lentamente a temperatura até 55 °C.

Fuess, Zaiat & Nascimento (2021) estudaram a viabilidade da utilização de açúcares puros para a produção de biohidrogênio fermentativo ($bioH_2$). Tal estudo é importantíssimo, pois possui um grande potencial e, como etapa central, o processamento em biorrefinarias de

cana-de-açúcar o que abre uma ampla gama de possibilidades biotecnológicas sem custos adicionais no processo. Em um processo termofílico (55°C) observou-se a evolução do BioH₂ (8,5 NL-H₂ L⁻¹.d⁻¹) em condições totalmente otimizadas, ou seja, TRH ≈ 10,0 h, taxa de carga orgânica (OLR) ≈ 86,0 Kg-CODt.m⁻³.d⁻¹ e pH ≈ 5,38, excedeu a aplicação individual de ROL ideal (4,5 NL-H₂ L⁻¹.d⁻¹) e pH (2,4 NL-H₂ L⁻¹.d⁻¹) em quase 200% e 350%, respectivamente.

Já na pesquisa feita por Sattar *et al.* (2016), mostra o efeito da temperatura na produção de H₂, pois quando ela é elevada de 37 para 55 °C ocorre um aumento significativo no volume de H₂ nos substratos de palha e resíduo de arroz.

Sobre o pH, há necessidade de um controle fino no tratamento, visto que sua mudança é comum ocorrer durante todo processo devido a produção de ácido acético e ácido butírico serem acompanhadas da produção de H₂, e tal alteração pode afetar diretamente a sobrevivência dos microrganismos produtores de H₂ durante todo o processo (CAPSON-TOJO *et al.*, 2016). Ou seja, o pH pode afetar o meio de cultivo direta ou indiretamente, tanto diretamente ao alterar a atividade enzimática quanto indiretamente ao inibir o processo anaeróbio e aumentando a toxicidade do meio (LETTINGA, 1996).

Estudo realizado por Li *et al.* (2020) sobre o efeito da salinidade e do pH na fermentação do escuro de águas residuais de suínos, sob condição mesofílica, mostrou que o pH de 6,0 e a salinidade de 1,5% é o ponto ótimo do processo. Além disso, tal estudo demonstrou que com o pH em 5,0 ocorre inibição da atividade do H₂ e quando o substrato se encontra em condições alcalinas (pH > 7,0) ocorre acúmulo de matéria orgânica solúvel.

Já na pesquisa feita por Hernández e Rodriguez (2013) foi demonstrado o efeito do pH na produção de H₂ por digestão anaeróbia, do esterco de porco empregando os valores de 5,0, 5,5 e 6,0, isto é, oferecendo uma condição ácida forte, média e fraca respectivamente. Tal estudo mostrou que o pH 5,5 é o ponto ótimo na produção de hidrogênio com 26,9% e 31,8 mL H₂/h. Outro ponto ressaltado do estudo é que um ambiente ácido forte causa uma limitação no reator para a produção de H₂ o que pode alterar a rota da digestão anaeróbia.

2.4.2 Tempo de retenção hidráulica

O tempo de retenção hidráulica (TRH) ou tempo de residência é o tempo em que uma carga (volume de substrato) permanece dentro do reator, tendo grande importância para a definição de velocidade do processo. Um tempo de residência alto (em torno de 2 dias) colabora para a eliminação de bactérias metanogênicas de crescimento lento do reator de hidrogênio. Ele é obtido através da Equação n.º 1 abaixo:

$$TRH = V / Q \quad (1)$$

Onde:

V: Volume total do reator (m³);

Q: Vazão (m³/dia).

Muitos autores pesquisam sobre o volume de produção de H₂ para os diferentes tipos de TRH e demonstraram que, em geral, menores TRH favorecem o aumento da produção de H₂; ainda, quando esse menor TRH é combinado com diferentes taxas de carregamento orgânico ocorre uma otimização na produção do H₂. Também, ao atingir um limite mínimo de TRH, começa um declínio na produção de H₂ o que indica uma sobrecarga orgânica no reator (KONGJAN *et al.*, 2014).

Bernal, Menezes e Silva (2021) avaliaram o TRH na fermentação escura da vinhaça em três reatores mesofílicos de leito de lodo granular expandido (EGSB). A taxa de conversão foi de 60% para todas as taxas de carregamento de carboidratos e a taxa máxima de produção de H₂ foi de 8,77 L dia/L para 720 kg DQO/m³/dia e associado à via lactato-acetato. No tempo de retenção de 1 hora, teve-se um grau de acidificação entre 54% e 76% para todos os reatores EGSB.

Já Tena, Perez & Solera (2021) estudaram nove TRH para valores de 5,0 a 0,25 dias para produção de H₂ a partir do lodo de esgoto e vinhaça de vinho e obtiveram uma máxima produção de H₂ de 0,90 em 34 L H₂/L/reator/dia e uma produção específica de 35,19 mL H₂/g em um tempo de retenção hidráulica de 0,5 dias. Foi verificado que a diminuição do TRH causou um aumento na produção de H₂ e na redução da população microbiana; porém, ao continuar a

diminuição do TRH e reduzir abaixo do tempo ótimo, obteve-se a lavagem dos microrganismos do processo.

Na literatura há relatos de que a fermentação no escuro precisa de TRH menor para impedir os consumidores de H_2 como, por exemplo, os metanógenos (TENA, PEREZ, SOLERA, 2021). Outros estudos avaliam exclusivamente a influência do TRH na produção de H_2 , como Akhbari, Chuen & Ibrahim (2021), que estudaram a produção bio H_2 a partir de efluente de fábrica de óleo de palma, onde a concentração do substrato foi elevada e o TRH abaixado. Neste estudo, obteve-se o ponto ótimo na operação com um TRH de 8 h e com uma produção de H_2 de 0,8 LH_2/g de DQO consumida.

Ferreira *et al.* (2019) estudaram os efeitos da diminuição do TRH, de 8h para 1h, sobre a produção de H_2 do caldo de cana em ambientes mesofílicos em reatores anaeróbios de leito fluidizado (AFBR) à 30°C e AFBRs termofílicos à 55°C. Para o reator AFBR-30 as taxas de produção de H_2 foram entre 60 e 116 $mL H_2/h/L$, os rendimentos de H_2 foram de 0,60 e 0,10 $mol H_2/mol/hexose$. Para o reator AFBR-55 a diminuição do TRH de 8h para 1h aumentou a taxa de produção de H_2 para 501 $mL H_2/h/L$ no TRH de 1 h. O rendimento máximo de hidrogênio de 1,52 $mol H_2/mol/hexose$ foi observado no TRH de 2 h e foi associado à menor diversidade bacteriana (0,92) e maior dominância bacteriana (0,52).

Paranhos e Silva (2020) estudaram os efeitos individuais e interativos do glicerol afluente G em (2,9 a 7,1 g/L) com o TRH de 0,76 a 9,24 h visando a otimização da produção de H_2 (teor de H_2 e rendimento), 1,3-propanodiol (1,3-PD) e ácido propiônico (HPr) em um reator anaeróbio de leito fluidizado (AFBR) mesofílico à 30°C. O ponto ótimo resultou em 89,6% de teor de H_2 com 12,6 $g.L^{-1}$ e em TRH de 4,58h e o rendimento máximo de 0,31 $mol H_2.kgDQOaplicado^{-1}$ nas condições de 18,0 $g.L^{-1}$ e TRH de 7,72 h. Outro ponto investigado neste reator foi a influência da taxa de carregamento orgânico (OLR) na produção de 1,3-PD e HPr, sendo que o rendimento máximo para 1,3-PD foi de 0,87 $g.g$ de glicerol consumido $^{-1}$ e foi obtido nas condições de 10 $g.L^{-1}$ e TRH de 9,24 h; para o HPr, sua produção teve maior rendimento de 0,57 $g.g$ de glicerol consumido $^{-1}$ nas condições de 15 $g.L^{-1}$ e em TRH de 2 h. Também, as diferentes condições específicas utilizadas no processo potencializaram a fermentação mista e a existência de vias metabólicas concorrentes no AFBR.

Ramos e Silva (2020) avaliaram a viabilidade da produção de H_2 e metano (CH_4) em dois estágios de digestão anaeróbica termofílica (55°C) da vinhaça de cana-de-açúcar (5.000 a

10.000 mg COD.L⁻¹) usando um reator anaeróbio acidogênico de leito fluidizado (AFBR-A) com um TRH de 4 h e um AFBR metanogênico (AFBR-M) com TRH de 24h a 10h. Sendo os resultados para o AFBR-M um teor de CH₄ de 68,4 ± 7,2%, um rendimento máximo de 0,30 ± 0,04 L CH₄.gCOD⁻¹, uma taxa de produção de 3,78 ± 0,40 L CH₄.dia⁻¹.L⁻¹ e uma remoção de DQO de 73,2 ± 5,0% à uma taxa de carga orgânica (COV) de 7,5 kg COD.m⁻³.dia. Para o sistema AFBR-A de dois estágios obteve-se hidrogênio de 23,9 ± 5,6%, uma taxa de produção de 1,30 ± 0,16 L H₂.dia⁻¹.L⁻¹ e um rendimento de 0,34 ± 0,08 mmol H₂.gCOD.ap⁻¹. Por fim, para o AFBR-M, a diminuição do TRH de 18h para 10h favoreceu uma maior produção de CH₄, melhorando o teor máximo de metano (74,5 ± 6,0%), taxa de produção (5,57 ± 0,38 L CH₄.dia⁻¹.L⁻¹) e rendimento (0,26 ± 0,06 L CH₄.g COD⁻¹) a um COV de 21,6 kg COD.m⁻³.dia (TRH de 10 h) com uma remoção de CQO total de 70,1 ± 7,1 % sob a DQO aplicada de 10.000 mg.L⁻¹. Com isso, pode-se afirmar que os sistemas de digestão anaeróbia de dois estágios produzem mais H₂ e CH₄, ao mesmo tempo em que alcançam eficiências de tratamento semelhantes em relação ao sistema de estágio único.

Santos *et al.* (2014) mostraram que a produção contínua de hidrogênio termofílico a partir da digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar diluída em um reator anaeróbio termofílico de leito fluidizado, para TRH de 8, 6, 4, 2 e 1 horas, obtém-se um rendimento de H₂ de 5,73 mmol g/DQO adicionado sendo o tempo ótimo de 4 horas com uma taxa de carregamento orgânico de 52,7 kg DQO/m⁻³.d.

2.4.3 Taxa de carregamento orgânico (TCO)

A taxa de carregamento orgânico (TCO) ou carga orgânica volumétrica (COV) representa a massa de matéria orgânica aplicada no reator de tempos em tempos e é representada por kg DQO/m³/dia. A taxa de carregamento orgânico está relacionada a dois parâmetros independentes: o TRH e a concentração de DQO. Ela é representada pela Equação n.º 2 abaixo:

$$TCO = QXS / V \quad (2)$$

Onde:

Q: Vazão (m³/dia);

S: Concentração de substrato afluente (kg DQO/m³);

V: Volume total do reator (m³).

A TCO é um dos principais parâmetros do processo de acompanhamento e de desenvolvimento de reatores em tratamento de efluentes, afinal o aumento da TCO indica uma possibilidade maior no volume de H₂ produzido. A produção volumétrica de H₂ apresenta uma reação linear com a taxa de carregamento orgânico até certo ponto (Reis, 2010).

Arellano-García *et al.* (2021) avaliaram a produção de H₂ por meio da fermentação no escuro da vinhaça de tequila utilizando uma TCO que variou de 40 a 160 g de DQO/L/d, e conseguiram obter uma produção de H₂ estável de 1,1L H₂/L.d a um TCO de 80 g de DQO/L/d. Também, observaram que uma TCO acima de 100 g DQO /L/d geralmente inibe a produção de H₂ na fermentação no escuro devido ao acúmulo de carboxilatos curtos que induzem um baixo pH dentro das células e, conseqüentemente, aumentam suas pressões parciais de H₂ que também podem intensificar essa inibição.

Intanoo *et al.* (2014A), Arellano-García *et al.* (2021) e Cremones *et al.* (2020) relataram que há uma tendência geral de aumento de produção de hidrogênio com o aumento da TCO. Também há uma quantidade limite de substrato para a saturação em relação ao TCO que, quando atingido, faz com que a produção de hidrogênio, até então crescente, comece a cair.

Já Ferraz Júnior (2013), estudou produção de H₂ a partir da vinhaça utilizando reatores de leito empacotado (APBR), aplicando uma TCO de 36,4 a 108,6 Kg DQO/m³/d e um TRH de 8 a 24h. Como resultado, obteve-se uma produção volumétrica de 575,3 mL H₂/L e um rendimento de 1,4 mmol H₂/mol glicose quando aplicado um TRH de 10h e uma TCO de 84,2 Kg DQO/m³.d.

Intanoo *et al.* (2016) estudaram a otimização na produção de H₂ e CH₄ a partir de água residual de mandioca utilizando valores de TCO de 10, 20, 25 e 30 kg/m³/d. Como resultado, obtiveram uma taxa de produção específica de H₂ máxima de 0,39 L H₂ /L/d e um rendimento máximo de 39,83 L H₂/kg DQO removido e foram encontrados com o TCO de 25 kg/m³.d.

Rosa *et al.* (2016) estudaram a variação da TCO de 4 a 30 kg DQO/m³/d. Com TCO de 10 kg DQO/m³/d e 14 kg DQO/m³/d, foram alcançados um rendimento máximo de H₂ de 2,0 mmol /g DQO e uma taxa máxima de produção de hidrogênio de 2,1 L H₂/d/L, respectivamente.

Intanoo *et al.* (2014B) estudaram uma variação de TCO de 30, 60, 90, 120 e 150 kg/m³/d, a fim de otimizar a produção separada de H₂ e CH₄ a partir de águas residuais de mandioca. A TCO ideal encontrada foi de 90 kg/m³.d a qual forneceu um rendimento máximo de 54,22 ml H₂/g DQO aplicado e uma taxa de produção de H₂ específico de 197,17 mL/gMLVSS/d.

2.5.4 Substrato

O substrato também possui a necessidade de seguir alguns conceitos básicos para a produção de H_2 no tratamento anaeróbio. A principal característica é que ele deve ser rico em carboidratos, além de estar numa concentração necessária para que a fermentação e a recuperação da energia sejam energeticamente favoráveis (LAMAISON, 2009).

Em seu estudo sobre a otimização das condições para a produção de H_2 a partir de águas residuais de cervejaria por lodo anaeróbio usando a avaliação de três fatores como mencionado, Shi *et al.* (2010), averiguou que a concentração de substrato inserido no processo pode elevar a produção de H_2 , porém em níveis acima do ponto ótimo podem diminuí-las.

2.5 PRODUÇÃO DE METANO A PARTIR DE REATORES ANAERÓBIOS

Os microrganismos que são utilizados para a produção de CH_4 necessitam de um ambiente parcialmente neutro - com pH entre 7,0 e 8,0 - o qual acaba influenciando a solubilidade e a dissociação de alguns compostos, como o sulfureto. Por exemplo: um reator metanogênico que opera na faixa entre 30 e 40°C apresenta uma faixa ótima de pH entre 6,7 e 7,4, enquanto que se o pH for superior a 8,0 ou inferior a 6,0 o processo não terá boa produção de CH_4 . Já o TRH pode ocasionar arraste das arqueas metanogênicas para valores baixos; portanto, caso seja inferior a taxa de reprodução dos microorganismos, o TRH pode ser diminuído com ajuda de material suporte (POULSEN, 2003).

Morgan-Sagastume *et al.* (2019) estudaram sobre a caracterização do processo anaeróbio que ocorre espontaneamente em um tanque de armazenamento, em escala real, numa instalação de tratamento de resíduos de óleo e efluentes contaminados com óleo com a avaliação da aplicabilidade de um reator anaeróbio de biofilme de leito móvel (AnMBBR) e de um reator anaeróbio reator de contato (ACR) para o tratamento de águas residuais contaminadas com óleo que alimenta o tanque de armazenamento. O AnMBBR revelou-se o reator com maior rendimento de CH_4 com 210 NmL CH_4 /DQO removido, quando operado à 37 °C. Ele também obteve a maior remoção de DQO (67%) e um aumento da TCO de 1,1 kgDQO/m³/d.

Carneiro *et al.* (2019) estudaram a aplicabilidade de biorreatores de leito fixo em duas configurações: com um reator anaeróbio de leito estruturado (ASBR) e com um reator anaeróbio de leito empacotado (APBR), ambos para remoção de Sulfametoxazol (SMX) e Ciprofloxacina (CIP) que são dois antibióticos frequentemente detectados em esgoto sanitário. Como resultado,

ambos os reatores demonstraram possuir eficiência semelhantes: APBR: $85 \pm 10\%$ para SMX e $81 \pm 16\%$ para CIP; ASBR: $83 \pm 12\%$ para SMX e $81 \pm 15\%$ para CIP. Porém ASBR teve um melhor desempenho operacional e mais viável economicamente em relação ao APBR por apresentar menor quantidade de material de suporte no leito. Por fim, ambos reatores anaeróbios de leito fixo mostraram-se grandes potenciais para remoção de concentrações ambientalmente relevantes de SMX e CIP encontradas em esgoto.

Mari *et al.* (2020) investigou o comportamento de reatores de biofilme em batelada de sequenciamento anaeróbio (AnSBBR) - comportamento do AnSBBR metanogênico quanto à remoção de matéria orgânica e produção de biometano - para determinar o potencial energético de efluentes de fécula de mandioca em um sistema de dois estágios ($\text{BioH}_2 + \text{BioCH}_4$). O reator acidogênico apresentou produtividade de $0,7 \text{ LH}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ e rendimento de $1,1 \text{ mol H}_2 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Carb}$. O reator metanogênico apresentou produção estável de metano ($\% \text{ CH}_4 > 78$) durante o período de operação de 260 dias. A produtividade máxima de metano ($2,71 \text{ LCH}_4/\text{L/d}$) e o rendimento ($0,263 \text{ LCH}_4/\text{g DQO}$) foram obtidos em TCO de 12 gDQO/L/d e TRH de 6 h. A taxa de produção de energia estimada no sistema de dois estágios ($\text{BioH}_2 + \text{BioCH}_4$) foi de $105,2 \text{ kJ/L/d}$.

A digestão anaeróbia é uma tecnologia já bem estabelecida para o tratamento de efluentes, gerando metano impuro como produto final. Esse biogás pode ser usado para aquecimento, melhoria da qualidade do gás natural ou até mesmo cogeração de energia elétrica. Para que seja viável do ponto de vista econômico, o processo deve passar por um aumento de escala que necessariamente tem como ponto de partida o tipo de reator em que ele acontece. A próxima subseção descreve as linhas gerais dos reatores mais encontrados dentro da área de efluentes e produção de H_2 .

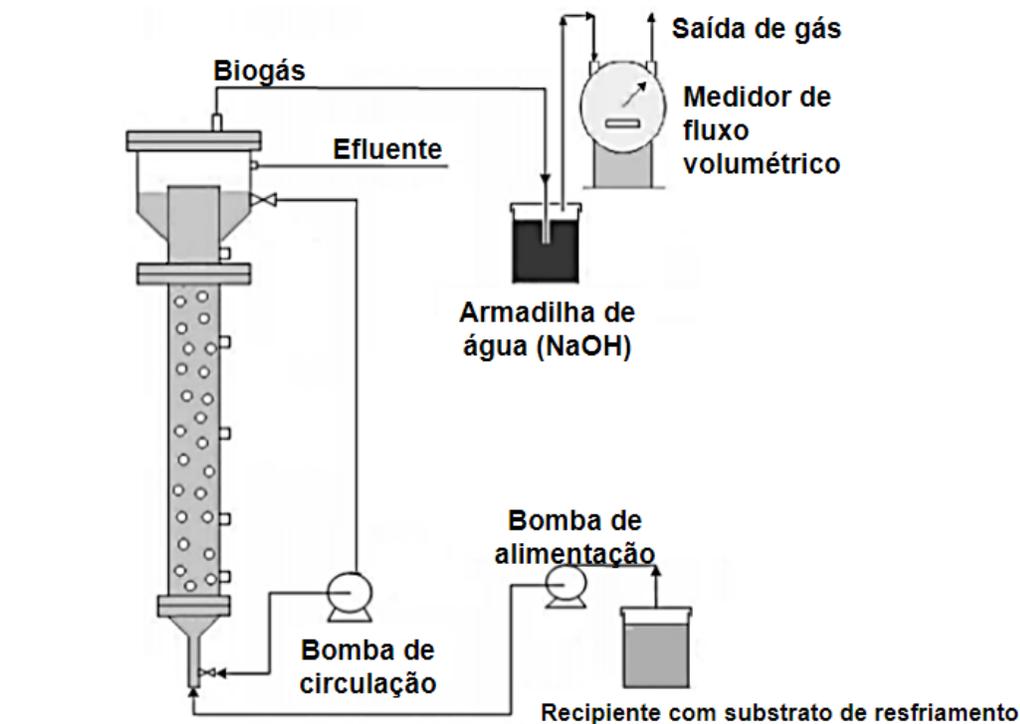
2.6 REATORES

Neste estudo, a escolha e utilização do tipo de reator no processo é um dos principais e mais importantes pontos para o sucesso do projeto. Apesar de muitas pesquisas e muitos tipos de reatores utilizados para a produção do H₂ a partir de resíduos industriais e domésticos, os reatores de biofilme vem apresentando ótimos resultados e desempenho para a obtenção do mesmo, como apresentado na tabela 4. Entre os diversos reatores de biofilme podemos citar o Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (RALF), que é o mais pesquisado atualmente, o reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB, do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), reator anaeróbio de leito empacotado (APBR, do inglês *Anaerobic Packed-Bed Reactor*), reatores anaeróbios de biofilme de leito móvel (AnMBR, do inglês *Anaerobic Membrane Bio-Reactor*), biorreatores anaeróbios de membrana fluidizada (AFMBR), reator anaeróbio de leito fixo estruturado (AnSTBR) e reator de membrana anaeróbica (AnMBR).

2.6.1 Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado

O RALF conta com um sistema de tratamento a partir do princípio da fluidização, que promove adequadamente a transferência de massa entre o líquido a ser tratado e os microorganismos que atuam na degradação da matéria orgânica. Assim, com a retenção dos microorganismos dentro do reator, é possível entender o TRH e o tempo de retenção celular; outra vantagem é que, neste reator, a biomassa aumenta aderida a suportes de pequeno tamanho e ali formam biofilmes delgados (Shida, 2008). Além disso, sua configuração é atrativa por conta de possuir alta capacidade de carga, maior eficiência de tratamento e sem necessidade de mistura mecânica (KARADAG *et al.*, 2015 , MATTEI *et al.*, 2015), o que pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 – Desenho esquemático de RALF.



Fonte: Adaptado e disponível em 11nq.com/uw3HG.

O reator RALF é uma alternativa prática para reter as arqueas metanogênicas de crescimento lento, pois possui uma superfície de contato maior o que faz com que haja uma facilitação da sua imobilização em um material transportador sólido inerte (VAN LIER *et al.*, 2015). O RALF contempla com sucesso o tratamento de efluentes industriais e municipais durante as últimas duas décadas (KARADAG *et al.*, 2015).

O estudo realizado por Dornelles *et al.* (2020) utilizou o reator RALF de 20 L (*scale-up*), preenchido com areia, como material de suporte, com um TRH de 18h com o objetivo de avaliar a remoção e degradação do 4-NP (4-Nonilfenol). Já Paranhos e Silva (2020) utilizaram o reator RALF para estudar os efeitos individuais e interativos do glicerol afluente para a otimização estatística da produção de H₂, 1,3-propanodiol e ácido propiônico.

Outro ponto muito comum na utilização desse tipo de reator é no estudo dos componentes gerados na indústria sucroalcooleira. Ferreira *et al.* (2019) tiveram como objetivo o controle do TRH nesse tipo de reator visando um aumento na produção de H₂ a partir do caldo de cana em condições termofílicas. Já Ramos e Silva (2020) pesquisaram sobre a viabilidade da produção de

H_2 e CH_4 na digestão anaeróbia termofílica de dois estágios de vinhaça de cana-de-açúcar em reatores acidogênicos e metanogênicos.

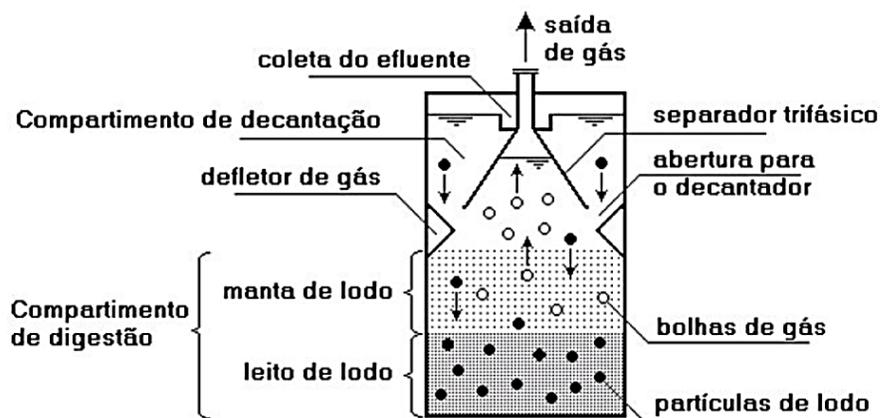
No entanto, o reator RALF, por ser um sistema sensível aos efluentes com muito sólidos, pode causar o entupimento dos materiais carreadores o que diminui sua estabilidade no processo de produção de H_2 (KARADAG *et al.*, 2015).

2.6.2 Upflow Anaerobic Sludge Blanket

O UASB é um reator de fluxo ascendente e manta de lodo e teve seu desenvolvimento na Holanda, sendo inicialmente utilizado por Gatzke Lettinga.

Seu processo consiste em um fluxo ascendente com matéria orgânica que passa por um leito de lodo para a biodigestão e, em seguida, deixa o reator por meio de um decantador interno na parte superior do mesmo. O produto final, o biogás, é captado na parte superior. O esquema desse tipo de reator está representado pela Figura 8.

Figura 8 – Desenho esquemático de UASB.



Fonte: Disponível em 11nq.com/EtRBI - Adaptado. Acesso em 09 maio 2022.

O reator UASB é frequentemente utilizado no tratamento de efluentes domésticos e industriais por conseguir processar grandes quantidades de material. Por exemplo, temos Moreno Dávila *et al.* (2020) que estudaram o efeito dos tempos de fermentação e TRH utilizando a metodologia de resposta superficial para a produção de hidrogênio utilizando um meio sintético, como substrato, em um reator UASB; também, Reungsang *et al.* (2013) que pesquisaram sobre a produção de H₂ a partir de glicerol por bactérias Gram-negativas, da espécie *Klebsiella aerogenes*, imobilizado em grânulos de UASB tratados termicamente.

Também Dessì *et al.* (2018) utilizaram reatores UASB para avaliar a produção de H₂ a partir do soro de queijo com produção e extração simultâneas de ácidos graxos voláteis. Ainda, Intanoo *et al.* (2016) mediram o impacto de diferentes TCOs sobre a produção de H₂ e CH₄ a partir de águas residuais de mandioca usando um reator UASB.

Ho *et al.* (2021) avaliaram a viabilidade das tecnologias atuais, usando um reator UASB, no tratamento de águas residuais de lavanderia e as experiências de vários países na adoção de diferentes abordagens e elaboraram métodos viáveis de coleta de efluentes de lavanderia, com destaque para o desenvolvimento das tecnologias de tratamento, em que os processos de tratamento integrado (físico-químico, biológico, e combinação de ambos). Já Intanoo *et al.* (2014A) utilizaram as produções separadas de H₂ e CH₄ em dois UASB em série, utilizando como substrato águas residuais de mandioca.

2.6.3 Anaerobic Packed-Bed Reactor

Os APBR são reatores anaeróbios de leito empacotado que necessitam de agitação mecânica e aparelhos de recirculação, cujas características diminuem os custos de operação e construção do reator (LEITE, FERNANDES *et al.*, 2008). Também, estes reatores possuem configuração simples, tendo como diferencial o aumento de retenção celular resultando em maior concentração de biomassa dentro do reator (Ferraz Júnior, Etchebere *et al.*, 2015).

Carneiro *et al.* (2019) avaliaram a aplicabilidade do APBR em comparação a outros reatores para a remoção de Sulfametoxazol (SMX) e Ciprofloxacina (CIP), dois antibióticos frequentemente detectados em esgoto sanitário. Já Buller Le *et al.* (2020) estudaram, em APBR, os benefícios da substituição de fertilizantes minerais pela vinhaça biodegrada, podendo-se afirmar que tanto o processo como o produto é biosustentável.

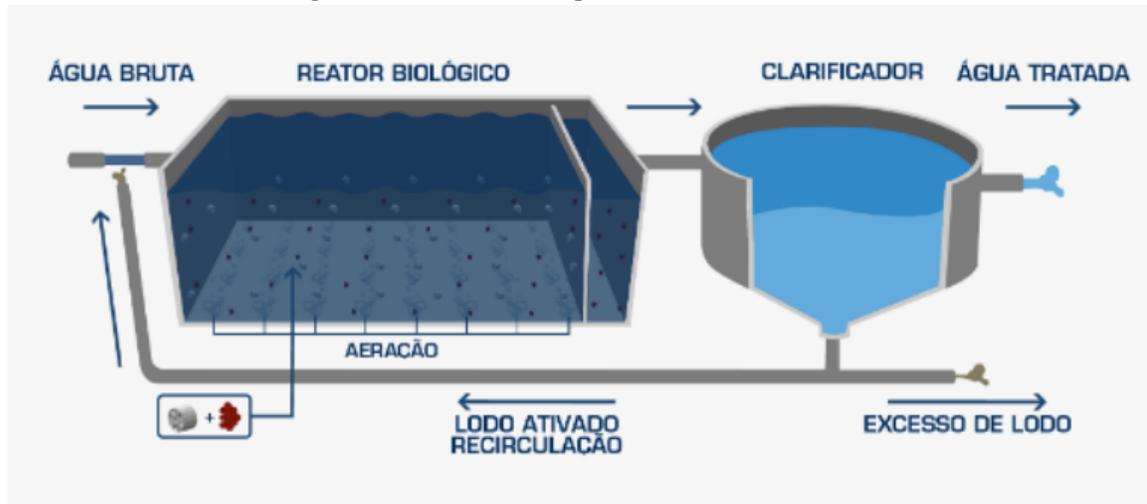
Por fim, uma revisão realizada por Barca *et al.* (2015) analisou um número relevante de pesquisas recentes com o foco na produção de H_2 a partir da fermentação no escuro com águas residuais como substrato, utilizando dois tipos de reatores de biofilme: reator anaeróbio de leito fixo (APBR) e reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF).

2.6.4 Anaerobic Membrane Bio-Reactor

O AnMBBR funciona de forma que o crescimento da biomassa acontece por transporte flutuante, aderidos em meios com menor densidade que a água como, por exemplo, a pequenos plásticos, a fim de terem uma elevada mobilidade e, conseqüentemente maior exposição e contato com a massa líquida; por meio de aeração, que ocorre na base do reator, a massa líquida e os o material do leito são misturados mecanicamente e mantidos por meio de peneiras dentro do reator (ver Figura 9; DEZOTTI, LIPPEL & BASSIN, 2018). Embora esse tipo de reator exija formas de transporte para que haja o biofilme, pode ser aplicado ao tratamento de efluentes com componentes tóxicos e com dificuldade para degradação, sendo que essas situações de operação podem desafiar reatores anaeróbios de alta taxa (Camarillo e Stringfellow, 2018).

Norgan-Sagastume *et al.* (2019) estudaram a aplicabilidade de um AnMBBR em um tratamento de águas residuais contaminadas com óleo de Stena Recycling AB a fim de remover a DQO e produzir CH_4 . Tal estudo testou a eficiência do processo usando um AnMBBR mais compacto e um reator anaeróbio de contato (ACR) para cargas mais altas, onde se analisou o desempenho desse reator num tanque de armazenamento em escala real da planta de recuperação de óleo.

Figura 9 – Desenho esquemático de AnMBBR.



Fonte: Adaptado de <https://www.ucelo.com.br/produtos-mbbr>. Acesso em 06 de fev. 2023.

2.6.5 Biorreatores Anaeróbios de Membrana Fluidizada

Com o avanço da tecnologia de tratamento anaeróbio, reatores anaeróbios de membrana são amplamente utilizados para tratamento de resíduos municipais (Chen *et al.*, 2019). Um biorreator de membrana de leito fluidizado anaeróbio (SAFMBR) consiste da junção de um reator anaeróbico de leito fluidizado (AFBR) e um reator anaeróbio de membrana de leito fluidizado (AFMBR) conectados em série. Ele é eficaz na remoção de substâncias orgânicas com produção reduzida de lodo, minimizando assim o excesso de lodo residual (CHEN *et al.*, 2019AB).

Chen *et al.* (2019A) avaliaram o tratamento de águas residuais domésticas usando esse tipo de reator a fim de entender a aplicabilidade e a eficiência do mesmo na remoção de DQO e material particulado suspenso. Em outro estudo (Chen *et al.*, 2019B) estudaram a remoção de quatro produtos farmacêuticos (ibuprofeno, naproxeno, carbamazepina e diclofenaco) presentes em níveis traço em águas residuais municipais, a fim de entender a aplicabilidade para o tratamentos dessas águas residuárias nos municípios.

2.6.6 Reator Anaeróbio de Leito Fixo Estruturado

O reator anaeróbio de leito estruturado (AnSTBR) é uma solução que combina o crescimento celular imobilizado com o processamento de altos volumes, sendo utilizado para o tratamento de substratos orgânicos complexos, como a vinhaça, minimizando perdas de volumes

em relação aos reatores convencionais de leito compactado e favorecendo a recuperação de precipitados dentro do reator. Isso ocorre devido à alta porosidade de seu leito que impede um acúmulo de sólidos em suspensão (Borges *et al.*, 2022; Cunha *et al.*, 2020).

Borges *et al.* (2022) avaliaram a aplicabilidade e o desempenho do processo do reator AnSTBR para a codigestão anaeróbia mesofílica contínua de vinhaça de cana-de-açúcar e glicerol destilado sob TCOs crescentes, a fim de entender a aplicabilidade dos subprodutos gerados pelas indústrias de etanol e biodiesel.

Já Cunha *et al.* (2020) estudaram a aplicabilidade no tratamento da drenagem ácida de minas (AMD) que dificultam, a longo prazo, o funcionamento dos sistemas dos reatores anaeróbios utilizados para o tratamento do mesmo.

Com isso, através dos trabalhos anteriormente citados, destacou-se o papel dos principais tipos e das diferentes configurações de reatores mais usualmente encontradas no tratamento de efluentes. Vale ressaltar que os reatores biológicos devem ser monitorados e controlados (mesmo que não obrigatoriamente de forma automática), especialmente em grandes escalas de processamento. Trata-se de um processo cuja operação deve atender às restrições impostas pela atividade microbiológica.

2.7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como último tópico da revisão bibliográfica, destacam-se as contribuições científicas que relacionam a digestão anaeróbia, objeto do presente estudo, com uma ferramenta computacional de controle com base em redes neurais. Comparando os artigos e os métodos empregados foi possível identificar as principais vantagens do uso desse tipo de controle. Mesmo não se enquadrando dentro do período de abordagem proposto para o estudo (ver item “**3 MATERIAIS E MÉTODOS**”), o conteúdo desse tópico mostrou-se importante como uma alternativa para superar uma das maiores dificuldades que surgem no controle de processos biológicos, isto é, a falta de medidas em linha e em tempo real das variáveis de estado do reator. Esse legítimo gargalo tecnológico se refere principalmente à necessidade de amostragem para se conhecer o valor de uma ou de outra variável, além dos tempos mortos inerentes aos vários sensores necessários. Portanto, a inferência permitida por meio do uso de redes neurais contorna uma importante limitação da área.

A definição de rede neural, para controle da digestão anaeróbia, é semelhante para os organismos vivos nos quais há uma informação de entrada, pelos dendritos, atravessam por meio dos axônios e são transmitidas pelos terminais axonais/nervosos. No caso da rede neural para o controle da digestão anaeróbia o objetivo é calcular os valores de saída dos reatores utilizando-se os valores de entrada por meio de cálculos internos. Esta rede neural é “treinada” para apresentar uma determinada ação a ser realizada no reator por meio dos cálculos que dão pesos aos valores obtidos, de modo que ela é capaz de prever as saídas corretas para um determinado conjunto de entradas. Além disso, apresenta modificações necessárias para que a saída da rede/saída do reator corresponda ao alvo almejado (DELGRANGE *et al.*, 1998; DEMUTH *et al.*, 2007).

Desta forma, apresenta-se na Tabela 2 um exemplo de banco de dados para o treinamento de uma rede neural de um simulador de reator de digestão anaeróbia com seus os valores de entrada (Temperatura, pH inicial e concentração de glicose) e de saída (Eficiência na degradação do substrato, Rendimento de H_2 e taxa na média de produção de H_2) de um reator de digestão anaeróbia, tendo como objetivo de maximizar a produção de H_2 por meio de glicose como substrato, o que simula os efluentes que possuem predominância de matéria orgânica dissolvida (Wang e Wan, 2009).

Tabela 2 – Desenho estrutural para a construção da rede neural.

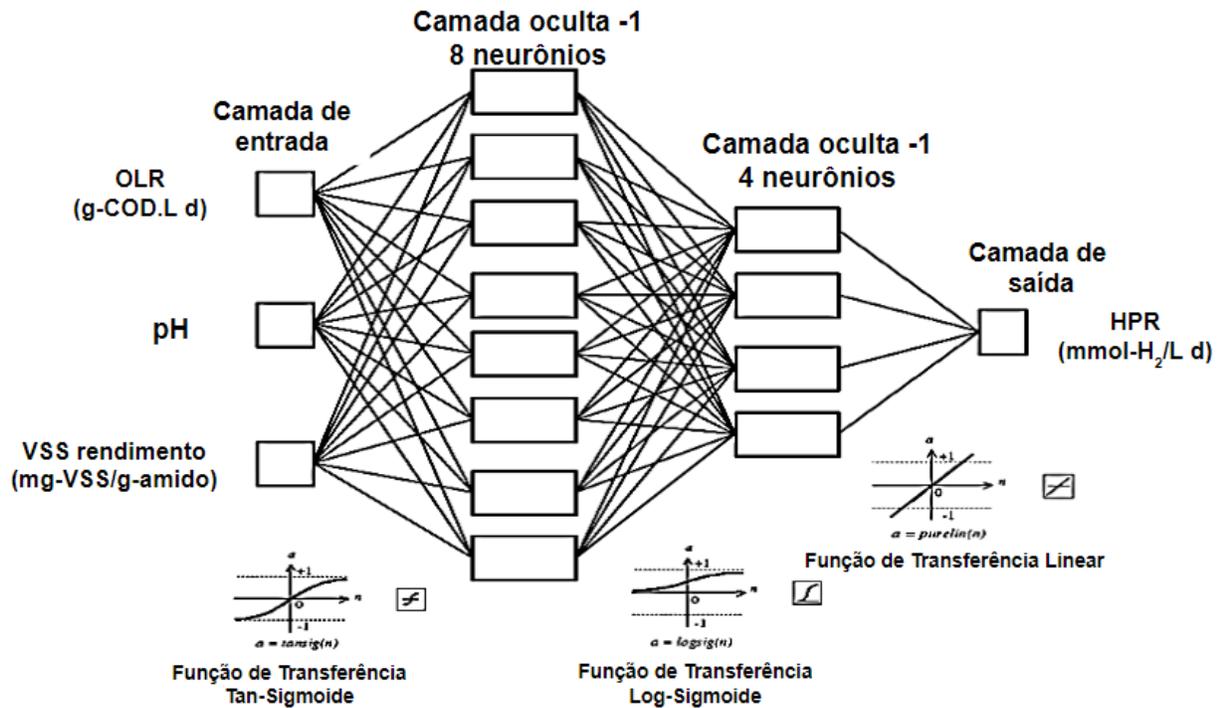
Temperatura (°C)	pH inicial	Concentração de Glicose (g/L)	Eficiência na degradação do substrato (%)	Rendimento de H₂ (mL/g glucose)	Média na taxa de produção de H₂ (mL/h)
30,0	6,0	10,0	70,5	236,8	8,4
30,0	7,0	10,0	80,7	262,0	9,8
30,0	8,0	10,0	75,8	224,7	9,1
30,0	9,0	10,0	52,5	136,5	6,3
31,6	7,0	25,0	79,0	131,9	12,3
35,0	6,0	10,0	82,6	278,8	9,7
35,0	6,0	20,0	74,8	123,1	12,1
35,0	6,0	30,0	83,0	71,6	12,2
35,0	8,0	10,0	83,6	264,6	10,5
35,0	8,0	20,0	75,0	200,9	15,6
35,0	8,0	30,0	83,0	169,3	18,9
35,0	9,0	10,0	64,6	160,7	7,3
40,0	5,3	25,0	79,6	49,0	8,3
40,0	6,0	10,0	80,4	277,9	9,8
40,0	7,0	16,6	70,5	195,0	9,6
40,0	7,0	25,0	95,2	282,3	23,6
40,0	7,0	33,4	84,4	158,6	16,5

40,0	8,0	10,0	87,5	263,7	10,7
40,0	8,7	25,0	80,5	145,4	9,5
40,0	9,0	10,0	60,2	160,2	7,4
45,0	6,0	10,0	71,0	228,2	8,3
45,0	6,0	20,0	75,7	75,1	5,8
45,0	6,0	30,0	81,7	37,7	4,5
45,0	7,0	10,0	80,0	252,5	9,7
45,0	8,0	10,0	72,2	216,5	9,0
45,0	8,0	20,0	73,6	94,8	5,7
45,0	8,0	30,0	78,2	40,5	5,3
45,0	9,0	10,0	52,3	131,5	6,3
48,4	7,0	25,0	79,8	30,1	3,5

Fonte: adaptado de Wang e Wan (2009).

Na Figura 10 observa-se um exemplo de estrutura de uma rede neural de controle da digestão anaeróbia, segundo estudo dos Nasr *et al.* (2014), após o uso dos dados de entrada/*input* e saída/*output* para a elaboração das fórmulas/cálculos internos a fim de possuir um controle fino do simulador de reator na produção máxima de H_2 .

Figura 10 – Representação de uma configuração de rede neural para digestão anaeróbia.



Legenda: OLR = TCO; HPR = Pico/Máximo na taxa de produção de H_2 .

Fonte: Nasr *et al.* (2014).

Em resumo, observa-se no Tabela 3, alguns artigos relacionados com o controle da rede neural em diversas formas de tratamento de efluentes, em especial, no tratamento de água por meio da digestão anaeróbia e seus principais resultados.

Tabela 3: Aplicabilidade do controle neural para diversos tratamentos.

Aplicabilidade	Variáveis de Entrada	Variáveis de Saída	Referências
Otimizar a produção de H ₂	Temperatura, pH e concentração de substrato	Produção de bioH ₂	Wang e Wan (2009a)
Otimizar a produção de H ₂	TCO, o pH e o rendimento de sólidos suspensos voláteis	Taxa de produção de H ₂	Nasr <i>et al.</i> (2014)
Demonstrar a eficiência do controle neural	TCO, o TRH e a alcalinidade do bicarbonato	Concentração de H ₂ , taxa de produção de H ₂ , rendimento de H ₂ , carbono orgânico total e os produtos aquosos do efluente (acetato, propionato, butirato, valerato e caproato)	Mu e Yu (2007)
Otimizar a produção de H ₂	pH inicial, o substrato misto, idade e concentração do inóculo	Os valores de rendimento de H ₂	Prakasham, Sathish e Brahmaiah (2011)
Produção de água potável por meio da ultrafiltração utilizando membranas	vazão do ultrafiltrado, a turbidez durante os ciclos e as medições de pressão no início do ciclo	Medições de pressão no final do ciclo	Delgrange <i>et al.</i> (1998)

Fonte: o autor.

Ademais outros trabalhos também apresentaram resultados interessantes por meio do controle neural, como:

1. Wang e Wan (2009b) demonstraram que há maior eficiência na produção de H₂ por meio do modelo de rede neural (360,5 mL de H₂/g de glicose) do que a metodologia de superfície de resposta (289,8 mL H₂/g de glicose);
2. Rosales-Colunga, García e Rodríguez (2010) destacaram um aumento na produção de H₂ por meio do uso da bactéria *Escherichia coli* modificada geneticamente *com* e *sem* o controle fino do pH. Tal trabalho demonstrou o grande sucesso da rede neural para estimar a produção de H₂.

Seguindo a tendência atual de controle e de automação de processos, e do uso cada vez mais amplo de ferramentas da inteligência artificial, as contribuições anteriormente destacadas mostram que a área de tratamento de efluentes e produção de H₂ não é uma exceção. Esses

trabalhos mostraram, acima de tudo, que projeções futuras e perspectivas atuais definem um caminho e os próximos passos para maximizar a eficiência e melhorar os desempenhos previstos para o tipo de processo em questão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

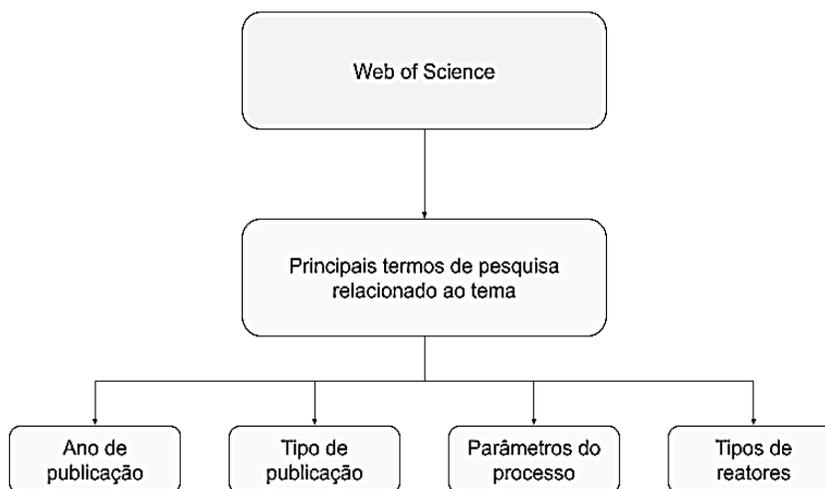
Com o objetivo de estudar a utilização e eficiência de processos com os reatores de biofilme empregados na produção de hidrogênio, metano entre outros gases por rota anaeróbica, realizou-se um levantamento de artigos científicos por meio da base de dados Thomson Reuters ISI Web of Knowledge (*Web of Science*) com pesquisas relacionadas ao tema: “anaerobic digestion”, “hydrogen production”, “biofilm reactors” entre outros.

Após as pesquisas, foram avaliadas e selecionadas bibliografias focadas em reatores HALF, porém, por ser um reator ainda não muito explorado e com bibliografias antigas (antes de 2019) não se obteve material suficiente para seguir com o foco apenas nesse reator.

Desta forma, ampliou-se a pesquisa para todos os tipos de reatores de biofilme como citado na seção Reatores (item 2.7 REATORES). Contudo, nesse momento, houve a necessidade de uma maior seleção para que o trabalho pudesse ser assertivo. Então, à pesquisa avançada foi aplicado um filtro de ano e tipo de arquivo, o que tornou viável o volume de bibliografias buscadas para o tema nos últimos dois anos (ver Figura 11).

Depois desses critérios, a pesquisa bibliográfica teve outro afinamento com os parâmetros mais importantes para o processo como: temperatura, pH, tipo do reator, tempo de retenção hidráulica, taxa de carregamento orgânico e substrato. Também houve a necessidade de outras pesquisas bibliográficas para complementação da revisão bibliográfica.

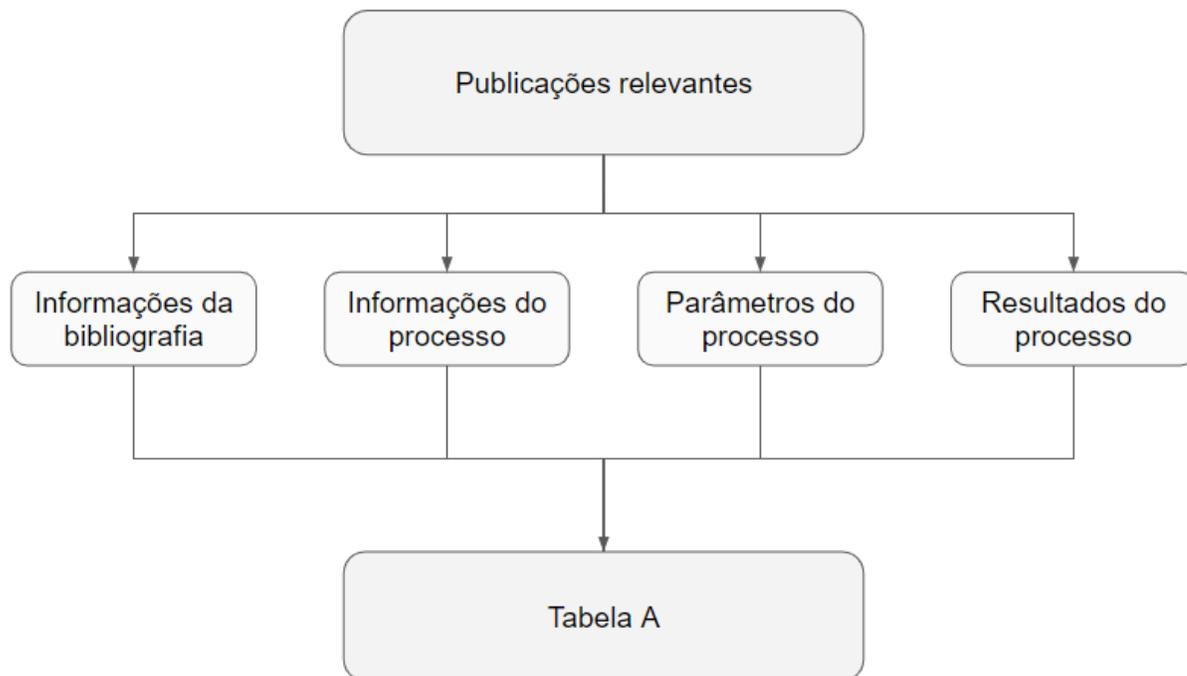
Figura 11 – Fluxo do procedimento de pesquisa bibliográfica.



Fonte: Acervo pessoal, 2022.

Os 29 artigos selecionados foram organizados em uma tabela contendo as principais informações como: referência, título, palavras-chave, objetivo, reator, ano, resumo, material do leito e os principais parâmetros do processo como: substrato, tempo de retenção hidráulica, tipo de operação, temperatura, demanda química de O_2 e taxa de carregamento orgânico. A tabela também conta com os principais resultados obtidos no processo, como a produção de H_2 , produção de CH_4 e redução de DQO (ver Figura 12).

Figura 12 – Fluxograma da realização da classificação da referência bibliográfica.



Fonte: Acervo pessoal, 2022.

Por fim, foram analisados os dados elaborando tabelas para avaliação medindo termos quantitativos e qualitativos trazendo os resultados e conclusões finais respondendo o objetivo proposto no trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um levantamento de diversos artigos foi realizado para avaliar o avanço da pesquisa científica no tratamento de efluentes por meio de reatores de biofilme, a fim de discutir seus benefícios, possíveis desafios e futuras direções. A revisão teve por interesse buscar entender as principais características e a distribuição dos diferentes aspectos das publicações realizadas mais recentemente e afunilando em relação às publicações mais relevantes. Também, o presente trabalho analisou as faixas de parâmetros empregados, o objetivo dos estudos e a variação de diferentes métricas por meio dos resultados experimentais encontrados nos artigos pesquisados.

Primeiramente, deve-se salientar que existem inúmeros trabalhos que utilizam os mais diversos substratos para o tratamento por reatores de biofilme, a saber: caldo/vinhaça/melaço de cana-de-açúcar, xilose, glicose, glicerol, lodo/esgoto, isoftalonitrila, águas residuais de cervejaria, domésticas e de pecuária e avicultura (ver Tabelas 4 e 5). Estes trabalhos vêm se consagrando como os precursores e modelos para futuras aplicações em grandes sistemas de tratamento de efluentes. Dentre as mais diversas formas de tratamento (processos aeróbios, anóxicos e anaeróbios), existem mais de 400 plantas de grande porte espalhadas em 22 países, além de centenas de pequenas unidades locais ao longo da Alemanha (RUSTEN *et al.*, 2006). Tal tendência é o aumento destas plantas, em especial as plantas que utilizam processos anaeróbios, visto a grande variedade de substratos e os diversos benefícios que eles oferecem.

4.1 PRODUÇÃO DE H₂

A Tabela 4 apresenta os dados da pesquisa bibliográfica tendo como interesse principal a produção ou rendimento de H₂ ao longo do processo anaeróbio. A pesquisa mostrou que um dos principais parâmetros variáveis é o TRH. Este parâmetro pode ser alterado ao longo do experimento de forma crescente (PARANHOS e SILVA, 2020; MARI *et al.*, 2020; MORENO DÁVILA *et al.*, 2020; FUESS *et al.*, 2021) ou decrescente (FERREIRA *et al.*, 2019; FUESS *et al.*, 2019), sendo o mais comum a forma crescente. Também, há trabalhos que manteve esta parâmetro de forma estacionária (KONGIAN *et al.*, 2019; ASENSIO *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2020; SINHAROY e PAKSHIRAJAN, 2021;) variando outros parâmetros. Tal parâmetro, como exposto no item 2.6.2, é importante para a produção do H₂, visto que todo o ciclo de tratamento pelo processo anaeróbio (ver item 2.5.3.2) para a produção de H₂ depende da proliferação bacteriana dentro do reator e sua manutenção ali dentro de tal forma que uma alta TRH pode carrear as bactérias para fora do reator diminuindo a produção de H₂, bem como uma baixa TRH pode aumentar muito o H₂ ali presente e, conseqüentemente, diminuir o pH (BERNAL, MENEZES E SILVA, 2021) o que pode eliminar as bactérias metanogênicas (AKHBARI, CHUEN e IBRAHIM, 2021) e, portanto, a produção de CH₄.

A Tabela 4 mostrou muitas formas diferentes na apresentação dos relacionados com a produção de H₂, o que torna difícil a comparação entre as pesquisas levantadas. As formas de apresentação dos dados são as seguintes: **a)** produção de H₂, expresso em mol H₂/mol substrato; **b)** rendimento de H₂, expresso em L H₂/dia; **c)** rendimento de H₂, expresso em mL H₂/Kg DQO; **d)** teor máximo de H₂, expresso em % de H₂. Por meio da quantidade medida de produção máxima de hidrogênio, das diferentes formas, pode-se listar os maiores dados levantados que são, respectivamente: **a)** 1,52 mol H₂/mol hexose (FERREIRA *et al.*, 2019); **b)** 8,5 L H₂/dia (FUESS *et al.*, 2021); **c)** 0,34 mL H₂/Kg DQO (RAMOS; SILVA, 2020); e **d)** 89% de H₂ (PARANHOS; SILVA, 2020). Apesar dos diferentes formatos apresentados, é interessante notar que houve uma particularidade entre os três primeiros dados (itens **a** – **c**) que é a mesma temperatura para a máxima produção de H₂ que foi de 55 °C, enquanto que a temperatura para item **d)** foi de 40 °C.

Como apresentado na revisão bibliográfica, o estudo de Lovato *et al.* (2021) demonstrou que há uma vantagem no aumento lento da temperatura até 55°C nas rotas de produção de H₂, o que foi apresentado no levantamento bibliográfico. Isto foi anteriormente confirmado por Sattar *et al.* (2016) utilizando-se substratos de palha e resíduo de arroz. Segundo CCE (2000),

temperaturas abaixo de 35°C demonstram dificuldades para o funcionamento de um reator por digestão anaeróbia devido ao baixo crescimento bacteriano. No intervalo entre 25°C e 40°C, há um crescimento gradual na degradação da matéria orgânica, o que depende das diversas populações de microrganismos envolvidos e de suas temperaturas ótimas. Já na temperatura de 55°C, ocorre um rendimento máximo na produção de hidrogênio, principalmente nos regimes termofílicos como é o caso do estudo de Oliveira *et al.* (2020) que houve predominância da bactéria produtora de H₂, a *Thermoanaerobacterium*. Assim sendo, apesar de não ter sido o objeto de investigação, pode-se supor que os trabalhos dos itens **a)**, **b)** e **c)** provavelmente tiveram a proliferação deste gênero de bactéria, enquanto que no item **d)** houve predominância de um regime mesofílicos que possui temperatura mais favorável para o crescimento dos microrganismos de 35°C e que possui um rápido declínio na degradação da matéria orgânica em valores acima de 45°C, quando ultrapassa o limite de crescimento mesofílicos (CCE, 2000).

Por fim, outros elementos no reator de digestão anaeróbia que podem contribuir significativamente na produção de H₂ é inclusão de dois estágios de digestão anaeróbios, um pelo reator acidogênico (AFBR-A), para a produção de H₂, e outro reator metanogênico (AFBR-S) para a produção de CH₄ (RAMOS; SILVA, 2020). Em seu trabalho, eles demonstraram um rendimento de energia de 52,8 % maior no sistema de dois estágios quando comparado a outro com apenas um único estágio, de reator acidogênico. Isto é corroborado com o estudo de Mari *et al.* (2020) que demonstrou uma produção energética estimada em 105 KJ/L de efluentes de mandioca/dia, tendo ambos os reatores, acidogênico e metanogênico, em sequência.

Tabela 4 – Trabalhos apresentando resultados da produção de H₂ pela digestão anaeróbia utilizando reatores de biofilme.

Substrato	TRH	Reator	Objetivos	O que foi variado?	Tipo de operação	Temp. (°C)	Principais Resultados	Referências
Caldo de cana-de-açúcar	8 a 1h	AFBR-30 e AFBR-55	Avaliar efeitos do TRH	TRH e Temperatura	Contínuo	30 e 55	Maior produção de H ₂ (1,52 mol/mol hexose) no menor TRH (1h) e na maior temperatura (55° C).	Ferreira <i>et al.</i> (2019)
Xilose	4h	AFBR - biofilme	Analisar a produção de H ₂	2 reatores: de grânulos e de biofilme	Contínuo	55	Maior rendimento e taxa de produção de H ₂ (15 L/dia) no reator granular	Kongjan <i>et al.</i> (2019)
Glicerol (G)	0,76 a 9,24 h	AFBR	Avaliar os efeitos individuais e interativos do G influente e do TRH para otimizar a produção de H ₂	TRH	Contínuo	30	Teor máximo de H ₂ (89%) em 2,6 g/L e 4,58 h e rendimento máximo de H ₂ (0,31 mol H ₂ /kg DQO aplicado nas condições de 18,0 g/L e TRH de 7,72 h).	Paranhos e Silva (2020)
Vinhaça de cana-de-açúcar	Variável nos 2 AFBR	AFBR-A e AFBR-S	Avaliar a viabilidade da produção de H ₂ e CH ₄ em dois estágios de digestão anaeróbia termofílica da vinhaça de cana-de-açúcar usando um reator anaeróbio acidogênico de leito fluidizado (AFBR-A) com TRH de 4h e um AFBR metanogênico (AFBR-S) com TRHs de 24 h-10 h.	Inclusão de 2 estágios de digestão anaeróbica	Contínuo	55	<ul style="list-style-type: none"> • AFBR-A: teor máximo de H₂ de 23,9%, taxa de produção de H₂ 1,30 L/dia e um rendimento de 0,34 mmol H₂/g CODap • AFBR-S: teor máximo de CH₄ de 74,5%), taxa de produção de 5,57 L CH₄/dia/L e um rendimento de 0,26 L CH₄/g COD. 	Ramos e Silva (2020)
Efluentes de mandioca	6, 8 e 12h	AnSBBR acidogênico e metanogênico	Determinar o potencial energético de efluentes de mandioca num sistema de dois estágios (BioH ₂ + BioCH ₄) composto por reatores de biofilme de sequenciamento	TRH e TCO	-	130 a 135	Produção estável de metano (>78%) e máxima em TRH de 6h e TCO de 12 g/L/dia; produtividade de H ₂ de 0,7 L/dia; produção energética estimada 105 KJ/L/dia	Mari <i>et al.</i> (2020)

			anaeróbio em batelada (AnSBBR)					
Lodo	1, 3 e 6h	UASB	Estudar o efeito da fermentação e dos TRHs utilizando metodologia de resposta de superfície para produção de H ₂ utilizando material sintético	TRH	Contínuo	50 aquecido até 100	Produção de H ₂ 4,34 L/dia	Moreno Dávila <i>et al.</i> (2020)
Águas Residuais de cervejaria	9h	AFBR x ME-FBR	Avaliar a capacidade de resiliência de um novo conceito denominado reator microbiano eletroquímico de leito fluidizado (ME-FBR)	Inclusão de reator microbiano eletroquímico	Contínuo	25	Maior geração de hidrogênio por meio da ME-FBR do que AFBR	Asensio <i>et al.</i> (2021)
Injeção de CO	48h	MBBR	Demonstrar a capacidade de um consórcio microbiano anaeróbio para a produção de biohidrogênio a partir de CO usando um reator de biofilme de leito móvel (MBBR)	Injeção de CO	Contínuo	30	Produção de H ₂ de 19,5 mmol para 36 mmol de CO de entrada; < 10% de CO desviado para formação de acetato.	Sinharoy e Pakshirajan (2021)
Melaço de cana-de-açúcar	1, 18 6 e 10h	AnSTBR	Finalizar a otimização completa da produção contínua de bioH ₂ termofílica (55 ° C) de longo prazo (630 d) a partir do melaço, definindo níveis adequados de tempo de retenção hidráulica (TRH)	-	Contínuo	55	Volume de H ₂ 8,5 L/dia e 5,6 mmol/g CHt no TRH de 10h.	Fuess <i>et al.</i> (2021)
Melaço de cana-de-açúcar	4 h	AnSTBR-A	Avaliar a produção de bioH ₂ em pH desfavorável (3,80) usando melaço (AnSTBR-A)	-	Contínuo	55	O rendimento de hidrogênio (HY) foi 1,18 mol H ₂ /mol carboidratos totais com predomínio de <i>Thermoanaerobacterium</i>	Oliveira <i>et al.</i> (2020)

Vinhaça de cana-de-açúcar	24, 16, 12, 6 e 4 h	(AnSTBR)	Avaliar uma aplicação inovadora do AnSTBR na fermentação escura termofílica de vinhaça de cana-de-açúcar visando a produção de bioH ₂	TRH	Contínuo	55	Alta produção de H ₂ : 2.074 NmL/d; lactato é o substrato primário para a produção de bioH ₂ ; três vias metabólicas de acordo com o pH: produção de lactato (pH <5,0); produção de bioH₂/butirato (pH = 5,0-5,5) e produção de bioH₂/sulfato - sistemas redutores (pH > 6,0)	Fuess <i>et al.</i> (2019)
---------------------------	---------------------	----------	--	-----	----------	----	--	----------------------------

Fonte: o autor.

4.2 REDUÇÃO DE DQO E OUTROS COMPOSTOS

A Tabela 5 apresenta os dados do levantamento bibliográfico que relacionam diversos de reatores de digestão anaeróbia com seus variados resultados, em especial, a redução da DQO. Novamente, ocorre uma difícil interpretação dos dados levantados devido os diferentes substratos utilizados, TRH e particularidades do que cada projeto objetiva apresentar.

Ao analisar os dados do levantamento, foi encontrado sete trabalhos que apresentaram os dados de redução/remoção de DQO em %. Ao considerar a média dos resultados apresentados, que foi cerca de 80%, é possível afirmar que os reatores de biofilme possuem alta eficiência para a clarificação da água por meio da redução da matéria orgânica de seus efluentes utilizando-se os mais variados processos de tratamento anaeróbio.

Entre os dados levantados, tem-se o estudo de Chen *et al.* (2019A), realizado com águas domésticas, o qual apresentou a maior redução da DQO (95%) utilizando-se dois reatores (um reator AFBR conectado a outro AFMBR), tendo os minerais de zeólita como transportadores. Estudos de Sardá (2006) demonstraram a eficiência do uso deste mineral para remoção de dejetos de suínos, o que é devido a sua troca catiônica (PERGHER *et al.*, 2005). Isto deve estar relacionado com a elevada redução da DQO apontada no estudo de Chen *et al.* (2019A), no qual a zeólita provavelmente foi a responsável pela adsorção de cátions de NH_4^+ do efluente doméstico, o que também ocorreu em trabalho experimentais anteriores realizados com diferentes massas de zeólitas (SONNENHOLZNER, 2004). Desta forma, é possível aprimorar ainda mais os resultados de um reator de biofilme com processos anaeróbios, como é o caso do uso da zeólita.

Outra forma de otimização na redução/remoção de DQO utilizando-se reatores de biofilme em processos anaeróbios, é um controle fino do pH o que ocorreu no estudo de Fuess *et al.* (2021) por meio de um controle fino do pH entre 5,0 a 6,0. Tal estudo apresentou três vias metabólicas responsáveis pela produção do H_2 e, logicamente, pela redução da DQO, o que torna o tamponamento uma alternativa a ser incluída como otimização da redução de DQO. Sabe-se que, no caso, a vinhaça de cana-de-açúcar possui um extremamente pH ácido, de 4,0 a 5,0 (SALOMON; LORA, 2009) e para a produção do hidrogênio pelas vias de lactato (pH < 5,0), butirato (pH = 5,0-5,5) e sulfato (pH > 6,0) é necessário um tamponamento da vinhaça o que pode ser realizado por meio de adição de bicarbonato de sódio, NaHCO_3 (GUWY *et al.*, 1997;

TORRES *et al.*, 2005; CABELLO; SCOGNAMIGLIO; TERÁN *et al.*, 2009), o que elevou a redução de DQO acima de 80%.

Ademais, é importante salientar que dois artigos apresentaram uma inovação utilizando um reator eletroquímico, o qual obteve excelentes resultados com uma maior redução de IPIN (Isoftalonitrila - ASENSIO *et al.*, 2021), e maior redução de DQO e N₂ Total (CUI *et al.*, 2020), ambos em alta tensão. Técnicas de eletroquímica, como a eletroflotação, eletrocoagulação, redução eletroquímica, eletro-Fenton, eletrooxidação, entre outras, podem ser combinadas com os reatores de biofilme de tratamento por digestão anaeróbia para otimizar os resultados de degradação/redução da DQO, entre outros elementos dos efluentes. Estudos com derivados de petróleo, óleo diesel, demonstraram a grande eficiência de reatores eletroquímicos, em especial, a eletro-oxidação para a remoção de poluentes orgânicos nos efluentes (SANTOS, 2021). Desta forma, esta é outra técnica que pode ser incorporada para otimizar os resultados dos reatores de biofilme anaeróbio.

Por fim, também foram listados outros trabalhos com reatores de biofilme anaeróbios com resultados muito interessantes, como:

- a produção de que foram capazes de redução outros componentes como 1,3-propanodiol e ácido propiônico (PARANHOS; SILVA, 2020) tendo o glicerol como substrato;
- 98% de redução do componente tóxico 4-Nonilfenol (4-NP), capaz de desregular o sistema endócrino, tendo o esgoto como substrato (DORNELLES *et al.*, 2020);
- elevada estimativa na produção de energia elétrica, da ordem de 66.585 MWh/ano, por meio da produção de CH₄ pelo tratamento anaeróbio metanogênico em 2,38 x 10⁷ m³/ano de vinhaça de cana-de-açúcar (BULLER *et al.*, 2020);
- elevada remoção de dois antibióticos (SMX – Sulfametoxazol; CIP – Ciprofloxacina), por meio de dois reatores, frequentemente encontrados em esgotos sanitários: **APBR**: remoção de 85% para SMX e 81% para CIP; **ASBR**: 83% para SMX e 81% para CIP (CARNEIRO *et al.*, 2019).

Tabela 5 – Trabalhos apresentando resultados na redução de DQO e outros componentes por meio da digestão anaeróbia utilizando reatores de biofilme.

Substrato	TRH (horas)	Reator	Objetivos	O que foi variado?	Tipo de operação	Temp. (°C)	Principais Resultados	Referências
Águas residuais domésticas com zeólitas naturais	3 a 4	AFBR e AFMBR	Avaliar redução de DQO	Inserção de sulfato de redução	Contínuo	20-35	95% da DQO removidos no AFBR após 30 dias; 41% da redução da DQO devido ao sulfato	Chen <i>et al.</i> (2019A)
Águas residuais municipais	4,5 a 13,5	AFMBR e AFBR	Remoção de 4 produtos farmacêuticos	TRH	Contínuo	-	AFMBR possui maior eficiência na remoção de DQO e COD em alta TRH	Chen <i>et al.</i> (2019B)
Efluentes contaminados com óleo	30 dias	AnMBBR e ACR	Avaliar diferentes reatores na degradação de resíduos com óleo	2 reatores AnMBBR e ACR	Contínuo	37	Maior produção de CH ₄ no AnMBBR em 37°C e maior remoção de COD (67%)	Norgan-Sagastume <i>et al.</i> (2019)
Isoftalonitrila (IPN)	2, 2 e ½, 3 e 4 dias	AFBR-EF A	Utilizar campo elétrico no AFBR para a redução aprimorada de IPN	Tensões de saída: 0, 1,2, 1,4 e 1,6 V	Contínuo	35	Aumento da taxa de carreamento (redução de IPN) de 3,51 para 14,98 mol/m ³ /dia em alta tensão.	Cui <i>et al.</i> (2020)
Glicerol (G)	0,76 a 9,24 h	AFBR	Avaliar os efeitos individuais e interativos do G influente e do TRH para otimizar a produção de 1,3-PD e HPr	TRH	Contínuo	30	Rendimento máximo: * 1,3 – PD em 10g/L e 9,24 h e * HPr em 15 g/L e 2 h	Paranhos e Silva (2020)
Esgoto	18 H	AFBR	Avaliar a remoção e degradação de 4-nonilfenol (4-NP)	Aumento da concentração de 4-NP (4 fases)	Contínuo	22	Remoção de 4-NP estável (98%), sendo maior na Fase IV; 70% degradado e 1% adsorvido pela areia; seleção microbiana;	Dornelles <i>et al.</i> (2020)
Águas Residuais	-	AFBR + FO-MD	Avaliar a melhora do tratamento de águas	Inclusão de membrana	Contínuo	15	Remoção de 80% de N ₂ da amônia (4 a 5,6 mg/L);	Kwon <i>et al.</i> (2021)

			residuárias a partir da adição de uma membrana no AFBR	de osmose direta (MD)			praticamente remoção de todo fósforo.	
Águas Residuais de cervejaria	9h	AFBR x ME-FBR	Avaliar a capacidade de resiliência reator microbiano eletroquímico de leito fluidizado (ME-FBR)	Inclusão de reator microbiano eletroquímico	Contínuo	25	Aumento da taxa de remoção de DQO e da taxa de remoção de nitrogênio total	Asensio <i>et al.</i> (2021)
Efluentes da digestão anaeróbia de pecuária e avicultura	10 dias	A-SBPR (fotobioreator de lote assistido por algas)	Estudo sobre os efeitos dos tratamentos em diferentes parâmetros, incluindo COD, TN, AN e TP. Análise na diversidade da comunidade bacteriana usando a análise de sequenciamento de alto rendimento.	Inclusão de microalgas	Contínuo	30	Alta degradação de DQO (73%), de Nitrogênio Total (80%) e Fósforo Total (95%).	Feng L <i>et al.</i> (2021)
Vinhaça de cana-de-açúcar	58 dias	APBR	Avaliação dos benefícios da substituição de fertilizantes minerais pela vinhaça biodigesta.	-	Contínuo	200	Alta degradação de DQO (59,7%); rendimento de 3,8 L de CH ₄ para 2,5 L de vinhaça; geração de 66.585 MWh/ano de energia elétrica numa vinhaça com $2,38 \times 10^7$ m ³ /ano	Buller <i>et al.</i> (2020)
Esgoto doméstico com antibiótico	12 h	ASBR e APBR	Avaliou a aplicabilidade de biorreatores de leito fixo em duas configurações na remoção de Sulfametoxazol (SMX) e Ciprofloxacina (CIP), 2 antibióticos	Uso de dois biorreatores	Contínuo	30	Alta degradação de DQO (88%); Desempenhos semelhantes: APBR : 85% para SMX e 81% para CIP; ASBR : 83% para SMX e 81% para CIP.	Carneiro <i>et al.</i> (2019)
Vinhaça de cana-de-açúcar	24 a 1 h	EGSB	Avaliar o efeito da variação do TRH na fermentação da vinhaça	TRH e EGSB	Contínuo	30	Conversão de carboidratos >60% nos três reatores; produção de H ₂ de 8,77 L/dia;	Bernal <i>et al.</i> (2021)

			(10, 20 e 30 g DQO/L) em três reatores (EGSB)				maiores produções de ácidos propiónico, acético e butírico no TRH de 1 h.	
Esterco de vaca diluído em água	24 h	MABR	Efeitos do tratamento com reator MABR em efluente da fermentação anaeróbia de esterco de vaca	Diluição do esterco	Contínuo	30	Altas taxas de remoção de NH ₄ + -N (90%) e de DQO (85%) em diferentes razões de diluição	Gong W <i>et al.</i> (2020)

Efluente industrial rico em sulfato	12 h	AnSTBR	Avaliar a participação de bactérias redutoras de sulfato (SRB) e arqueias metanogênicas (MA) no processo anaeróbico de esgoto rico em sulfato	Aumento de 1,7 a 50 g NaCl/L	Contínuo	30	Praticamente, até 35 g NaCl/L 1, MA e SRB participaram igualmente da DQO; inibição da MA em alta concentração de NaCl; remoção de sulfato em 64 %.	Oliveira <i>et al.</i> (2021)
Melaço de cana-de-açúcar	10 h	AnSTBR	Avaliar a produção de metano termofílico (55 °C) a partir do melaço fermentado de dois reatores anaeróbios de leito estruturado	Duas estratégias de alcalinização com NaHCO ₃ e NaOH	Contínuo	55	Tampão de ambas em TCO de 7,5 kgDQO/m ³ /dia são suportados apenas pela NaHCO ₃ em 15 kgDQO/m ³ /dia; com remoção da DQO acima de 80%.	Fuess <i>et al.</i> (2021)
Águas residuais sintéticas de força doméstica	12 h	MBBR	Avaliar o efeito do tratamento de choque com amônia livre no processo de nitrificação do biofilme principal	Aplicação de choque de amônia	Contínuo	22	A atividade de NOB foi eliminada após uma única exposição de dois dias a choque de amônia livre e não se recuperou sob OD de 0,2 mg O ₂ / L em dois meses	Wang <i>et al.</i> (2020)
Águas residuais de condomínio com alimento	80 dias	MBBR-MBR	Avaliar a aceitabilidade da tecnologia e a sustentabilidade do sistema de desperdício zero.	-	Contínuo	Ambiente	Taxa interna de retorno econômica (9%), o valor presente líquido (US\$ 2.222,00) e o custo/benefício (1,44).	Sakcharoen <i>et al.</i> (2021)
Vinhaça de cana-de-açúcar e glicerol destilado	105 dias	AnSTBR	Avaliar a aplicabilidade e desempenho do AnSTBR para a co-digestão anaeróbia mesofílica (30 °C) contínua (105 dias) de vinhaça de cana-de-açúcar e glicerol destilado sob taxas de carga orgânica crescentes	TCO de 0,5 a 5,0 Kg de COD/m ³ /dia	Contínua	30	O rendimento de CH ₄ foi 211 mL/g de COD. Alta eficiência de remoção de DQO total (77,1%), carboidratos (81,9%) e teor de glicerol (99,7%). A rápida biodegradabilidade do glicerol reforçou a importância de aumentar gradualmente a carga orgânica para evitar o acúmulo de ácidos voláteis e manter um sistema de co-digestão estável a longo prazo.	Borges <i>et al.</i> (2022)

Fonte: o autor.

5 CONCLUSÕES

O levantamento bibliográfico permitiu a revisão de contribuições relevantes na área de tratamento de efluentes através de reatores de biofilme e a produção de biogás, em especial, a produção de hidrogênio. Conforme destacado nas Tabelas 4 e 5, considerou-se os principais parâmetros de variabilidade num reator de biofilme como o TRH, a temperatura e o pH, mas, também, a inclusão de variáveis (como dois reatores ou um outro reator diferente, como o eletroquímico) que melhoraram a eficiência dos reatores. Além disso, o levantamento revelou um cenário promissor em que os reatores podem ser utilizados com diferentes substratos (águas residuais, vinhaça de cana-de-açúcar, resíduo de mandioca, etc.) para o tratamento.

As revisões da literatura técnico-científica fornecem status e *feedback* sobre os assuntos sob revista, destacando suas principais atividades em andamento. Trata-se de uma importante via para comunicar os avanços e transferir conhecimento entre os membros de uma mesma área de interesse. Desta forma, o presente levantamento bibliográfico cumpriu o objetivo proposto ao elencar as mais recentes contribuições sobre o uso de reatores de biofilme no tratamento de efluentes e na produção de H₂, identificar tendências nesta área do conhecimento, bem como destacar os benefícios, os possíveis desafios e as perspectivas futuras para o tratamento de efluentes por meio de reatores de biofilme.

A abordagem com foco nas principais características e nos diferentes aspectos das publicações mais recentes, afinando a abrangência para as mais relevantes, mostrou-se uma estratégia adequada para a revisão, atribuindo-lhe método e dando sequência ao “fio da meada” do texto. A análise das faixas de parâmetros operacionais, do objetivo de cada estudo individual e da variação das diferentes métricas por meio dos resultados experimentais disponibilizados nos artigos pesquisados (Tabelas 4 e 5), permitiu estabelecer elos de comparação mais estreitos entre uma e outra técnica.

Ademais, a revisão igualmente revelou que existe no Brasil uma demanda não atendida que deixa uma parte significativa da população sem saneamento básico, descumprindo a Lei n.º 14.026/2020, e que o tratamento biológico anaeróbico é uma interessante alternativa para mudar essa realidade.

Por fim, ao destacar a recente conjuntura de uma área específica do saneamento e contextualizar essa área como meta dentro do desenvolvimento sustentável da atual sociedade, foi

possível organizar informações relevantes tal como o início de futuras contribuições possa se beneficiar do conteúdo deste trabalho.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O propósito inicial do trabalho foi estudar a bibliografia de reatores de biofilme de leito fluidizado a fim de entender suas aplicações nos dias atuais. No decorrer do trabalho, tendo em vista que a maior parte da aplicação desses tipos de reatores é para tratamento de resíduos industriais e domésticos, conseguiu inseri-lo no em um contexto ambiental.

Apesar de ser um tema atual, encontrou-se dificuldade em encontrar contribuições recentes com o mesmo tipo de reator estudado. Com isso, houve uma longa jornada de busca bibliográfica, tendo em vista enriquecer o trabalho e concentrar o máximo de informações possíveis sobre o tema.

Ao longo do curso de engenharia química, o contato com os diferentes processos e tipos de reatores foram essenciais nessa revisão, ajudando tanto na busca quanto na análise. Também, o contato com ferramentas da área de controles de processos foi importante para entender as projeções futuras dos processos estudados e como os mesmos podem ser otimizados e melhorados.

Além da parte técnica, o contato com diferentes disciplinas trouxe expertise para lidar com cenários complexos e interligados, uma característica do curso de engenharia química. Sendo um ponto tão importante quanto a parte técnica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, J. O. *et al.* Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. **Int J Hydrogen Energy**, 44(29), 15072–15086. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.04.068>
- AKHBARI, A.; CHUEN, O. C.; IBRAHIM, S. Start-up study of biohydrogen production from palm oil mill effluent in a lab-scale up-flow anaerobic sludge blanket fixed-film reactor. **Int J Hydrogen Energy**, 46(17), 10191–10204, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.12.125>
- APPELS, L. *et al.* Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p.4295-4301, 2011.
- ARELLANO-GARCÍA, L. *et al.* Continuous hydrogen production and microbial community profile in the dark fermentation of tequila vinasse: Response to increasing loading rates and immobilization of biomass. **Biochemical Engineering Journal**, 172, 108049, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2021.108049>.
- ATLAS ESGOTOS. Despoluição das Bacias Hidrográficas. **Portal AtlasEsgotos**. 2022. Disponível em <http://atlasesgotos.ana.gov.br/>. Acesso em 29 nov. 2022.
- AYDIN, M.I. *et al.* A comparative review on clean hydrogen production from wastewaters. **Journal of Environmental Management**, 279, 111793. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.111793>
- BARCA, C. *et al.* Anaerobic biofilm reactors for dark fermentative hydrogen production from wastewater: A review. **Bioresource Technology**, 185, 386–398, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.02.063>
- BARROS, D. A. *et al.* Breve análise dos instrumentos da política de gestão ambiental brasileira. **Política & Sociedade**, v. 11, n. 22, p. 155-179. 2012.
- BERCHIELLI, T.T; MESSANA, J.D; CANESIN, R.C. Produção de metano entérico em pastagens tropicais. **Rev Bras Saúde Prod Anim**, 13(4), p. 954-968. 2012. Disponível em <https://www.scielo.br/j/rbspa/a/xm6rwcCg3grznQ4YH85qBBb/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em 22 nov. 2022.
- BERNAL, A. P.; MENEZES, C. A.; SILVA, E. L. A new side-looking at the dark fermentation of sugarcane vinasse: Improving the carboxylates production in mesophilic EGSB by selection of the hydraulic retention time and substrate concentration. **Int J Hydrogen Energy**, 46(24), p. 12758-12770. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.161>

BERNOUX, M. *et al.* CO₂ emission from mineral soils following land-cover change in Brazil. **Global Change Biology**, 7, p. 779-787. 2001. Doi: <http://dx.doi.org/10.1046/j.1354-1013.2001.00446.x>

BIROLI, W.G. Biodegradação do pesticida esfenvalerato por fungos de ambiente marinho. 1175. Dissertação de Mestrado (Química Orgânica e Biológica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

BORGES, A.V. *et al.* Co-digestion of biofuel by-products: Enhanced biofilm formation maintains high organic matter removal when methanogenesis fails. **Journal of Environmental Management**, 310, 114768. 2022. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114768>

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRASIL. Lei n.º 6.938, de 31 de agosto de 1982. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, 02 set. 1981.

BRASIL. MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Inventário brasileiro das emissões e remoções antrópicas de gases de efeito estufa**. Brasília. 2009. 16p. Disponível em: <http://pagina22.com.br/wp-content/uploads/2009/11/inventario1.pdf>. Acesso em: 2 maio 2019.

BRASIL. Lei n.º 14.026, de 15 de julho de 2020. Atualiza o marco legal do saneamento básico e altera a Lei n.º 9.984, de 17 de julho de 2000, para atribuir à Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) competência para editar normas de referência sobre o serviço de saneamento, a Lei n.º 10.768, de 19 de novembro de 2003, para alterar o nome e as atribuições do cargo de Especialista em Recursos Hídricos, a Lei n.º 11.107, de 6 de abril de 2005, para vedar a prestação por contrato de programa dos serviços públicos de que trata o art. 175 da Constituição Federal, a Lei n.º 11.445, de 5 de janeiro de 2007, para aprimorar as condições estruturais do saneamento básico no País, a Lei n.º 12.305, de 2 de agosto de 2010, para tratar dos prazos para a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, a Lei n.º 13.089, de 12 de janeiro de 2015 (Estatuto da Metrópole), para estender seu âmbito de aplicação às microrregiões, e a Lei n.º 13.529, de 4 de dezembro de 2017, para autorizar a União a participar de fundo com a finalidade exclusiva de financiar serviços técnicos especializados. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, 15 jul. 2020.

BULLER, L.S. *et al.* A spatially explicit assessment of sugarcane vinasse as a sustainable by-product. **Science of The Total Environment**, 765, 142717. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142717>

CABELLO, P.E.; SCOGNAMIGLIO, F.P.; TERÁN, F.J. Tratamento de vinhaça em reator anaeróbico de leito fluidizado. **Engenharia Ambiental**, 6(1), p. 321- 338, 2009.

CAMARILLO, M. K. & STRINGFELLOW, W.T. Biological treatment of oil and gas produced water: a review and meta analysis. **Clean Technol. Environ. Policy**, pp. 1127-1146. 2018.

CAPSON-TOJO, G. et al. Food waste valorization via anaerobic processes: a review. **Rev Environ Sci Biotechnol**, 15, p.499–547, 2016.

CCE. Guia Técnico de Biogás. *In: Energia*, D.G.D. (ed.). Centro para a Conservação de Energia, Algés, 14-24; 42-44; 51-61. 2000.

CHEN, W.H. *et al.* Treatment of campus domestic wastewater using ambient-temperature anaerobic fluidized membrane bioreactors with zeolites as carriers. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 49-54, p. 49-54. 2019A. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.10.010>

CHEN, W.H. *et al.* Removals of pharmaceuticals in municipal wastewater using a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 140, p. 29-36. 2019B. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.03.008>

CHERNICHARO, C.A.L. Reatores Anaeróbios. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais. 1ª ed. 2ª reimpressão. Belo Horizonte:UFMG, 2000.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA n.º 01, 13 de janeiro de 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental. **Diário Oficial da União**: seção 1, páginas 2548-1549, 17 fev. 1986.

CORDEIRO, R. B. Custos e benefícios com o reuso da água em condomínios residenciais: um desenvolvimento sustentável. 2009. f 156. **Dissertação de Mestrado** (Ciências Contábeis e Financeiras). Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, São Paulo, 2009.

CUNHA, S. & COELHO, M. C. Política e gestão ambiental. *In: CUNHA, S. & GUERRA, A.* (Orgs). **A questão ambiental**: Diferentes abordagens. Rio de Janeiro:Bertrand Brasil, 2003.

DAMIANOVIC, M.H.R.Z. **Degradação de pentaclorofenol (PCP) em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF)**. 175p. Tese de Doutorado (Saneamento Básico) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos., 1997.

DELGRANGE, V.N. *et al.* Neural networks for prediction of ultrafiltration transmembrane pressure: application to drinking water production, *J Membr Sci*, 150, p. 111–123, 1998.

DEMUTH, H.; BEALE, M.; HAGAN, M. **Neural Network Toolbox 5**: Users guide. Natick, MA, The MathWorks Inc, 2007.

DESSI, P. *et al.* Thermophilic versus mesophilic dark fermentation in xylose-fed fluidised bed reactors: Biohydrogen production and active microbial community. **Int J Hydrogen Energy**, 43(11), 5473–5485, 2018.

DEZOTTI, M.; LIPPEL, G.; BASSIN, J. P. **Advanced Biological Processes for Wastewater Treatment: Emerging, Consolidated Technologies and Introduction to Molecular Techniques.**

Springer International Publishing AG, pp. 37-74. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58835-3>

DORNELLES, H. S. 4-Nonylphenol degradation changes microbial community of scale-up Anaerobic Fluidized Bed Reactor. **J Environmental Management**, 267(1), 110575. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110575>

ELBESHISHY, E.; HAFEZ, H.; NAKHLA, G. Enhancement of biohydrogen producing using ultrasonication. **Int J Hydrogen Energy**, 35, p. 6184-6193.

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

FERREIRA, J. A. Resíduos sólidos e lixo hospitalar: uma discussão ética. **Cad Saúde Pública** 11(2), p. 314-320. 1995. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0102-311X1995000200015>

FERREIRA *et al.* HRT control as a strategy to enhance continuous hydrogen production from sugarcane juice under mesophilic and thermophilic conditions in AFBRs. **Int J Hydrogen Energy**, 44(36), p. 19719-19729. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.050>

FREIRE, R. S. *et al.* Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Quím Nova**, 23 (4), p. 504-511. 2000. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000400013>

FUESS, L. T.; ZAIAT, M.; NASCIMENTO, C. A. O. Thermophilic biodigestion of fermented sugarcane molasses in high-rate structured-bed reactors: Alkalinization strategies define the operating limits. **Energy Conversion and Management**, 39, 114203. 2021.

FURTADO, M.R. Remediação: controle ambiental chega ao subsolo. **Quim Der**, 1997.

GUWY A.J. *et al.* Neural network and n-off control of bicarbonate alkalinity in a fluidized-bed anaerobic digester. **Water Research**, 31(8), p. 2019-2055, 1997.

HERNÁNDEZ, M.; RODRÍGUEZ, M. Hydrogen production by anaerobic digestion of pig manure: Effect of operating conditions. **Renewable Energy**, 53, 187–192, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2012.11.024>

INTANOO, P. *et al.* Optimization of separate hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) system under thermophilic operation. **Bioresource Technology**, 173, 256–265, 2014A. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.09.039>

INTANOO, P. *et al.* Hydrogen production from alcohol wastewater with added fermentation residue by an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) under thermophilic operation. **Int J Hydrogen Energy**, 39(18), 9611– 9620, 2014B. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2014.04.10>

INTANOO, P.; CHAIMONGKOL, P.; CHAVADEJ, S. Hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactors (UASB) with an emphasis on maximum hydrogen production. **Int J Hydrogen Energy**, 41(14), 6107– 6114, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2015.10.125>

JERÔNIMO, C. E. M. Estudos de técnicas para o tratamento alternativo de efluentes oleosos oriundos da industrialização da castanha de caju. 148f. **Tese de Doutorado** (Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2010

KARADAG, A. *et al.* Uma revisão sobre reatores de biofilme anaeróbios para o tratamento de efluentes da indústria de laticínios. **Processo Bioquímico**, pp. 262 – 271. 2015. 10.1016/j.procbio.2014.11.005.

KONGJAN, P.; JARIYABOON, R.; O-THONG, S. Anaerobic digestion of skim latex serum (SLS) for hydrogen and methane production using a twostage process in a series of up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **Int J Hydrogen Energy**, 39(33), 19343–19348, 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2014.06.057>

KONGJAN, P. *et al.* Hydrogen production from xylose by moderate thermophilic mixed cultures using granules and biofilm up-flow anaerobic reactors. **Int J Hydrogen Energy**, v. 44, n. 6, p. 33-17-3324. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.066>

KRAFT, A.C.H. *et al.* **Lixo tecnológico no Brasil e no mundo**. Anais – Encontro Científico de Administração, Economia e Contabilidade, 1(1). 2015. Doi: <https://anaisonline.uems.br/index.php/ecaeco/article/view/2751>

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quím Nova**, 25(1), p.78-82, 2002. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>.

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

LI, X. *et al.* Effect of salinity and pH on dark fermentation with thermophilic bacteria pretreated swine wastewater. **Journal of Environmental Management**, 271, 111023, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.111023>

LOVATO, G. *et al.* Hydrogen production by co-digesting cheese whey and glycerin in an AnSBBR: Temperature effect. **Biochemical Engineering Journal**, 138, 81–90, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2018.07.007>

MARCHI, C.E. Avaliação do custo-benefício de biorreator à membrana para tratamento de esgoto doméstico visando reúso não potável. **Trabalho de Conclusão** (Engenharia Sanitária e Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina. 2013. Disponível em

<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/125054/Vers%0c3%a3o%20final%20TCC%20-%20Ch%0c3%a9lsea%202.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 29 nov. 2022.

MARI *et al.* Biohydrogen and biomethane production from cassava wastewater in a two-stage anaerobic sequencing batch biofilm reactor. **Int J Hydrogen Energy**, 45(8), p. 5165-5174. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.054>

MARTINS, A. L. N. Estudo da variação de concentração de cloreto de sódio no processo de eletrocoagulação aplicado ao tratamento de água. 2017. 80f. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná. 2017. Disponível em https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/12067/1/LD_COEAM_2017_1_02.pdf. Acesso em 21 nov. 2022.

MCCARTY, P.L. The Development of Anaerobic Treatment and Its Future. **Water Science and Technology**, 44(8), p. 149-156, 2001.

MOHAN, S.V. *et al.* Firmicutes with iron dependent hydrogenase drive hydrogen production in anaerobic bioreactor using distillery wastewater. **Int J Hydrogen Energy**, 36(14), 8234–8242. 2011. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2011.04.021>

MORENO DÁVILA, I. M. M. *et al.* Effect of fermentation time/hydraulic retention time in a UASB reactor for hydrogen production using surface response methodology. **Int J Hydrogen Energy**, 45(26), p. 13702-13706. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.137>

MU, Y; YU, HAN-QING. Simulation of biological hydrogen production in a UASB reactor using neural network and genetic algorithm. **Int J Hydrogen Energy**, 32(2007), p. 3308–3314. 2007.

NASR, M. *et al.* Prediction of hydrogen production from starch wastewater using artificial neural networks. **Int Water Technol J**, 4(1), p. 36-44, 2014.

NORGAN-SAGASTUME, F *et al.* Anaerobic treatment of oil-contaminated wastewater with methane production using anaerobic moving bed biofilm reactors. **Water Research**, 163, 114851. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.07.018>

PARANHOS, A. G. O.; SILVA, E. L. Statistical optimization of H₂, 1,3-propanediol and propionic acid production from crude glycerol using an anaerobic fluidized bed reactor: Interaction effects of substrate concentration and hydraulic retention time. **Biomass and Bioenergy**, 138:105575. 2020. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105575>

PASSOS, P. N. C. A conferência de Estocolmo como ponto de partida para a proteção internacional do meio ambiente. *Revista Direitos Fundamentais & Amp; Democracia*, v. 6, p. 1-25. 2009. Doi: <https://revistaeletronicardfd.unibrasil.com.br/index.php/rdfd/article/view/18>

PERALTA, A.H. Tratamento de efluente de indústria alimentícia por processos físico-químicos e biológicos. 2014. 75f. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2014.

PERGHER, S.B.C. *et al.* Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Quím Nova**, 28(5), p.751-755. 2005.

RAMOS, L.R.; SILVA, E.L. Thermophilic hydrogen and methane production from sugarcane stillage in two-stage anaerobic fluidized bed reactors. **International J Hydrogen Energy**, 45(8), p. 5239-5251. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.025>

REIS, C. M. Efeito da velocidade ascensional na produção de hidrogênio anaeróbico de leite fluidizado. **Dissertação de Mestrado** (Engenharia Química) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 97 f., 2010.

REUNGSANG, A.; SITTIJUNDA, S.; O-THONG, S. Bio-hydrogen production from glycerol by immobilized *Enterobacter aerogenes* ATCC 13048 on heat-treated UASB granules as affected by organic loading rate. **Int J Hydrogen Energy**, 38(17), 6970–6979, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2013.03.082>

ROCHA, E. E. M. Precipitação química associada aos processos de tratamento de lixiviados. 2013. 139 f. **Tese de Doutorado** (Engenharia Civil). Universidade Federal do Pernambuco. Recife, Pernambuco. 2013. Disponível em <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/12890>>. Acesso em 21 nov. 2022.

ROSA, P.R.F. *et al.* Characterization and antimicrobial activity of lactic acid bacteria from fermentative bioreactors during hydrogen production using cassava processing wastewater. **Chemical Engineering J**, 284, p.1-9. 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.08.088>

ROSALES-COLUNGA, L.M.; GARCÍA, R.G.; RODRÍGUEZ, A. de LÉON. Estimation of hydrogen production in genetically modified *E. coli* fermentations using an artificial neural network. **Int J Hydrogen Energy**, 35, p. 13186-13192. 2010

RUSTEN, B. *et al.* Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. **Aquacul Eng**, 34(3), p.322-331, 2006.

SALOMON, K.R.; LORA, E.E. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogás in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, 33(9), p. 1101-1107, 2009.

SANTOS, A.S.P. **Tratamento de Águas Residuárias**. Notas de aula - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Juiz de Fora, 2012.

SANTOS, A.S. Aplicação de um reator eletroquímico em fluxo através de um ânodo de Ti/RuO₂ na degradação de compostos orgânicos presentes em um efluente sintético contaminado por derivado de petróleo. 2021. 137f. **Tese de Doutorado** (Ciência e Engenharia do Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.

SANTOS, S *et al.* Continuous thermophilic hydrogen production and microbial community analysis from anaerobic digestion of 83 diluted sugar cane stillage. **Int J Hydrogen Energy**, 39(17), 9000–9011, 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2014.03.241>

SARASWAT, G. et al. Impact of variables affecting biogas production from biomass. **IOP Conf Ser: Mater Sci Eng**, 691, n.012043, 2019. DOI: 10.1088/1757-899X/691/1/012043.

SARAVANAN, A. *et al.* A review on bioconversion processes for hydrogen production from agro-industrial residues. **Int J Hydrogen Energy**, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.08.055>

SARDÁ, L.G. A utilização da zeólita na remoção de nutrientes do efluente de dejetos suínos. 2006. 40f. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Agronomia). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SATTAR, A. *et al.* Quantification of temperature effect on batch production of biohydrogen from rice crop wastes in an anaerobic bio reactor. **Int J Hydrogen Energy**, 41(26), 11050–11061, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.04.087>

SCALABRIN, M. H. *et al.* Política Nacional de resíduos sólidos: perspectivas de cumprimento da Lei 12.305/2010 nos municípios brasileiros, municípios paulistas e municípios da região do ABC. **REDALYC**, 7, p.93-109. 2014. Doi: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=273432632007>.

SEKOAI, P.T; KANA, E.G. A two-stage modelling and optimization of biohydrogen production from a mixture of agro-municipal waste. **Int J Hydrogen Energy**, v. 38, p. 8657-8663, 2013.

SHAO, W. *et al.* Biohydrogen production via thermophilic fermentation: A prospective application of *Thermotoga* species. **Energy**, 197, 117199, 2020. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2020.117199>

SHI, X. Y. *et al.* Optimization of conditions for hydrogen production from brewery wastewater by anaerobic sludge using desirability function approach. **Renewable Energy**, 35(7), 1493–1498, 2010. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2010.01.003>

SHOW K.Y; D.J. LEE; Z.P. Zhang. Production of biohydrogen: current perspectives and future prospects. *In: Biofuels*. Academic Press, p.467- 469, 2011

SOARES, M.R. Coeficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. 2004. 202p. **Tese de Doutorado** (Agronomia) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2004. Disponível em <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-31052005-170719/publico/marcio.pdf>. Acesso em 29 nov. 2022.

SONNENHOLZNER, S. Ensayo de remocion de amônio por mineral zeolita: efecto Del soluto (amônio) com respecto al absorbente (zeolita). Cenaim Informa: **Boletín Informativo**, 110, p. 1-1, 2004. Disponível em <https://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/8446/1/bquinc110.pdf>. Acesso em 30 de jan. de 2023.

TENA, M.; PEREZ, M.; SOLERA, R. Effect of hydraulic retention time on hydrogen production from sewage sludge and wine vinasse in a thermophilic acidogenic CSTR: A promising approach for hydrogen production within the biorefinery concept. **Int J Hydrogen Energy**, 46(11), 7810–7820. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.11.258>

TORRES P. *et al.* Evaluación de diferentes alcalinizantes em el tratamiento anaeróbico de águas fácilmente acidificables. Caso: água residual del processo de extracción de almidón de yuca. In: **VIII Taller Y Simposio Latinoamericano sobre Digestión Anaerobia**. Punta del Este, Uruguay, 571-575. 2005.

TOSI, D.A.; LAGE FILHO, F. Comparação de eficiência no tratamento de esgotos domésticos: aeração superficial x aeração submersa. **Rev Acadêmica Oswaldo Cruz**, 12, p.1-13. Disponível em https://oswaldocruz.br/revista_academica/content/pdf/Edicao_12_Tosi_Danielle_Amanda.pdf. Acesso em 17 jan. 2023.

VAN LIER, J. B. *et al.* Celebrating 40 years anaerobic sludge bed reactors for industrial wastewater treatment. **Rev Environ Sci Biotechnol**, 14, p. 681–702. 2015. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9375-5>.

VASCO, P.S. Estudo aponta que falta de saneamento prejudica mais de 130 milhões de brasileiros. 2022. Portal Agência Senado. Disponível em <https://www12.senado.leg.br/noticias/infomaterias/2022/03/estudo-aponta-que-falta-de-saneamento-prejudica-mais-de-130-milhoes-de-brasileiros>. Acesso em 22 jan 2023.

VIOLA, E. O regime internacional de mudança climática e o Brasil. **Rev Bras Ci Soc**, 17 (50), p. 25-46. 2002.

WANG, J.L.; WAN, W. Effect of Fe²⁺ concentration on fermentative hydrogen production by mixed cultures. **Int J Hydrogen Energy**, 33, p.1215–1520, 2008.

WANG, J.L.; WAN, W. Application of desirability function based on neural network for optimizing biohydrogen production process. **Int J Hydrogen Energy**, 34, p.1253–1259, 2009a.

WANG, J.L.; WAN, W. Optimization of fermentative hydrogen production process using genetic algorithm based on neural network and response surface methodology. **Int J Hydrogen Energy**, 34, p. 255-261, 2009b.