

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES MATERIAIS SUPORTE NA PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIZADO**

Aruana Rocha Barros

São Carlos
2009

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES MATERIAIS SUPORTE NA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO
FLUIDIZADO**

Aruana Rocha Barros

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Silva

São Carlos

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B277id

Barros, Aruana Rocha.

Influência de diferentes materiais suporte na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado / Aruana Rocha Barros. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
101 f.

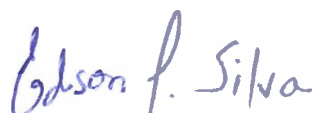
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Energia da biomassa. 2. Reator de leito fluidificado. 3. Hidrogênio como combustível. 4. Biofilme. I. Título.

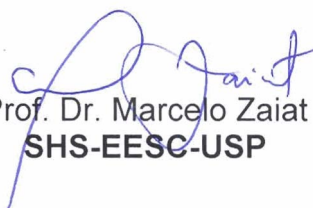
CDD: 662.88 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ARUANA ROCHA BARROS** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 27 DE FEVEREIRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Edson Luiz Silva
Orientador, PPG-EQ/UFSCar



Prof. Dr. Marcelo Zaiat
SHS-EESC-USP



Prof^a. Dr^a. Mônica Lopes Aguiar
PPG-EQ/UFSCar

Aos meus amados pais Robson e Emília e a
minha irmã Jordana.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me iluminar e dar força e coragem nas horas mais difíceis.

Aos meus pais Robson e Emília, pelo amor, por sempre me apoiarem e me compreenderem. A minha querida irmã e amiga Jordana, pelo amor, conselhos, broncas e risadas.

Ao Professor Dr. Edson Luiz Silva, pela confiança, dedicação na orientação, conselhos e também pela paciência.

Ao Eduardo Amorim por todos os ensinamentos no laboratório, dedicação, disposição em ajudar sempre e paciência.

Aos antigos colegas do Laboratório de Controle Ambiental II: Gessia, Laura, Sylvia, Jorge e aos atuais: Eduardo, Cristiane, Gilberto, Aline, Guilherme e Lucas, pela colaboração e momentos de descontração.

Ao técnico Oscar Silva, pela construção dos reatores e pela disposição em ajudar e solucionar problemas sempre que necessário.

À Natália Reis por esses sete anos de amizade, convivência, confidências, suportando bons e maus humores.

Às grandes amigas do “Quarteto Fantástico e o Surfista Prateado”, Bruna, Ediane, Natália e Renata, que sempre estiveram do meu lado, compartilhando alegrias e tristezas, sempre fazendo almoços, jantadas, lanches, bolos, brigadeiros nas horas mais inusitadas; que têm umas frases célebres, como: “Motorista, e eu?”, “E não me chamou?”, “Eu nunca te pedi nada”, “... mas que a gente se diverte, se diverte”, “Adooooo!”. Essas meninas me farão muita falta.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar, pelas instalações e oportunidade concedida.

Ao Professor Dr. Marcelo Zaiat por permitir a utilização do medidor de hidrogênio, e pelas sugestões no exame de qualificação.

À Maria Ângela Adorno (Janja), Julia e Carolina Zampol, pelo carinho, ensinamentos e colaboração na utilização do cromatógrafo.

Ao Professor Dr. José Renato Coury, pelas sugestões no exame de qualificação.

À Dra. Eloíza Pozzi, pelas análises de microscopia óptica.

Ao Senhor Nelson Gallo, pelas análises e microscopia eletrônica de varredura.

Ao técnico Carlinhos do Departamento de Engenharia de Materiais pelo fornecimento dos materiais suporte.

À EcoBalbo – reciclagem de pneus, pelo fornecimento do pneu triturado utilizado.

À Dra. Márcia Damianovic, pelas contribuições durante este trabalho.

Ao grupo do Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP, pela colaboração e ajuda nas análises.

Ao Professor Dr. Roberto Alves de Oliveira, da Universidade Estadual Paulista, campus de Jaboticabal, pelo fornecimento do lodo utilizado.

Aos amigos de São Carlos que me fizeram dar muitas risadas, comer mais que o necessário, ajudaram a reconhecer erros, respeitar diferenças e aprender bastante: Bruna, Ediane, Natália, Renata, Ivana, Márcio, Sandra, Giann, Lili, Eduardo (Japa), Robson, Letícia, Gessia, Laura, Érika, Vivi, Jaque e Raphito.

Aos amigos de faculdade, que sinto muita saudade, em especial, Cintya, Mayumi, Carol, Day, Cláudio, Alfredo, Eduardo, Joselito, Reinaldo, Ricardo, Ivie, Carrion, Yuzo e Rafaela.

A todos os colegas de turma do mestrado, pela colaboração e momentos descontraídos.

Às funcionárias de limpeza do Departamento de Engenharia Química.

Ao CNPq e à FAPESP, pelo apoio financeiro concedido e pelo investimento no Laboratório de Controle Ambiental II do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

SUMÁRIO

LISTA FIGURAS	i
LISTA TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vi
LISTA DE SÍMBOLOS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	04
2.1. Objetivo geral	04
2.2. Objetivos específicos	04
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1. Hidrogênio	05
3.2. Produção de Hidrogênio	06
3.3. Produção Biológica de Hidrogênio	07
3.4. Rotas Fermentativas	09
3.5. Parâmetros que afetam a produção de hidrogênio	11
3.5.1. Fonte de carbono	12
3.5.2. pH	12
3.5.3. Tratamento térmico do lodo	13
3.5.4. Temperatura	14
3.5.4. TDH	14
3.5.5. Tipo de inóculo	16
3.6. Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado	16
3.6.1. Meio suporte para aderência microbiana	18
a) Poliestireno	21
b) Pneu triturado inservível	21
c) PET	22
3.6.2. Produção de biohidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado	22
4. MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1. Reator anaeróbio de leito fluidizado	26

4.2. Água residuária	30
4.3. Inóculo	31
4.4. Materiais suporte empregados nos reatores anaeróbios de leito fluidizado	31
4.5. Operação dos reatores anaeróbio de leito fluidizado	34
4.6. Métodos analíticos	36
4.6.1. Determinação da glicose	37
4.6.2. Determinação de ácidos voláteis e alcoóis	37
4.6.3. Determinação do hidrogênio	38
4.6.4. Caracterização microbiológica do biofilme anaeróbio	38
4.6.5. Quantificação de polímeros extracelulares excretados.....	38
4.6.6. Avaliação dos dados experimentais	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Conversão de glicose e vazão em reator anaeróbio de leito fluidizado em diferentes TDH	41
5.2. Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado	46
5.3. Influência do pH na produção de hidrogênio.....	52
5.4. Metabólitos produzidos	55
5.5. Avaliação da adesão microbiana aos materiais suporte	63
5.6. Morfologias observadas no inóculo	66
5.7. Efeito da TCO na produção de hidrogênio	67
5.8. Biomassa, carboidratos e proteínas	74
5.9. DQO e balanço de produção de hidrogênio a partir de intermediários	83
6. CONCLUSÕES	87
6.1. Sugestões	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Esquema da instalação do reator anaeróbio de leito fluidizado	27
Figura 4.2 – Reatores anaeróbios de leito fluidizado contendo poliestireno (R1) e pneu (R2)	28
Figura 4.3 – Reator anaeróbio de leito fluidizado contendo PET (R3)	29
Figura 4.4 - Topo do reator (Câmara de captação de gás e dispositivo para saída do efluente)	29
Figura 4.5 - Reservatório de alimentação (Caixa d'água)	30
Figura 4.6 – Partículas de poliestireno para utilização como suporte para imobilização da biomassa	32
Figura 4.7 – Partículas de pneu triturado para utilização como suporte para imobilização da biomassa	33
Figura 4.8 – Partículas de PET para utilização como suporte para imobilização da biomassa	33
Figura 5.1 - Variação temporal da concentração de glicose afluente, efluente e conversão de glicose para o reator anaeróbio de leito fluidizado contendo poliestireno como material suporte (R1)	41
Figura 5.2 - Variação temporal da concentração de glicose afluente, efluente e conversão de glicose para o reator anaeróbio de leito fluidizado contendo pneu inservível triturado como material suporte (R2)	42
Figura 5.3 - Variação temporal da concentração de glicose afluente, efluente e conversão de glicose para o reator anaeróbio de leito fluidizado contendo PET como material suporte (R3)	43
Figura 5.4 – Comparação da concentração média de glicose afluente e conversão média de glicose no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET), em diferentes TDH	44
Figura 5.5 – Comparação das produções volumétricas médias de H ₂ , em diferentes TDH no R1(poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET)	47
Figura 5.6 – Comparação dos rendimentos médios em diferentes TDH no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET)	49
Figura 5.7 - Comparação do conteúdo de H ₂ no biogás médio em diferentes TDH no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET)	50

Figura 5.8 – Comparação entre o pH afluyente médio e os pH efluentes médios no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET) em diferentes TDH	53
Figura 5.9 – Concentração de ácidos acético (HAc), butírico (HBu), propiônico (HPr), láctico (HLa) e etanol (EtOH) produzidos pelo reator anaeróbio de leito fluidizado contendo poliestireno como material suporte (R1) nos diferentes TDH	55
Figura 5.10 – Concentração dos ácidos acético (HAc), butírico (HBu), propiônico (HPr), láctico (HLa) e etanol (EtOH) produzidos pelo reator anaeróbio de leito fluidizado contendo pneu inservível triturado como material suporte (R2) nos diferentes TDH	56
Figura 5.11 – Concentração dos ácidos acético (HAc), butírico (HBu), propiônico (HPr), láctico (HLa) e etanol (EtOH) produzidos pelo reator anaeróbio de leito fluidizado contendo PET como material suporte (R3) nos diferentes TDH	56
Figura 5.12 – Porcentagem molar dos metabólitos solúveis presentes no efluente do reator contendo poliestireno como material suporte (R1) em função do TDH	60
Figura 5.13 – Porcentagem molar dos metabólitos solúveis presentes no efluente do reator contendo pneu triturado como material suporte (R2) em função do TDH	61
Figura 5.14 – Porcentagem molar dos metabólitos solúveis presentes no efluente do reator contendo PET como material suporte (R3) em função do TDH	61
Figura 5.15 - Microscopia eletrônica de varredura dos microrganismos aderidos no poliestireno (R1) no TDH de 8 h (a) e no TDH de 2 h (b), com presença de bacilos, indicados por setas em vermelho, morfologias semelhantes à <i>Clostridium sp.</i> (aumento: 3000 x)	64
Figura 5.16 - Microscopia eletrônica de varredura dos microrganismos aderidos no pneu inservível triturado (R2) no TDH de 8 h (aumento: 2000 x) (a) e no TDH de 2 h (aumento: 1000 x) (b), com presença de bacilos, indicados por setas em vermelho morfologias semelhantes à <i>Clostridium sp.</i>	64
Figura 5.17 - Microscopia eletrônica de varredura dos microrganismos aderidos no PET (R3) no TDH de 8 h (a) e no TDH de 2 h (b), com presença de bacilos, indicados por setas em vermelho, morfologias semelhantes à <i>Clostridium sp.</i> (aumento: 3000 x)	65
Figura 5.18 - Morfologias de bacilos, indicados por setas em vermelho, observadas na adaptação do inóculo semelhantes à <i>Clostridium sp.</i> no reator com poliestireno (R1) (a), pneu triturado (R2) (b) e PET (R3) (c), como materiais suporte	67
Figura 5.19 – Taxa de carregamento orgânico aplicada e removida em função do TDH no reator contendo poliestireno como material suporte (R1)	68

Figura 5.20 – Taxa de carregamento orgânico aplicada e removida em função do TDH no reator contendo pneu triturado como material suporte (R2)	69
Figura 5.21 – Taxa de carregamento orgânico aplicada e removida em função do TDH no reator contendo PET como material suporte (R3)	70
Figura 5.22 – Produção volumétrica de hidrogênio como função da taxa de carregamento orgânico no reator contendo poliestireno como material suporte (R1)	71
Figura 5.23 – Produção volumétrica de hidrogênio como função da taxa de carregamento orgânico no reator contendo pneu triturado como material suporte (R2)	71
Figura 5.24 – Produção volumétrica de hidrogênio como função da taxa de carregamento orgânico no reator contendo PET como material suporte (R3)	72
Figura 5.25 – Efeito do TDH e da TCO no desempenho do reator contendo poliestireno como material suporte (R1), rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio	73
Figura 5.26 – Efeito do TDH e da TCO no desempenho do reator contendo pneu triturado como material suporte (R2), rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio	73
Figura 5.27 – Efeito do TDH e da TCO no desempenho do reator contendo PET como material suporte (R3), rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio	74
Figura 5.28 – Crescimento da biomassa aderida, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no R1 (poliestireno), em função do TDH	75
Figura 5.29 – Crescimento da biomassa aderida, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no R2 (pneu), em função do TDH	76
Figura 5.30 – Crescimento da biomassa aderida, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no R3 (PET), em função do TDH	76
Figura 5.31 – Massa de polímeros extracelulares excretados na forma de carboidratos por grama de partícula, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no poliestireno (R1), em função do TDH	78
Figura 5.32 – Massa de polímeros extracelulares excretados na forma de carboidratos por grama de partícula, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no pneu triturado (R2), em função do TDH	78
Figura 5.33 – Massa de polímeros extracelulares excretados na forma de carboidratos por grama de partícula, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de	

hidrogênio no PET (R3), em função do TDH	79
Figura 5.34 – Massa de polímeros extracelulares excretados na forma de proteínas por grama de partícula, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no poliestireno (R1), em função do TDH	80
Figura 5.35 – Massa de polímeros extracelulares excretados na forma de proteínas por grama de partícula, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no pneu triturado (R2), em função do TDH	81
Figura 5.36 – Massa de polímeros extracelulares excretados na forma de proteínas por grama de partícula, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no PET (R3), em função do TDH	81
Figura 5.37 - Comparação da concentração média de DQO afluente e eficiência média de DQO no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET), em diferentes TDH	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Tipos de produção biológica de hidrogênio	09
Tabela 3.2 – Composição média dos materiais constituintes dos pneus	22
Tabela 4.1- Composição da água residuária sintética utilizada	30
Tabela 4.2 - Dimensão, densidade, velocidade de mínima fluidização e rugosidade para as partículas utilizadas	32
Tabela 4.3 – Parâmetros usados nos reatores anaeróbios de leito fluidizado	35
Tabela 4.4 – Fases em que a pesquisa foi desenvolvida	36
Tabela 4.5 – Frequência de coleta e análise de amostras para todas as fases de operação ..	39
Tabela 5.1 - Resultados médios obtidos e seus respectivos desvios, para cada faixa de TDH aplicado no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET)	45
Tabela 5.2 – Vazões teóricas e médias reais no R1 (poliestireno), R2 (pneu) e R3 (PET), em cada fase	46
Tabela 5.3 – Metabólitos produzidos nos reator anaeróbios de leito fluidizado contendo poliestireno (R1), pneu triturado (R2) e PET (R3) como material suporte nos diferentes TDH empregados	58
Tabela 5.4 - Porcentagem média de DQO removida e seus respectivos desvios padrões para o R1 (poliestireno), o R2 (pneu) e o R3 (PET) nos TDH aplicados	84
Tabela 5.5 – Concentrações de ácidos acético, butírico, propiônico, láctico, etanol, glicose efluente e biomassa no reator com poliestireno como material suporte (R1)	84
Tabela 5.6 – Concentrações de ácidos acético, butírico, propiônico, láctico, etanol, glicose efluente e biomassa no reator com pneu triturado como material suporte (R2)	85
Tabela 5.7 – Concentrações de ácidos acético, butírico, propiônico, láctico, etanol, glicose efluente e biomassa no reator com PET como material suporte (R3)	85
Tabela 5.8 – DQO teórica dos metabólitos, DQO da biomassa e DQO efluente medida no reator com poliestireno como material suporte (R1)	85
Tabela 5.9 – DQO teórica dos metabólitos, DQO da biomassa e DQO efluente medida no reator com pneu triturado como material suporte (R2)	86
Tabela 5.10 – DQO teórica dos metabólitos, DQO da biomassa e DQO efluente medida no reator com PET como material suporte (R3)	86

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIPET	Associação Brasileira da Indústria do PET	
ANIP	Associação Nacional de Indústrias de Pneumáticos	
ATP	Adenosina-tri-fosfato	
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem	
CSTR	Reator Contínuo de Tanque Agitado (Continuous-Stirred Tank-Reactor)	
DQO	Demanda Química de Oxigênio	(mg.L ⁻¹)
EGSB	Reator de Leito Granular Expandido (Expanded Granular Sludge Bed)	
EtOH	Etanol	
HAc	Ácido Acético	
HBu	Ácido Butírico	
HLa	Ácido Láctico	
HPr	Ácido Propiônico	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
PET	Politereftalato de Etila	
PS	Poliestireno	
PVH	Produção Volumétrica de Hidrogênio	(L.h ⁻¹ .L ⁻¹)
RALF	Reator Anaeróbico de Leito Fluidizado	
RALFDT	Reator Anaeróbico de Leito Fluidizado com Tubo Draft	
RPH	Rendimento de Produção de Hidrogênio	(mol H ₂ /mol glucose)
SAB	Soro Albumina Bovina	
SST	Sólidos Suspensos Totais	(mg.L ⁻¹)
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis	(mg.L ⁻¹)
SVT	Sólidos Voláteis Totais	(mg.L ⁻¹)
TCO	Taxa de Carregamento Orgânico	(kg DOQ.m ⁻³ .dia ⁻³)
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica	(h)
UASB	Reator Anaeróbico de Manta de Lodo	
UNESP	Universidade Estadual Paulista	

LISTA DE SÍMBOLOS

C_g	Concentração de Glicose	(mg.L ⁻¹)
D_p	Dimensão da Partícula	(mm)
H_0	Altura inicial do Leito no Reator de Leito Fluidizado	(cm)
m	Massa do Leito de partículas	(g)
Q_r	Vazão de Recirculação	(L.h ⁻¹)
V_{mf}	Velocidade Mínima de fluidização	(cm.s ⁻¹)
ρ_p	Densidade da partícula	(g.cm ⁻³)

RESUMO

O hidrogênio é uma fonte de energia limpa e renovável e é considerado o “combustível do futuro”, pois gera somente água durante sua combustão e apresenta calor de combustão de 122 kJ.g^{-1} , o que representa 2,75 vezes mais conteúdo de energia do que qualquer hidrocarboneto. A produção de hidrogênio usando microrganismos é uma promissora área de desenvolvimento tecnológico a partir de uma ampla variedade de fontes renováveis e uma das alternativas para esta produção é a utilização do reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF). Um dos fatores que mais influenciam o desempenho do RALF é o material suporte, que deve apresentar resistência à abrasão, superfície porosa favorável à colonização de microrganismos, facilidade para alcançar a fluidização e capacidade de favorecer a transferência de massa entre o meio e o biofilme. Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes materiais suporte (poliestireno - R1, pneu inservível triturado - R2 e PET - R3) na produção de hidrogênio utilizando três reatores anaeróbios de leito fluidizado. Cada reator possuía um volume total de 4192 cm^3 , alimentado com meio contendo glicose como fonte de carbono (4000 mg.L^{-1}), com pH afluente em torno de 7,0 e efluente em torno de 5,5, com tempo de detenção hidráulica (TDH) entre 8 e 0,5 h a uma temperatura de $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, com tratamento térmico do inóculo. O melhor desempenho foi do R2, apresentando melhor rendimento de H_2 ($2,15 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$), melhor conteúdo de H_2 no biogás (52,97%) e maior conversão de glicose (90%). Entretanto, o R3 foi melhor na produção volumétrica de H_2 , $1,07 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, um parâmetro secundário na análise de desempenho dos reatores. Em todos os reatores, a produção volumétrica de hidrogênio e o conteúdo de H_2 no biogás aumentaram com a redução do TDH de 8 h para 1 h e o rendimento de produção de hidrogênio aumentou com a redução do TDH de 8 h para 2 h. Os metabólitos solúveis predominantes em todos os reatores foram ácidos acético, butírico, lático e etanol, havendo uma pequena produção de ácido propiônico, sendo o R2 o que mais produziu ácidos acético e butírico (42,0% e 36,5%, respectivamente). O melhor desempenho do R2 pode ser explicado pela rugosidade do pneu triturado ser maior do que a dos demais materiais empregados, acumulando uma maior quantidade de biomassa aderida e uma maior quantidade de bactérias acidogênicas produtoras de hidrogênio. Houve predominância de bacilos semelhantes a *Clostridium sp.* no biofilme de todos os materiais suporte.

Palavras-chave: Reator anaeróbio de leito fluidizado, produção biológica de hidrogênio, material suporte, poliestireno, pneu, PET.

ABSTRACT

Hydrogen is a clean and renewable source of energy and it is considered the "fuel of the future", because it produces only water during combustion and when it is used as fuel and hydrogen has a high energy yield of 122 kJ/g, which is 2.75 times greater than hydrocarbon fuels. The hydrogen production using microorganisms is a promising area of technological development from a wide variety of renewable and an alternative for this production is to use the anaerobic fluidized bed reactor (AFBR), a promising reactor for hydrogen production. One of the factors that most influence the performance of AFBR is the support material, which should provide resistance to abrasion, porous surface conducive to colonization by microorganisms, easy fluidization to reach and ability to facilitate the transfer of mass between the middle and biofilm. Thus, the objective of this study was to evaluate the influence of different support materials (polystyrene - R1, ground tire - R2 and PET - R3) for the hydrogen production, using three AFBR. Each reactor had a total volume of 4192 cm³, which was used as carbon source 4000 mg.L⁻¹ of glucose, with pH influent around 7.0 and pH effluent of around 5.5, with hydraulic retention time (HRT) between 8 and 0.5 h, with temperature of 30 °C ± 1, with heat treatment of the inoculum. The best performance was R2, giving better hydrogen yield production (HY) (2.15 mol-H₂.mol⁻¹-glucose), best H₂ content in the biogas (52.97%) and showed a higher glucose conversion (90%). However, the R3 was better in the hydrogen production rate (HPR), 1.07 lh⁻¹.L⁻¹, a secondary parameter in the analysis of performance of the reactors. In all reactors, the production volume of hydrogen and H₂ content in biogas increased with the reduction of the TDH, 8 pm to 1 HEO yield of hydrogen production increased with the reduction of the TDH, 8 h for 2 h. The major soluble metabolites during H₂ fermentation were acetic acid (HAc), butyric acid (HBu), lactic acid (HLa) and ethanol (EtOH), and a small production of propionic acid and R2 was the reactor that more produced HAc and HBu (42.0% e 36.5%, respectively) . The better performance of R2 can be explained by the roughness of ground tire is larger than the other materials used, accumulating a large quantity of attached biomass, and a greater quantity of bacteria hydrogen producing. There was a predominance of bacilli like *Clostridium sp.* in the biofilm of all support materials.

Keywords: Anaerobic fluidized bed reactor, biological hydrogen production, support material, polystyrene, ground tire, PET.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A necessidade energética mundial tem aumentado ultimamente, enquanto as reservas de combustíveis fósseis estão diminuindo, graças ao seu uso indiscriminado, que tem um efeito grave na emissão de gás carbônico (CO₂) (KAPDAN e KARGI, 2006).

O hidrogênio (H₂) é uma fonte de energia limpa e renovável e é considerado o “combustível do futuro”, pois gera somente água durante sua combustão e não há emissão de carbono quando este é usado como combustível. Este gás também apresenta maior rendimento de energia por unidade de massa (122 kJ.g⁻¹), o que representa 2,75 vezes mais conteúdo de energia que qualquer hidrocarboneto (VAN GINKEL et al., 2001) e pode ser convertido em energia elétrica, energia mecânica ou calor. Prevê-se que a contribuição de hidrogênio para o consumo de energia global aumentará aproximadamente 50% ao final do século 21, devido ao desenvolvimento de eficientes tecnologias de utilização de hidrogênio como combustível. Este gás será a principal fonte de energia em 2100.

Segundo Das e Verziroglu (2001), os processos para a produção de hidrogênio são (a) a partir dos combustíveis fósseis; (b) a partir da água; e (c) produção biológica.

A produção de hidrogênio usando microrganismos é uma promissora área de desenvolvimento tecnológico a partir de uma ampla variedade de fontes renováveis (ANDRADE, 2007). Esta produção biológica pode ser feita através da fotossíntese: biofotólise (algas verdes e cianobactérias) e fotodecomposição de compostos orgânicos (bactérias fotossintetizantes); e através da fermentação: fermentação de compostos orgânicos (bactérias fermentativas) (DAS e VEZIROGLU, 2001). As espécies principais identificadas como responsáveis pela produção biológica de hidrogênio (biohidrogênio) durante a acidogênese dos carboidratos são: *Enterobacter*, *Bacillus* e *Clostridium* (HAWKES et al., 2002).

A digestão anaeróbia é considerada uma tecnologia de boa aceitação e disseminação para o tratamento biológico de águas residuárias no Brasil devido às condições climáticas favoráveis (clima tropical), ao baixo custo de implantação e de operação, ao baixo consumo de energia, à baixa geração de lodo biológico e pela tolerância a elevadas cargas orgânicas (FORESTI et al., 1999). Além de contribuir para o tratamento biológico de águas residuárias, pode gerar fontes de energia alternativas, como os gases hidrogênio e metano. Ademais, a

matéria orgânica presente nas águas residuárias pode representar uma matéria prima barata para compor este processo.

Nos reatores anaeróbios para produção biológica de hidrogênio, as condições operacionais são os principais parâmetros (KAPDAN e KARGI, 2006), como por exemplo, fonte de carbono, concentração, pH, temperatura, tempo de detenção hidráulica (TDH), tipo de inóculo. Alguns reatores anaeróbios de alta taxa foram testados com sucesso para a produção biológica de hidrogênio, dentre eles: reator anaeróbio de leito fixo (CHANG et al., 2002; LEITE et al., 2008); reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) (CHANG e LIN, 2004); reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF) (WU et al., 2003; LIN et al., 2006; ZHANG et al., 2007; SHIDA, 2008; AMORIM et al., 2009).

Os RALF são sistemas de tratamento que utilizam o princípio da fluidização para promover adequada transferência de massa entre o líquido a ser tratado e os microrganismos que atuarão na degradação da matéria orgânica. Neste processo, a biomassa cresce aderida a suportes de pequeno tamanho e formam biofilmes delgados. Com a retenção dos microrganismos dentro do reator, consegue-se desmembrar o tempo de detenção hidráulica do tempo de retenção celular. Esta característica permite que a elaboração do projeto seja baseada na capacidade degradativa dos microrganismos anaeróbios e não na sua velocidade de crescimento, além de dispensar o uso de qualquer sistema para recirculação de biomassa. Estes reatores possuem várias vantagens em relação aos filtros anaeróbios, pois não entopem e com o material suporte utilizado há uma melhor superfície para reduzir o volume do reator. No entanto, é preciso haver recirculação do efluente para haver a expansão do leito (RAJESHWARI et al., 2000).

Apesar de a literatura apresentar diversos estudos relacionados à produção biológica de hidrogênio, poucas pesquisas abordam sua produção no RALF. Alguns aspectos que influenciaram a produção deste gás já foram estudados, como: adaptação do inóculo a fonte de carbono no próprio reator (KOSKINEN et al., 2007), otimização do tempo de adaptação da biomassa para cada TDH empregado (WU et al., 2003; LIN et al., 2006; ZHANG et al., 2007; SHIDA, 2008; AMORIM et al., 2009), verificação da formação de biogás pelo sistema (WU et al., 2003), concentração de substrato (GUWY et al., 1997; LIN et al., 2006; ZHANG et al., 2007), metabólitos produzidos (LABIB et al., 1992; LIN et al., 2006; KOSKINEN et al., 2007; ZHANG et al., 2007; SHIDA, 2008; AMORIM et al. 2009). Entretanto, outros parâmetros para produção biológica de hidrogênio no RALF precisam ser mais bem explorados, como tempo de partida, tipo de substratos e materiais suporte, que precisam ser de baixo custo e possuir boas características para fluidização.

Desta forma, este trabalho visa ao estudo da produção biológica de hidrogênio em reatores anaeróbios de leito fluidizado, usando como substrato a água residuária sintética com uma concentração de 4000 mg.L^{-1} de glicose como fonte de carbono, com a diminuição de TDH de 8 para 0,5 h, em uma temperatura constante de 30°C , com diferentes materiais suporte (poliestireno, pneu inservível triturado e PET).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência dos materiais suporte para a produção biológica de hidrogênio em reator anaeróbico de leito fluidizado (RALF) a partir da fermentação da glicose, utilizando consórcios de microrganismos anaeróbios com potencial de produzir hidrogênio.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- a) Avaliar o tempo de detenção hidráulica (TDH) na produção biológica de hidrogênio para cada material suporte.
- b) Qualificar e quantificar os alcoóis e os ácidos orgânicos voláteis produzidos e relacionar essa produção com a produção de hidrogênio e com os materiais suporte.
- c) Analisar a formação e desenvolvimento de biofilme anaeróbico em diferentes partículas: poliestireno, pneu inservível triturado e PET.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados aspectos sobre o hidrogênio, seus tipos de produção, a produção biológica de hidrogênio, as rotas fermentativas de produção de hidrogênio, parâmetros que influenciam a produção de hidrogênio, como: pH, temperatura e tempo de detenção hidráulica (TDH), tipo de inóculo, fonte de carbono; além de aspectos referentes ao reator anaeróbio de leito fluidizado. Também serão enfocados os materiais suporte estudados neste trabalho: poliestireno, pneu inservível triturado e PET.

Inicialmente haverá uma breve introdução a respeito do hidrogênio e sua importância, seguindo das principais formas de se produzir hidrogênio, havendo, posteriormente, a descrição sobre a produção biológica deste gás.

No item sobre as rotas fermentativas de produção de hidrogênio são descritas as principais rotas que levam à formação de hidrogênio, como por exemplo: a rota dos ácidos acético, butírico e propiônico.

Sobre os parâmetros que influenciam a produção biológica de hidrogênio, procurou-se dar ênfase aos principais parâmetros avaliados neste estudo, como por exemplo: o efeito do pH, temperatura, TDH, tipo de inóculo, fonte de carbono.

Com relação aos aspectos referentes ao reator anaeróbio de leito fluidizado, são mostrados os aspectos positivos e negativos dessa tecnologia.

As características dos materiais suporte e algumas informações adicionais sobre o uso destes materiais e seu destino também serão mencionados.

A seguir, serão apresentados estudos realizados para produção de biohidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado.

3.1. Hidrogênio

Desde a metade do século XVIII, com o início da Revolução Industrial na Inglaterra, a poluição do ar cresceu significativamente. A queima do carvão mineral (fonte de energia para as máquinas da época) jogava na atmosfera das cidades industriais da Europa uma grande

quantidade de poluentes. Nos dias de hoje, quase todas as grandes cidades mundiais sofrem com os efeitos da poluição do ar.

A poluição gerada nos centros urbanos é resultado, principalmente, da queima dos combustíveis fósseis como, por exemplo, carvão mineral, petróleo e gás natural. A queima destes produtos tem lançado um alto nível de monóxido e dióxido de carbono na atmosfera terrestre. Estes combustíveis são responsáveis pela geração de energia que alimenta os setores industrial, elétrico e de transportes de grande parte das economias do mundo.

O conhecimento da quantidade finita destes combustíveis na Terra e seu uso indiscriminado têm estimulado o desenvolvimento de novas fontes de energia menos poluentes e mais sustentáveis (DAS e VEZIROGLU, 2001). Este tipo de poluição pode gerar problemas de saúde na população, assim como, degradação ambiental, mudanças climáticas (LEVIN et al., 2004) e danos ao patrimônio histórico e cultural.

O hidrogênio é uma fonte de energia limpa, produzindo somente a água como seu produto na combustão. Ele pode ser produzido de matéria-prima renovável como resíduos orgânicos, sendo uma potencial energia limpa substituta do combustível fóssil. Adicionalmente, existe também uma necessidade de dispor os resíduos derivados humanos de uma maneira ambientalmente menos poluidora. A produção microbiológica de hidrogênio por meio da fermentação anaeróbia pode ser um processo de bioenergia que acople a necessidade para a redução/tratamento de resíduos e recuperação de subprodutos.

3.2. Produção de Hidrogênio

Segundo Das e Verziroglu (2001) há várias formas de se produzir hidrogênio, dentre elas, pode-se citar: a partir dos combustíveis fósseis, a partir da água e a produção biológica.

A produção de hidrogênio a partir dos combustíveis fósseis pode ser feita através do craqueamento térmico de gás natural, oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados, gaseificação do carvão e reforma catalítica de gás natural. O hidrogênio obtido através do gás natural é a alternativa mais barata e eficiente. Nela, o H₂ é obtido quebrando as moléculas de hidrocarboneto que compõem o combustível. Grande parte da produção de hidrogênio feita hoje é a partir da reforma catalítica do gás natural (cerca de 90%). O problema desta obtenção é a emissão de gás carbônico e outros gases-estufa, além de sustentar a dependência do petróleo e outras fontes não renováveis (DAS e VERZIROGLU, 2001).

A produção de hidrogênio a partir da água é obtida através da eletrólise da água, fotólise da água, eletrólise do vapor e decomposição termoquímica da água. Na eletrólise da água, há a passagem desta em uma corrente elétrica, separando o átomo de hidrogênio e o de oxigênio. A dificuldade é que este processo é caro, gasta-se mais energia criando o hidrogênio do que ele pode fornecer depois, ao ser utilizado (DAS e VERZIROGLU, 2001).

A principal motivação para os estudos de processos biológicos para a produção de hidrogênio é obter um combustível limpo e sem geração de gases poluentes, que contribuem para o aumento do efeito estufa, já que o dióxido de carbono gerado na produção do hidrogênio por meio do processo fermentativo integra ao ciclo natural do carbono, não contribuindo com nenhum aumento na concentração dos gases do efeito estufa.

3.3. Produção Biológica de Hidrogênio

A produção biológica de hidrogênio tem se destacado por constituir uma alternativa menos agressiva ao ambiente, pois utiliza matérias-primas renováveis no processo, o que lhe confere a vantagem de se realizar independentemente da disponibilidade de combustíveis fósseis que, quando empregados, contribuem para o aumento da concentração de gases do efeito-estufa decorrentes da sua combustão (PEIXOTO, 2008).

A produção biológica de hidrogênio pode ser feita por meio da fotossíntese: biofotólise (algas verdes e cianobactérias) e fotodecomposição de compostos orgânicos (bactérias fotossintetizantes); e através da fermentação: fermentação de compostos orgânicos (bactérias fermentativas) (DAS e VEZIROGLU, 2001).

A biofotólise da água é um processo que converte energia solar em energia química armazenada, útil para a célula. Este processo acontece quando um sistema biológico sofre ação da luz, resultando na decomposição de um substrato (quase sempre água) e na produção de hidrogênio.

De acordo com Manish e Banerjee (2008), a biofotólise direta consiste na produção de hidrogênio por algas verdes. Elas são eficientes na produção de H₂ a partir da água. Após o período de anaerobiose e no escuro (síntese e ativação da enzima hidrogenase), há a produção de hidrogênio.

Já na biofotólise indireta, o hidrogênio é produzido por meio de cianobactérias unicelulares, únicas capazes de produzir H₂ através da biofotólise indireta da água.

Hidrogênio e oxigênio são formados a partir da energia solar e da água, sem desprendimento de CO₂. Os requisitos nutricionais são obtidos facilmente, pois crescem em meios contendo sais minerais simples. O mecanismo deste processo é simples e pouco dispendioso, já que utilizam N₂, CO₂ atmosféricos e H₂O como fonte de elétrons e luz solar como fonte de energia (MANISH e BANERJEE, 2008).

Ainda, conforme os mesmos autores, a fotodecomposição de compostos orgânicos é feita por bactérias fotossintetizantes capazes de degradar glicose completamente à CO₂ e H₂ e com habilidade de utilizar amplo espectro de luz. Estas bactérias apresentam alta conversão de H₂ e consomem diversos substratos orgânicos, possibilitando a alta produção deste gás (DAS e VEZIROGLU, 2001).

O processo fermentativo de compostos orgânicos para produção de hidrogênio é obtido por bactérias fermentativas em que o H₂ é liberado pela ação de hidrogenases como meio de eliminar os elétrons gerados durante a degradação de carboidratos. Estas bactérias possuem alta velocidade de produção de H₂ e o podem produzir constantemente, durante o dia e a noite, crescendo e se multiplicando rápido para fornecer microrganismos para o sistema de produção (DAS e VEZIROGLU, 2001). Essas bactérias são classificadas em proteolíticas e sacarolíticas. Neste processo, pode-se utilizar uma ampla variedade de fontes de carbono, como glicose, amido, sacarose, xilose, entre outros. Também há a vantagem de se produzir hidrogênio o dia todo e não necessitar de iluminação.

As principais desvantagens do processo fermentativo são os rendimentos menores obtidos em relação ao processo fotossintético e o gás produzido que se encontra misturado com CO₂, necessitando, assim, de posterior separação para ser utilizado (PEIXOTO, 2008).

De acordo com Das e Verziroglu (2001), as principais bactérias para produção de hidrogênio são: *Enterobacter aerogenes*, *Enterobacter cloacae*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium pasteurianum*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Magashaera elsdenii*, *Citrobacter intermedius* e *Escherichia coli*. O rendimento de hidrogênio a partir de espécies *Clostridium* é geralmente maior que aquele obtido por bactérias aeróbias facultativas como *Enterobacter sp.* (HAWKES et al., 2002).

A Tabela 3.1 apresenta uma comparação entre os processos biológicos de produção de hidrogênio.

Tabela 3.1 - Tipos de produção biológica de hidrogênio.

Classificação	Vantagens	Desvantagens
Cianobactérias	<ul style="list-style-type: none"> - Substrato: Água. - A nitrogenase produz principalmente H₂. - Possui habilidade de fixar N₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessita de iluminação natural. - Inibição da nitrogenase por O₂. - A hidrogenase deve ser cancelada para não degradar o H₂ formado. - CO₂ presente no produto.
Algas verdes	<ul style="list-style-type: none"> - Substrato: Água. 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessita de iluminação. - Necessita atmosferas pobres em O₂ (inibição por O₂).
Bactérias fotossintetizadoras	<ul style="list-style-type: none"> - Substratos: diferentes resíduos e efluentes. - Habilidade de usar amplo espectro de luz. 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessita de iluminação constante. - CO₂ presente no produto. - O resíduo de fermentação necessita de tratamento para não causar problemas de poluição.
Bactérias fermentativas	<ul style="list-style-type: none"> - Substrato: ampla variedade de fontes de carbono, como amido, sacarose, xilose, etc. - Pode produzir H₂ o dia todo (não necessita iluminação). - Produz metabólicos secundários de grande valor agregado. - Processo anaeróbio, não há problemas de inibição por O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - O resíduo da fermentação necessita de tratamento para não criar problemas de poluição. - CO₂ presente no produto.

Fonte: Das e Veziroglu (2001)

3.4. Rotas Fermentativas

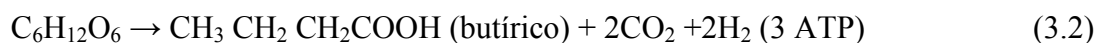
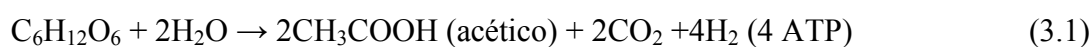
Ao se dividir o processo de digestão anaeróbia em acidogênese e metanogênese, verifica-se que a obtenção de hidrogênio só é possível se o processo for interrompido na acidogênese, pois este gás se caracteriza como um intermediário do processo, sendo produzido na acidogênese e consumido na metanogênese ou na redução de sulfeto.

De acordo com Mosey (1983), existem quatro grupos principais de microrganismos envolvidos na conversão da glicose para gás carbônico e metano na digestão anaeróbia. O grupo consiste de bactérias acidogênicas, bactérias acetogênicas, arqueias metanogênicas acetoclásticas e arqueias metanogênicas hidrogenotróficas.

Harper e Pohland (1986) reconhecem nove etapas do processo, cada uma mediada por um grupo específico de microrganismos. As etapas consistem de: (a) hidrólise de polímeros orgânicos e monômeros como os açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos; (b) conversão de monômeros orgânicos a hidrogênio, bicarbonato, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, etanol e ácido láctico; (c) oxidação de produtos orgânicos reduzidos a hidrogênio, bicarbonato e ácido acético por bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio; (d) respiração homoacetogênica de bicarbonato pelas bactérias homoacetogênicas; (e) oxidação de produtos orgânicos reduzidos a acetato pelas bactérias redutoras de nitrato e sulfato; (f) oxidação de acetato a bicarbonato pelas bactérias redutoras de nitrato e sulfato; (g) oxidação de hidrogênio pelas bactérias redutoras de nitrato e sulfato; (h) fermentação metanogênica acetoclástica; (i) respiração metanogênica do hidrogênio.

Em estudos realizados por Lay et al. (1999) e Ueno et al. (1995) as bactérias acidogênicas do gênero *Clostridium* foram estudadas devido à sua habilidade para formar esporos e pelo seu potencial de gerar o gás hidrogênio. Os *Clostridium* são classificados como proteolítica ou sacarolítica, dependendo dos tipos de substratos que fermentam. As acidogênicas proteolíticas degradam proteínas ou aminoácidos. As acidogênicas sacarolíticas fermentam os carboidratos e são estudadas extensamente por causa de sua habilidade de produzir hidrogênio em alto nível de produção.

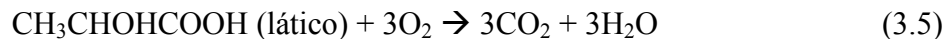
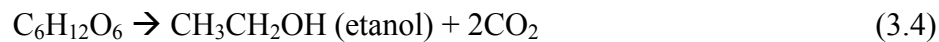
A geração de ácido acético e hidrogênio, necessários para o equilíbrio da fermentação metanogênica, ocorre no primeiro estágio da digestão anaeróbia, denominado acidogênese (SHIDA, 2008). A hidrólise da glicose pelas bactérias acidogênicas, de mais rápido crescimento, geram os ácidos acético, butírico e propiônico, de acordo com as reações:



Mosey (1983) cita que a reação de conversão de glicose para ácido acético ocorre preferencialmente, uma vez que essa reação fornece às bactérias acidogênicas um maior rendimento de energia para o crescimento, além de prover substrato ao grupo posterior, das

arqueias metanogênicas acetoclásticas, para a produção de metano. As demais reações, de formação de ácido butírico e propiônico são as respostas das bactérias à acumulação de hidrogênio durante sobrecargas. O desvio do metabolismo da glicose em direção ao ácido butírico reduz tanto a produção de hidrogênio quanto o teor de ácido no sistema. A formação de ácido propiônico requer o consumo de hidrogênio e, assim, há o controle do potencial redox durante as sobrecargas.

Na formação de etanol e do ácido láctico, nenhum hidrogênio é consumido ou produzido. As equações 3.4 e 3.5 mostram as reações de formação do etanol e do ácido láctico, respectivamente.



Sendo assim, o rendimento de produção de hidrogênio por culturas em sistemas contínuos pode variar entre 0,7 a 4,0 mol-H₂.mol⁻¹-glicose dependendo da comunidade bacteriana (tipo de inóculo, cultura pura ou mista), temperatura, pH, tempo de detenção hidráulica entre outros fatores (VAN GINKEL e LOGAN, 2005).

O maior rendimento de produção de H₂ que pode ser obtido utilizando a espécie é 4,0 mol-H₂.mol⁻¹-glicose quando é produzido o ácido acético, e isto também resulta numa produção de 4,0 mols de ATP. Porém, a produção média de H₂ em faixas de temperatura termofílica será sempre inferior a 4,0 mol-H₂.mol⁻¹-glicose e varia amplamente (KATAOKA et al., 1997; FANG e LIU, 2002; LIN e CHANG, 1999).

3.5. Parâmetros que afetam a produção de hidrogênio

Nos reatores anaeróbios, para produção biológica de hidrogênio, vários parâmetros são importantes, como por exemplo, fonte de carbono, concentração, pH, tratamento térmico,

temperatura, tempo de detenção hidráulica (TDH), tipo de inóculo e configuração do reator. A seguir, será feita uma breve descrição dos principais parâmetros.

3.5.1. Fonte de carbono

Em reatores anaeróbios, várias fontes de carbono foram testadas, como águas residuárias sintéticas: amido (WANG e CHANG, 2008), sacarose (CHEN et al., 2005; CHANG e LIN, 2004; CHEN et al., 2006; MU et al., 2006a), glicose (FANG e LIU, 2002; MOHAN et al., 2007), xilose (LIN E CHENG, 2006); águas residuárias industriais: celulose (ISLAM et al., 2006; LEVIN et al., 2006), efluente de indústrias alimentícias (VAN GINKEL e LOGAN, 2005; HAWKES et al., 2008); e esgoto sanitário (MOHAN et al., 2008). Estas fontes de carbono mostraram resultados auspiciosos na produção de hidrogênio.

3.5.2. pH

O pH também é um parâmetro importante a ser estudado, já que interfere na produção de hidrogênio. Van Ginkel et al. (2001) observaram que o controle do pH é um fator limitante de suma importância para a produção de hidrogênio em sistemas anaeróbios. Um baixo pH limita o crescimento de microrganismos metanogênicos que poderão vir a consumir o H₂. Segundo estes pesquisadores, o pH ótimo para a produção biológica de hidrogênio que utiliza glicose e tratamento térmico do inóculo está entre 5,5-6,0.

Chen et al. (2005), utilizando *Clostridium butyricum* CGS5 e sacarose como fonte de carbono chegaram à conclusão que o pH 5,0 é o melhor para a produção de hidrogênio. Fan et al. (2004), com *Clostridium sp.* e sacarose como fonte de carbono e Fang e Liu (2002), com três espécies de *Clostridium*, Enterobacteriaceae e *Streptococcus bovis* e glicose como fonte de carbono obtiveram um pH de 5,5 como ótimo para a produção de hidrogênio. Khanal et al. (2004), com *Clostridium sp.* e sacarose e amido como fonte de carbono, também obtiveram um pH ótimo de 5,5 para a produção de hidrogênio, porém, para a produção de ácidos orgânicos voláteis (ácido acético e ácido butírico), o pH ótimo foi entre 3,0 e 4,0. Li et al. (2008) também estudaram o efeito do pH na produção de hidrogênio e glicose como fonte de

carbono, utilizando pH entre 5,0 e 7,0, concluindo que com pH 6,0 a produção de hidrogênio foi maior.

Mantendo o pH em 4,5, Kim et al. (2004), com *Clostridium sp.*, observaram que houve uma produção de ácido butírico, com baixa produção de hidrogênio; com a diminuição do pH para 4,3, a produção de ácido butírico se transformou em butanol e a produção de hidrogênio foi interrompida. Guo et al. (2008) não utilizaram controle de pH para minimizar custos com alcalinizantes, obtendo um pH efluente em torno de 4,42 para produção de hidrogênio.

Aceves-Lara et al. (2008) estudaram o efeito do pH na produção de hidrogênio, avaliando um pH entre 5,5 e 6,0, concluindo que o pH de 5,5 foi melhor. Entretanto, para Mu et al. (2006b), com *Clostridium sp.* e glicose como fonte de carbono, o pH ótimo para a produção de hidrogênio foi de 4,2.

Davila-Vazquez et al. (2008) pesquisaram o efeito do pH, entre 3,88 e 8,12, para diferentes tipos de substrato: lactose, soro de leite e glicose. Para a lactose, pH de 7,5 foi o melhor para produção de hidrogênio, para o soro de leite, o melhor foi 6,0 para rendimento de produção de hidrogênio e 7,5 para produção volumétrica de hidrogênio. Para a glicose, o melhor pH foi de 7,5 para o rendimento de produção de hidrogênio e de 8,12 para a produção volumétrica de hidrogênio.

Deste modo, verifica-se que na literatura há resultados contraditórios, merecendo o efeito do pH ser melhor estudado, pois depende dos microrganismos e dos tipos de substratos empregados.

3.5.3. Tratamento térmico do lodo

Um método que pode aumentar a produção de hidrogênio é o simples tratamento de choque térmico para remover quaisquer bactérias de forma não-esporuladas, como as metanogênicas consumidoras de hidrogênio (VAN GINKEL et al., 2001; LOGAN et al., 2002). Logan et al. (2002) demonstraram que o aquecimento do inóculo a 104°C por 2 h foi suficiente para remover as metanogênicas consumidoras de hidrogênio e permitiu a formação de esporos das bactérias produtoras de hidrogênio. O tratamento térmico permitiu a produção de 60 % de hidrogênio no biogás utilizando glicose como fonte de carbono.

Kim et al. (2006) realizaram um pré-tratamento a 90°C por 10 minutos para inibir a bioatividade de consumidoras de H₂ e para ativar bactérias formadoras de esporo anaeróbias

tais como *Clostridium sp.* Análises dos perfis de DGGE mostraram que todas as bactérias produtoras de H₂ corresponderam a *Clostridium*. O pré-tratamento foi suficiente para excluir metanogênicas em longos tempos de operação. No entanto, algumas acetogênicas e produtoras de lactato sobreviveram uma vez que elas constituem bactérias formadoras de esporo.

O tratamento térmico possui algumas desvantagens, pois além de não ser totalmente eficiente para a eliminação do consumo de hidrogênio, este processo torna-se inviável em escala real.

3.5.4. Temperatura

Fang e Liu (2002) obtiveram uma temperatura mesofílica de 36°C ótima para a produção de hidrogênio. Lee et al. (2006) estudaram o efeito da temperatura para a produção de hidrogênio, trabalhando entre 30 e 45°C e constataram que a produção de H₂ foi mais eficiente a uma temperatura de 40°C. Mu et al. (2006a) também pesquisaram diferentes temperaturas na faixa mesofílica, constatando que o rendimento de hidrogênio aumentou com o aumento da temperatura de 33 a 41 °C, entretanto, a produção de hidrogênio específica aumentou com o aumento da temperatura de 33 a 39°C, diminuindo quando a temperatura subiu para 41°C.

Entretanto, há estudos que pesquisaram temperaturas termofílicas para a produção biológica de hidrogênio, como é o caso de O-Thong et al. (2009) que utilizaram temperatura termofílica (60°C), comprando cinco métodos para produção de hidrogênio nesta faixa de temperatura. Pan et al. (2008) empregaram duas temperaturas diferentes: 35°C e 50°C, e concluíram que a temperatura de 50°C foi melhor para produção de hidrogênio.

3.5.5. TDH

Dentre os parâmetros operacionais que influenciam a acidogênese de águas residuárias orgânicas o TDH é uma importante variável que pode ser manipulada.

Van Ginkel e Logan (2005) estudaram fermentadores, com TDH entre 10 e 1 h, concluindo que o melhor TDH foi de 2,5 h. Chen e Lin (2003), em reator de mistura perfeita (CSTR - Continuous-Stirred Tank-Reactor) compararam diferentes TDH (entre 13,3 e 3 h), constatando que com a diminuição de TDH, há o aumento da produção de H₂, mas esta produção diminui com o TDH de 2 h. Fan et al. (2006), pesquisaram um CSTR com uma variação de TDH entre 48 e 18 h, concluindo que o melhor foi o de 18 h. Zhang et al. (2006), também com CSTR, utilizaram TDH entre 12 e 6 h, apontando o de 6 h como melhor para produção de H₂.

O estudo de Gavala et al. (2006) comparou a produção de H₂ a partir da glicose em um tipo de biorreator de agitação contínua e um reator UASB sobre vários TDH (12 - 2 h) em condições mesofílicas. A configuração do UASB foi mais estável do que CSTR considerando a produção de H₂, pH, consumo de glicose e metabólitos solúveis nos TDH testados. Além disso, a produção volumétrica de H₂ no UASB foi mais alta comparada com o CSTR em baixos TDH (19,05 e 8,42 mmol-H₂.h⁻¹.L⁻¹ em TDH de 2 h, respectivamente), enquanto que o rendimento de H₂ foi maior no CSTR em todos os TDH. A produção volumétrica de H₂ no UASB aumentou significativamente de 5,2 para 19,0 mmol-H₂.h⁻¹.L⁻¹ quando o TDH diminuiu para 2 h, enquanto o rendimento de produção de H₂ permaneceu quase o mesmo no CSTR.

Lin et al. (2006) utilizaram um reator anaeróbio de leito fluidizado com tubo draft (RALFDT) para produzir H₂ sobre diferentes concentrações de sacarose e tempos de detenção hidráulica. Os autores verificaram que, com uma DQO de 20 g.L⁻¹, a mudança de TDH de 8,9 para 3,0 h aumentou a produção volumétrica de H₂ e o rendimento de produção de H₂. Variando o TDH entre 3,0 e 2,2 h, os autores verificaram que a produção de H₂ não variou com o TDH, porém, o rendimento de H₂ diminuiu. O conteúdo de H₂ no biogás e a conversão de sacarose não variaram com a mudança do TDH. A produção de metabólitos solúveis também não variou com a mudança do TDH. Os principais metabólitos formados foram os ácidos butírico e acético.

Guo et al. (2008), utilizando reator de leito granular expandido (EGSB - Expanded Granular Sludge Bed), carvão ativado como material suporte e água residuária com amido, empregando TDH de 24 a 4 h, concluíram que o TDH de 4 h foi melhor para produção biológica de hidrogênio. Estes autores também alcançaram alta capacidade de remoção de DQO.

3.5.6. Tipo de inóculo

Chen et al. (2006) utilizaram dois diferentes tipos de bactérias para a degradação de glicose: *Clostridium butyricum* (bactéria estritamente anaeróbia) e *Klebsiella pneumoniae* (bactéria anaeróbia facultativa e de fixação de nitrogênio), constatando que a primeira bactéria é melhor para a produção de hidrogênio do que a segunda, utilizando glicose como fonte de carbono. Fang e Liu (2002), Gavala et al. (2006), Lin et al. (2006), Zhang et al. (2007), Mohan et al. (2008) usaram uma cultura mista de bactérias. Chang et al. (2002), Chang e Lin (2004), Chen et al. (2005), Wu et al. (2007) empregaram como inóculo lodo de esgoto sanitário. Kotay e Das (2007) inocularam anaerobiamente com lodo de digestor de lodo ativado, isolando a bactéria *Bacillus coagulans* IIT-BT S1. Wang et al. (2007) utilizaram, para a inoculação, dois tipos de lodo: lodo metanogênico e lodo pré-tratado termicamente, em dois reatores diferentes, obtendo produção de hidrogênio com ambos os inóculos. Maintinguer et al. (2008) fizeram um pré-tratamento térmico do inóculo (lodo de suinocultura proveniente de um reator UASB), associado ao controle de pH para selecionar a produção da bactéria *Clostridium sp.*, em quatro reatores em batelada com diferentes concentrações de sacarose (630, 1184, 1816 e 4128 mg sacarose. L⁻¹), sendo o segundo o melhor para produção de hidrogênio.

3.6. Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado

Devido à grande demanda de pesquisas na área de tratamento anaeróbio verificado nos últimos anos, foram desenvolvidos os sistemas de alta taxa, que se caracterizam, basicamente, pela capacidade em reter grandes quantidades de biomassa, de elevada atividade, mesmo com a aplicação de baixos tempos de detenção hidráulica. Desta forma, consegue-se manter um elevado tempo de retenção de sólidos, mesmo com a aplicação de elevadas cargas hidráulicas no sistema. O resultado é a obtenção de reatores compactos, com volumes bastante inferiores aos reatores anaeróbios de crescimento suspenso, mantendo-se, no entanto, elevado grau de estabilização do lodo. Os reatores anaeróbios de alta taxa podem ser classificados em dois grandes grupos de acordo com o tipo de crescimento de biomassa no sistema, crescimento microbiano disperso e crescimento microbiano aderido (CHERNICHARO, 1997). O reator

anaeróbio de leito fluidizado está inserido no grupo dos sistemas de alta taxa com crescimento bacteriano aderido.

O reator anaeróbio de leito fluidizado aplicado ao tratamento anaeróbio de águas residuárias foi desenvolvido por Jewell e colaboradores nos anos 70, visando ao aumento de retenção de grande quantidade de biomassa e, ao mesmo tempo, eliminando problemas de colmatação ocasionados pelo acúmulo de materiais sólidos nos interstícios, como ocorre em reatores de leito fixo (CAMPOS e PEREIRA, 1999). O primeiro reator industrial foi construído em 1986 para o tratamento de água residuária de cervejaria.

O reator de leito fluidizado consiste de um vaso cilíndrico contendo meio suporte inorgânico o qual é fluidizado pela velocidade ascendente do líquido criada pelas taxas de escoamento de alimentação e recirculação. Um separador no topo do reator garante a eficiência de separação do líquido, biogás e sólido.

Alguns fatores que contribuem para a eficiência do processo de leito fluidizado incluem (HICKEY e OWENS, 1981; DENAC e DUNN, 1988; BUFFIÈRE et al., 1995):

- a) máximo contato entre o líquido e o meio suporte;
- b) resistência difusional do filme líquido é mínima devido ao movimento da partícula e velocidade do líquido;
- c) problemas de canais preferenciais, empacotamento e retenção de gás, comumente encontrados em leito fixo são evitados;
- d) habilidade de controlar e otimizar a espessura do filme biológico;
- e) pequenos meios podem ser usados, resultando em superfícies altamente específicas para a colonização biológica;
- f) melhor estabilidade e melhor eficiência de remoção de DQO, quando comparado com o reator anaeróbio de manta de lodo (UASB);
- g) menor requisito de área;
- h) pode ser operado sobre uma grande faixa de concentração orgânica e as taxas de degradação são proporcionais à concentração do efluente.

Em um reator anaeróbio de leito fluidizado, o filme microbiano é retido por meio da adesão natural dos microrganismos às partículas de suportes sólidos. Uma vez que o desempenho do processo é dependente da população microbiana presente no sistema, é fundamental conhecer a influência de parâmetros operacionais, fatores físico-químicos e

diferentes propriedades do meio suporte (densidade, rugosidade, porosidade) no processo de formação do biofilme (HIDALGO e GARCÍA-ENCINA, 2002).

O reator anaeróbio de leito fluidizado foi utilizado para o tratamento de águas residuárias de indústrias alimentícias (AKUTSU, 1985) e doméstica (MENDONÇA et al., 2004; NICIURA, 2005), para o tratamento de efluentes com compostos tóxicos, especificamente, o fenol (AMORIM, 2007; OMENA, 2008), para o tratamento da vinhaça de cana de açúcar (SIQUEIRA, 2008) e para a produção de hidrogênio (WU et al., 2003; LIN et al., 2006, ZHANG et al., 2007; SHIDA, 2008; AMORIM et al., 2009).

3.6.1. Meio suporte para aderência microbiana

A superfície de materiais inertes é o local utilizado preferencialmente pelos microrganismos no desenvolvimento de suas atividades metabólicas. Este fato foi comprovado em diversos estudos, os quais observaram que numa população de microrganismos, aqueles que estavam aderidos apresentaram maior atividade metabólica aos que permaneciam em suspensão (VAN LOOSDRECHT et al., 1987¹ apud RIBEIRO, 2001).

Liu (1994)² apud Bergamasco (1996) divide a rugosidade superficial em duas classes distintas:

Microrrugosidade: refere-se a uma baixa rugosidade de superfície, como a apresentada na camada viscosa de um material polimérico sem tratamento.

Macrorrugosidade: caracterizada pela rugosidade superficial maior que a da camada viscosa de um material polimérico bruto.

Ainda segundo o autor, para um suporte pouco rugoso, as colônias microbianas são expostas a forças de cisalhamento do líquido, conduzindo a um grande desprendimento e à formação de um filme homogêneo e fino.

Entretanto, para suportes que apresentam macrorrugosidade, a situação é diferente, pois o biofilme se desenvolve inicialmente apenas dentro das cavidades da superfície, onde os microrganismos são protegidos das forças de cisalhamento. Os microrganismos ficam firmemente ligados à superfície do suporte, porém o biofilme formado é irregular e não

¹ VAN LOODSTRECHT, M.C.M.; LYKLEMA, J.; NORDE, W.; ZEHNDER, A.J.B. Influence of Interfaces on Microbial Activity. *Microbial Reviews*, v. 54, p. 75-87, 1990.

² LIU, Y. Dynamique de Croissance de Biofilmes Nitrifiants Appliqués aux Traitements des Eaux. Thèse Doctorat, INSA, Toulouse, France, 1994.

homogêneo. Assim, pode-se dizer que a rugosidade da superfície influencia na morfologia e desenvolvimento do biofilme (SADER, 2005).

Desta maneira, surge a necessidade de se estabelecerem características mínimas que um material deveria possuir para ser empregado como suporte para a imobilização de microrganismos em reatores de leito fluidizado.

De acordo com Oger (1989)³ apud Tavares (1992), o material suporte deve possuir as seguintes propriedades:

- a) caracterizar por um estado de superfície essencialmente poroso, permitindo uma melhor aderência da biomassa;
- b) apresentar superfície específica maior possível;
- c) permitir a adsorção de substâncias poluentes a serem tratadas e das enzimas extracelulares produzidas por microrganismos;
- d) apresentar resistência mecânica;
- e) possuir um tamanho ótimo para as condições de funcionamento do reator.

Boespflug et al. (1986)⁴ apud Tavares (1992) e Lertpocasombut et al. (1988)⁵ apud Tavares (1992) propõem a utilização de materiais poliméricos como uma alternativa aos materiais comumente utilizados em reatores biológicos de leito fluidizado. As principais vantagens destes materiais são:

- a) compatibilidade com o crescimento do biofilme (não tóxicos, adesão microbiana fácil);
- b) área superficial suficiente para colonização;
- c) densidade ligeiramente maior que da água;
- d) características físicas (densidade, diâmetro) conservadas quando ao crescimento micorbiano;
- e) baixo custo;
- f) resistência mecânica.

³ OGER, P. Um Nouveau type de Support pour la Fixation de Bactéries, in HEIM DA COSTA, R., 1989.

⁴ BOESPFLUG, X.; COMBES, P.; LABORIE, A. étude des Paramètres Biologiques et Hydrodynamiques d'un Réacteur a Lit Fluidise. Mémoire Dea, Ingénierie du Traitement et de l'Épuration des Eaux, INSA, Toulouse, France, 1986.

⁵ LERTPOCASOMBUT, K.; CAPDEVILLE, B.; ROQUES, H. Application of Aerobic Biofilm Growth in a Three-Phase Fluidized Bed Reactor for Biological Wastewater Treatment, Bangkok, Thailande, 1988.

As características morfológicas, como o tamanho efetivo, o tamanho médio, o coeficiente de uniformidade e a forma das partículas determinam sua utilização em leitos fixos e fluidizados. Em reatores de leito fluidizado, a energia de fluidização depende da densidade e do tamanho do material suporte. A estratificação resultante da diminuição da densidade aparente das biopartículas é tanto maior quanto maior for a densidade do material suporte.

A variável mais significativa no reator anaeróbico de leito fluidizado é o material suporte (KIDA et al., 1990). O material suporte escolhido deve apresentar resistência à abrasão, superfície porosa favorável à colonização de microrganismos, facilidade para alcançar a fluidização e capacidade de favorecer a transferência de massa entre o meio e o biofilme (SPEECE, 1996).

Diversos materiais podem ser utilizados como suporte em reatores de leito fluidizado, dentre eles, areia (SILVA, 1995; GEBARA, 2006), carvão ativado (MENDONÇA, 2004), banda de rodagem de pneus inservíveis triturada (NICIURA, 2005), poliestireno (SADER, 2005; AMORIM, 2007; OMENA, 2008; SIQUEIRA, 2008), carvão ativado (OLIVEIRA et al., 2007), argila expandida (cinasita) (SHIDA, 2008; AMORIM et al., 2009), PVC (SADER, 2005) e PET (SADER, 2005).

Como Sader (2005) estudou a influência de materiais suporte no tratamento do fenol em RALF, utilizando poliestireno, PET e PVC; Amorim (2007) e Omena (2008) também estudaram poliestireno como material suporte no tratamento de fenol em RALF; Siqueira (2008), para tratamento da vinhaça em RALF utilizou também poliestireno e Niciura (2005) pesquisou bandas de rodagem de pneus inservíveis triturada para o tratamento de esgoto sanitário em escala plena em reator anaeróbico de leito expansível. Como estes materiais suporte apresentaram bom desempenho no RALF para tratamento de fenol, vinhaça e esgoto sanitário, optou-se por estudar alguns destes suportes para a produção biológica de hidrogênio em reator anaeróbico de leito fluidizado, pois são materiais de fácil acesso, de baixo custo e apresentam boas características de fluidização.

Neste trabalho serão estudados três diferentes materiais suporte: poliestireno, pneu triturado inservível e PET, descritos brevemente a seguir.

a) Poliestireno

Os resíduos plásticos são conhecidos com um dos maiores problemas ambientais devido a sua não biodegradabilidade. As principais características do poliestireno são: fácil processamento por moldagem a quente; fácil coloração; baixo custo; semelhante ao vidro; elevada resistência a álcalis e ácidos; baixa densidade e absorção de umidade; baixa resistência a solventes orgânicos, calor e intempéries.

Existem quatro tipos básicos de poliestireno: PS cristal, PS resistente ao calor, PS de alto impacto e PS expandido (Isopor®).

b) Pneu triturado inservível

Segundo a ANIP (2008), o Brasil produziu em 2007 cerca de 57,3 milhões de pneus. Quase 35% disso são exportados para 85 países e o restante roda nos veículos nacionais. Apesar do alto índice de recauchutagem no país, que prolonga a vida dos pneus em 40%, a maior parte deles, já desgastada pelo uso, acaba parando nos lixões, na beira de rios e estradas, e até no quintal das casas, onde acumulam água que atrai insetos transmissores de doenças. Os pneus e as câmaras de ar consomem cerca de 70% da produção nacional de borracha e seu reuso é capaz de devolver ao processo produtivo um insumo regenerado por menos da metade do custo da borracha natural ou sintética. Além disso, economiza energia, poupa petróleo usado como matéria-prima virgem e até melhora as propriedades de materiais feitos com borracha.

A destinação adequada dos pneus após o uso merece atenção especial por parte das indústrias e do governo, diante dos inconvenientes proporcionados pela disposição descontrolada deste resíduo (NICIURA, 2005). No Brasil, de acordo com os dados fornecidos pelo CEMPRE (2008), 57% das 175 mil toneladas de carcaça que são descartadas por ano (estimativa) foram destinadas aos fornos de cimento para servir como combustível. Não há dados sobre taxas referentes às demais formas de reciclagem de pneus. Contudo, os remoldadores (que reformam pneus velhos) também dizem ter recolhido, em 2002, quase 3,8 milhões de unidades que foram, prioritariamente, enviadas à Unidade de Industrialização de Xisto da Petrobrás no Paraná para co-processamento junto com o mineral.

A Tabela 3.2 apresenta a composição média dos materiais constituintes dos pneus, em porcentagem.

Tabela 3.2 – Composição média dos materiais constituintes dos pneus.

Composição média	% em peso
Elastômeros	52
Fibras	6
Aço	11
Negro de Fumo	31

Fonte: Novick (2004)

c) PET

O politereftalato de etila (PET) possui as seguintes propriedades: resistência mecânica, térmica e química, possibilidade de se apresentar no estado amorfo (transparente), parcialmente cristalino e orientado (translúcido) e altamente cristalino (opaco).

Segundo a ABIPET (2008), o Brasil é o segundo país que mais recicla PET no mundo, atrás somente do Japão. Em 2007, foram recicladas 231 kton de PET no Brasil, com um percentual de 53,5% do PET reciclado sobre o consumo virgem.

3.6.2. Produção de biohidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado

Embora os processos do reator anaeróbio leito fluidizado com fixação do biofilme têm sido extensivamente estudados no tratamento de águas residuais, devido às suas potenciais vantagens como acúmulo de uma grande quantidade de biomassa ao material suporte, alta taxa de carregamento orgânico, baixos TDH de operação e boas características de mistura, ainda não estão bem relatados na produção anaeróbia de hidrogênio (ZHANG et al., 2007).

Wu et al. (2003) utilizaram reator anaeróbio de leito fluidizado para produção biológica de hidrogênio, com um volume de 10 L, com TDH variando entre 6 e 1 h, utilizando

células acrílicas com silicone como material suporte, 20 g DQO.L⁻¹ de sacarose como fonte de carbono, pH entre 5,8 e 6,8 e velocidades superficiais entre 330 e 1989 L.h⁻¹.m⁻². O rendimento de produção de H₂ foi de 0,126 a 2,67 mol-H₂.mol⁻¹-sacarose, a produção volumétrica de H₂ de 0,085 a 0,511 L.h⁻¹.L⁻¹ e o conteúdo de H₂ no biogás de 7,1 a 38%, com ausência de metano no biogás.

Lin et al. (2006) pesquisaram reator anaeróbio de leito fluidizado com tubo “draft” para produção biológica de hidrogênio, com volume de 8 L, silicone gel como material suporte para imobilização da biomassa, TDH ente 2,2 e 8,9 h, concentração de sacarose variando entre 5 e 40 g DQO.L⁻¹, pH de 6,8 e velocidades superficiais entre 179 e 724 L.h⁻¹.m⁻². De um modo geral, com a redução do TDH e com o aumento da concentração de sacarose, houve um aumento da produção volumétrica de hidrogênio e um decréscimo do rendimento de produção de hidrogênio. A maior produção volumétrica de hidrogênio (2,27 L.h⁻¹.L⁻¹) ocorreu a uma concentração de 40 g DQO.L⁻¹ de sacarose e um TDH de 2,2 h, enquanto o maior rendimento de produção de hidrogênio (4,98 mol-H₂.mol⁻¹-sacarose) foi a uma concentração de sacarose de 40 g DQO.L⁻¹ e um TDH de 8,9 h. A quantidade de hidrogênio no biogás foi constante em 40% e os principais metabólitos produzidos foram ácidos butírico e acético, com uma concentração variando entre 62 – 73% e 16 – 22%, respectivamente.

Zhang et al. (2007) estudaram produção de hidrogênio sob variação do TDH em reator anaeróbio de leito fluidizado, em escala de laboratório, com volume total de 1,4 L, com carvão ativado como suporte para imobilização da biomassa. A água residuária utilizada conteve glicose como fonte de carbono com concentração de 10 a 30 g.L⁻¹. O RALF foi operado com TDH variando entre 4 e 0,5 h, velocidades superficiais entre 69 e 557 L.h⁻¹.m⁻², temperatura constate de 37 °C e pH 4,0. Com o TDH variando de 4 a 0,5 h, a concentração de glicose afluyente foi de 10 g.L⁻¹. A variação de concentração de glicose (10 a 30 g.L⁻¹) ocorreu com o TDH de 1 h. O rendimento e a produção de H₂ obtidos foram 1,10-1,19 mol-H₂.mol⁻¹-glicose, 0,40–2,22 L.h⁻¹.L⁻¹, respectivamente. O conteúdo do biogás foi de H₂, CO₂ e livre de CH₄, sendo que a porcentagem de H₂ aumentou de 6 % para 57% com a redução do TDH de 4 h para 0,5 h. Os metabólitos solúveis produzidos foram ácidos acético e butírico, com quantidade menores de outros ácidos graxos voláteis e alcoóis. Os autores concluíram que uma quantidade substancial de biomassa retida permitiu ao reator altas taxas de carregamento orgânico, aumentando, assim, a produção de hidrogênio.

Shida (2008) também estudou a produção biológica de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado com 4192 L de volume total, utilizando argila expandida como material

suporte para adesão de biomassa, com temperatura de 30°C e pH efluente de 3,8. O reator foi inoculado com lodo pré-tratado termicamente a 90°C por 10 minutos para o enriquecimento do inóculo acidogênico. O sistema foi operado com TDH de 8 a 1 h, com velocidades superficiais entre 236 e 1900 L.h⁻¹.m⁻² e contendo água residuária sintética com uma concentração de glicose de 2000 mg.L⁻¹, com duração de 178 dias, sendo cada TDH operado por aproximadamente 30 dias, com conversão de glicose de 92 a 98%. Com a redução do TDH de 8 para 1 h, houve um aumento na produção volumétrica de hidrogênio de 0,28 para 1,15 L.h⁻¹.L⁻¹. No TDH de 8 para 2 h, o rendimento de produção de hidrogênio aumentou de 1,84 a 2,29 molH₂.mol glicose⁻¹. O conteúdo do biogás foi de H₂ e CO₂, livre de CH₄, sendo o conteúdo máximo de H₂ de 37%, no TDH de 2 h. Os maiores metabólitos solúveis foram ácidos acético (41,14 – 47,48%) e butírico (44,64 – 52,52%), com insignificante concentração de etanol (menor que 10%). A produção de hidrogênio estável e a porcentagem de ácido butírico sobre o ácido acético indicam que o tratamento térmico do lodo foi efetivo e uma típica fermentação do tipo ácido butírico pode ser assegurada por *Clostridium sp.* Além disso, foram alcançados desempenhos de produção de hidrogênio sob condições de pH em torno de 4,0.

Zhang et al. (2008) utilizaram dois reatores anaeróbios de leito fluidizado para produção biológica de hidrogênio, um com biofilme de lodo e outro com lodo granular, ambos com glicose como fonte de carbono, pH 5,5 e temperatura de 30°C. Estudaram a influência do TDH e da concentração de glicose sobre a produção de hidrogênio, que variaram de 0,125 a 3 h e velocidades superficiais entre 93,5 e 1114 L.h⁻¹.m⁻² e 5 a 120 g.L⁻¹, respectivamente, com taxa de carregamento orgânico constante de 40 g glicose. L⁻¹.h⁻¹. Em ambos os reatores, o rendimento máximo de hidrogênio foi de 1,7 molH₂.mol glicose⁻¹, no TDH de 0,25 h, com concentração de glicose de 10 g.L⁻¹. No mesmo TDH e mesma concentração de glicose, a produção volumétrica de hidrogênio foi de 7,6 e 6,6 L.h⁻¹.L⁻¹, no reator com biofilme de lodo e no reator com lodo granular, respectivamente.

Amorim et al. (2009) também utilizaram reator anaeróbio de leito fluidizado para produção de hidrogênio, com 4192 L de volume total, argila expandida como material suporte e pH efluente entre 3,68 e 4,05. O reator foi inoculado da mesma maneira de Shida (2008) e também a mesma água residuária foi utilizada, na mesma concentração de glicose. Os pesquisadores operaram o reator com TDH de 8 h a 1 h, velocidades superficiais entre 236 e 1900 L.h⁻¹.m⁻², por 90 dias a uma temperatura de 30°C ± 1. O rendimento de produção de hidrogênio aumentou com a redução do TDH de 8 para 2 h de 1,41 para 2,49 molH₂.mol glicose⁻¹, entretanto, quando o TDH diminuiu para 1 h, esse rendimento caiu para 2,41

molH₂.mol glicose⁻¹. O biogás produzido foi composto de hidrogênio e gás carbônico, com ausência de metano e o hidrogênio presente no biogás aumentou de 8% para 35% com a redução do TDH. Os maiores metabólitos solúveis foram ácidos acético e butírico, variando entre 36,1% a 53,3% e entre 37,3% e 44,9%, respectivamente.

CAPÍTULO 4

MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados a configuração do sistema utilizado para o desenvolvimento da parte experimental, juntamente com os métodos adotados para avaliar o desempenho do reator anaeróbio de leito fluidizado na produção de hidrogênio.

O estudo foi planejado para a comparação do comportamento de três reatores anaeróbios de leito fluidizado destinados à produção biológica de hidrogênio, nas mesmas condições de operação, sendo diferentes entre eles apenas o material suporte utilizado. O reator operado com poliestireno como material suporte foi denominado R1, o reator operado com pneu triturado inservível como material suporte foi denominado R2 e o reator operado com politereftalato de etila (PET) como material suporte foi denominado R3.

4.1. Reator anaeróbio de leito fluidizado

Os reatores utilizados para a produção de H₂ foram construídos em acrílico transparente de 5 mm de espessura e apresentam as seguintes dimensões: altura de 190 cm e diâmetro interno de 5,3 cm, com volume total de 4192 cm³ (Figura 4.1). Os amostradores intermediários ao longo do comprimento do reator foram colocados a 20 cm, 40 cm, 70 cm, 110 cm e 160 cm da base do reator. A temperatura foi mantida em 30 ± 1 °C por meio de encamisamento do reator com água, em que havia recirculação em banho ultratermostatizado.

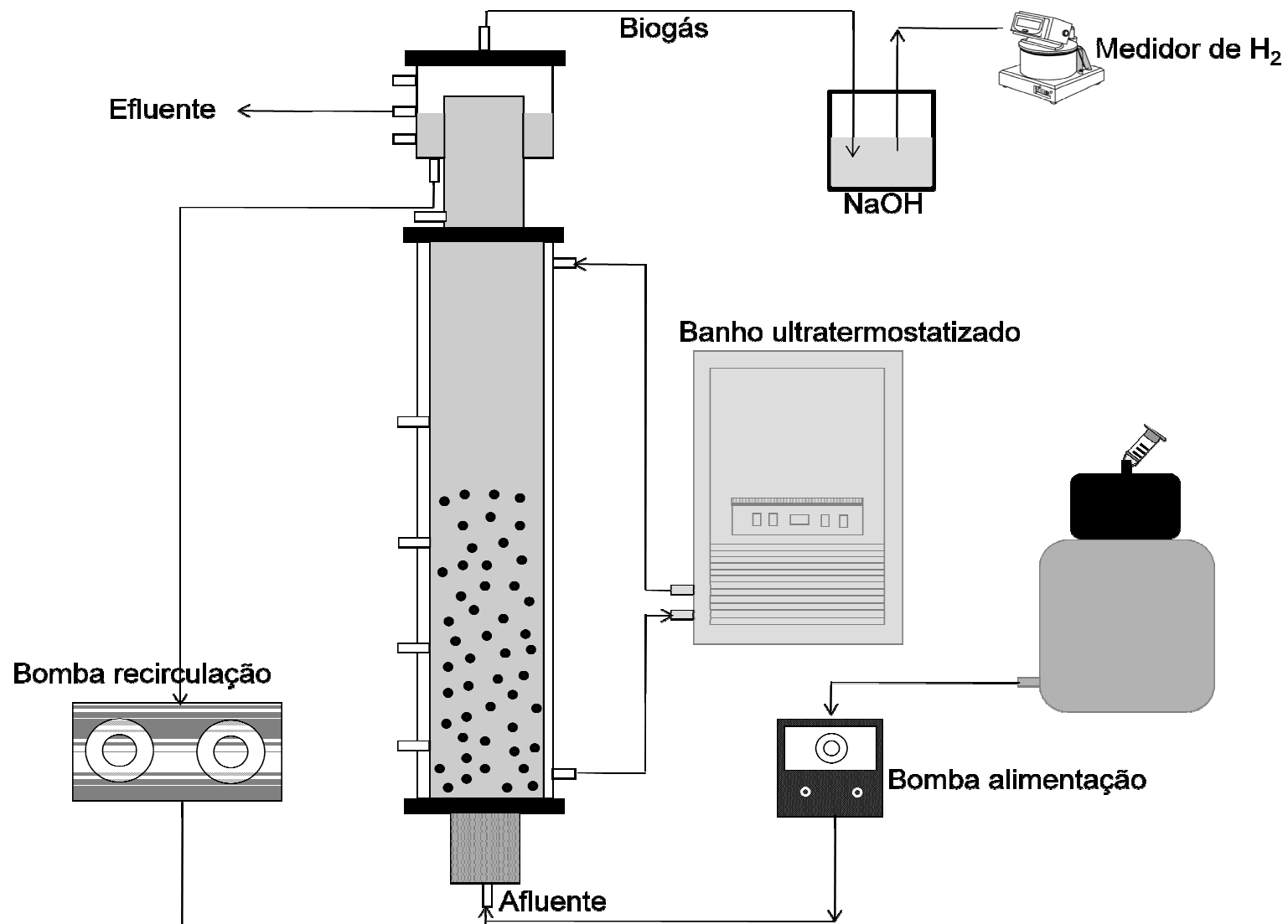


Figura 4.1 - Esquema da instalação do reator anaeróbio de leito fluidizado.

A bomba de alimentação (6) foi a DOSITEC, modelo DLX MA/A, cuja vazão e pressão máxima foi de 1 L.h⁻¹ e 15 Bar, respectivamente, e bomba de recirculação (7) foi a ECOSAN-Bomba dosadora, cuja vazão varia de 10 a 200 L.h⁻¹ e pressão de 5,77 Bar.

O sistema para manter o reator com temperatura constante foi banho ultratermostatizado Marconi modelo 184 (9).

No período de adesão da biomassa nos meios suporte, os reatores foram alimentados com mesmo substrato (glicose), com TDH de 8 h, temperatura de 30 °C, pH de 5,5 e concentração de matéria orgânica, expressa na forma de DQO, de 4000 mg.L⁻¹, até atingir o equilíbrio dinâmico aparente, posteriormente este TDH foi alterado para 6, 4, 2, 1 e 0,5 h.

A Figura 4.2 mostra uma fotografia dos reatores utilizados contendo poliestireno e pneu inservível triturado, (R1 e R2, respectivamente) como materiais suporte e a Figuras 4.3 mostra uma fotografia do reator utilizado contendo PET (R3) como material suporte. As Figuras 4.4 a 4.5 mostram, em detalhe, alguns dos componentes dos reatores anaeróbios de leito fluidizado.



Figura 4.2 – Reatores anaeróbios de leito fluidizado contendo poliestireno (R1) e pneu (R2).



Figura 4.3 – Reator anaeróbio de leito fluidizado contendo PET (R3).



Figura 4.4 - Topo do reator (Câmara de captação de gás e dispositivo para saída do efluente).



Figura 4.5 - Reservatório de alimentação (Caixa d'água).

4.2. Água residuária

A água residuária sintética foi composta por glicose como principal fonte de carbono e preparada de acordo com Del Nery (1987). As características desta água residuária estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição da água residuária sintética utilizada (DEL NERY, 1987).

Composto	Concentração (mg L⁻¹)
Glicose	4000,0
Uréia	125,0
Sulfato de níquel	1,0
Sulfato ferroso	5,0
Sulfato férrico	0,5
Cloreto de cálcio	47,0
Cloreto de cobalto	0,08
Óxido de selênio	0,07
Fosfato de potássio monobásico	85,0
Fosfato de potássio dibásico	21,7
Fosfato de sódio dibásico	33,4
Bicarbonato de sódio	2000,0
Ácido clorídrico (10M)	1,0 mL.L ⁻¹

A alimentação dos nutrientes para preparo da solução foi feita com valores constantes desde o início ao fim da operação dos reatores conforme apresentado na Tabela 4.1.

A água residuária foi armazenada em uma caixa d'água de 310 L, a qual foi substituída todos os dias. Um filtro de gaze foi acoplado à caixa d'água de alimentação para minimizar contaminação da por microrganismos do ar atmosférico (Figura 4.5). A partir do TDH de 1 h, por causa da elevada vazão, houve a necessidade da utilização de mais uma caixa d'água de 310 L.

Durante a realização da parte experimental do presente trabalho está sendo efetuada variação progressiva no tempo de detenção hidráulica de 8 a 0,5 h, a fim de avaliar o desempenho dos reatores.

4.3. Inóculo

Os reatores foram inoculados com lodo proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) que tratava água residuária de suinocultura, fornecido pela UNESP - Campus Jaboticabal.

O lodo foi submetido a um pré-tratamento térmico de acordo com a metodologia adaptada de Kim et al. (2006). O pré-tratamento consistiu de um aquecimento prévio do lodo por 10 minutos a 90 °C com monitoramento de um termômetro e, em seguida o lodo foi colocado em banho de gelo até que a temperatura atingisse 25 °C.

Este tratamento térmico possibilitou a eliminação de células vegetativas metanogênicas e acidogênicas não formadoras de endósporos, e mantiveram as células acidogênicas com capacidade de formar endósporos, estruturas de resistência a condições desfavoráveis.

4.4. Materiais suporte empregados nos reatores anaeróbios de leito fluidizado

Nos reatores de leito fluidizado, foram utilizadas como suportes de imobilização da biomassa partículas de poliestireno (R1), pneu inservível triturado (R2), e partículas de PET (R3). As características destes materiais suporte estão apresentadas na Tabela 4.2.

As condições fluidodinâmicas dos reatores, tais como velocidade de mínima fluidização e vazão de recirculação para os suportes foram calculadas a partir de dados experimentais de velocidade superficial e perda de carga. As características como dimensão, densidade, velocidade de mínima fluidização e rugosidade são apresentadas na Tabela 4.2. As rugosidades das partículas foram determinadas de acordo com método proposto por Aguiar (1995).

Tabela 4.2 - Dimensão, densidade, velocidade de mínima fluidização e rugosidade para as partículas utilizadas.

Partícula	D_p (mm)	ρ_p (g.cm ⁻³)	V_{mf} (cm.s ⁻¹)	Rugosidade (%)
Poliestireno	2,2 x 2,2	1,05	0,74	14,59
Pneu triturado	2,8 – 3,35	1,14	1,18	18
PET	2,2 x 2,2	1,25	1,35	10,23

As Figuras 4.6 a 4.8 ilustram, respectivamente as partículas de poliestireno, pneu inservível triturado e PET.



Figura 4.6 – Partículas de poliestireno para utilização como suporte para imobilização da biomassa.



Figura 4.7 – Partículas de pneu triturado para utilização como suporte para imobilização da biomassa.



Figura 4.8 – Partículas de PET para utilização como suporte para imobilização da biomassa.

As partículas de poliestireno foram tratadas segundo o método utilizado por Tavares (1992). Primeiramente, foram mergulhadas em solução de sulfocromica por 40 minutos, em seguida lavadas com água, secas e mergulhadas em ácido nítrico concentrado por 50 minutos. Posteriormente, foram lavadas novamente e secas em estufa a 40°C. Este procedimento foi aplicado quatro vezes às partículas de poliestireno, de forma idêntica ao procedimento usado

por Sancinetti (2004), que observou em microscopia óptica e de varredura o aumento gradativo de rugosidade nestas partículas.

As partículas de pneu inservível triturado foram mergulhadas em hidróxido de sódio a $7,5 \cdot 10^{-3}$ M, durante 30 minutos, em seguida lavadas com água e secas em estufa a 40°C. Este procedimento foi aplicado três vezes às partículas de pneu triturado com o intuito de retirar os resíduos de óleo encontrados nestas partículas.

As partículas de PET foram mergulhadas em ácido clorídrico a 10M durante 30 minutos, adaptado de Sancinetti (2004), em seguida lavadas com água e secas em estufa a 40°C. Este procedimento foi aplicado três vezes às partículas de PET para aumentar a rugosidade das partículas.

4.5. Operação dos reatores anaeróbios de leito fluidizado

No tratamento biológico de efluentes industriais, em especial àqueles projetados para remoção de poluentes com alta carga orgânica, torna-se necessário a adaptação da população microbiana para que ela seja capaz de degradá-los, garantindo o bom desempenho do processo.

O método utilizado para a adaptação da biomassa foi o da adaptação dos microrganismos no próprio sistema de tratamento biológico, contendo as partículas utilizadas como meio suporte, utilizando-se como inóculo a biomassa de reator UASB conforme citado no item 4.3. Com a finalidade de manter a atividade microbiana do inóculo utilizado, uma água residuária sintética contendo glicose a uma concentração de 4000 mg.L^{-1} foi utilizada como despejo sintético na alimentação do sistema.

O primeiro passo desta etapa foi ajustar as condições fluidodinâmicas dos reatores. Para isto, foram calculados a partir de dados experimentais de velocidade de mínima fluidização e de perda de carga, para as partículas de poliestireno, pneu inservível triturado e PET, em reatores de leito fluidizado (Tabela 4.2). Com estes dados, foi possível calcular a vazão de recirculação necessária para que os reatores atingissem as condições de fluidização, ou seja, correspondente a 1,3 vez a velocidade mínima de fluidização (V_{mf}).

Inicialmente, os reatores R1 (poliestireno), R2 (pneu) e R3 (PET) foram preenchidos com suas respectivas partículas. Posteriormente, houve o acionamento da bomba dosadora da ECOSAN, deixando os sistemas dos três reatores permanecerem em recirculação como se

estivessem em batelada com uma vazão de recirculação correspondente a 1,3 vez a vazão mínima de fluidização. Nesta fase, monitoraram-se as concentrações de glicose dos inóculos dos três reatores para que, em seguida, retirasse o reservatório de inóculo, acoplando mangueira de alimentação, passando assim a operar os sistemas continuamente.

A Tabela 4.3 mostra os parâmetros utilizados nos reatores anaeróbios de leite fluidizado durante a etapa de inoculação.

Tabela 4.3 – Parâmetros usados nos reatores anaeróbios de leite fluidizado.

Partícula	Q_t (L.h⁻¹)	m (g)	H_o (cm)	H_f (cm)	C_g (mg.L⁻¹)
Poliestireno	76,4	903,24	73	106	4000
Pneu triturado	121,8	621,00	50	92	4000
PET	139,4	1375,09	80	96	4000

Em que: Q_t : vazão total;

m : massa de partículas usadas nos reatores;

H_o : altura correspondente a massa de partículas em leito fixo;

H_f : altura correspondente à massa de partículas em leito fluidizado;

C_g : concentração de glicose no inóculo.

A inoculação foi efetuada introduzindo-se em cada reator anaeróbio de leite fluidizado o inóculo desenvolvido em barrilete (20 L) contendo 8 L de inóculo, destes, 10% correspondia ao lodo de reator anaeróbio de manta de lodo e o restante, água residuária sintética contendo uma concentração de 4 g.L⁻¹ de glicose. Foi adicionado nitrogênio no “headspace” do barrilete e mantido em recirculação nos reatores através de uma bomba de deslocamento positivo e a uma temperatura de 30°C, que foi controlada através de banho ultratermostatizado.

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

Durante 2 dias, cada reator foi operado em circuito fechado. Neste período, para analisar o consumo de substrato pelos microrganismos foram retiradas amostras periódicas para análise da concentração de glicose e à medida que a glicose era consumida, adicionava-se solução para atingir concentração correspondente a 4000 mg.L⁻¹ de glicose no barrilete de alimentação.

Os reatores receberam afluente de forma contínua após o período de 2 dias de recirculação (Figura 4.1), com concentração de glicose de aproximadamente 4000 mg.L⁻¹ com vazão de alimentação pela bomba DOSITEC de 524 mL.h⁻¹, correspondendo ao tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 h, considerando todo o volume de cada reator (4192 cm³).

Para facilitar a análise dos resultados, a pesquisa foi dividida em cinco fases, principalmente em função dos diferentes valores de TDH.

Na Tabela 4.4 apresentam-se de forma objetiva, os valores correspondentes ao TDH em cada fase de operação que variou entre 8 h e 0,5 h e suas respectivas durações.

O dia inicial da operação, correspondente a amostragem inicial, foi considerado após operação contínua por um dia.

As mudanças nas fases de operação ocorreram após a avaliação do desempenho de cada reator relacionando as eficiências de remoção de glicose, redução de DQO e produção de hidrogênio, além dos outros parâmetros monitorados como: alcalinidade, ácidos voláteis totais e pH. Durante cada mudança de fase, partículas de poliestireno, pneu triturado e PET foram retiradas para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Tabela 4.4 – Fases em que a pesquisa foi desenvolvida.

Fase	TDH (h)	Duração (dias)
I	8	31
II	6	40
III	4	44
IV	2	32
V	1	44
VI	0,5	5

4.6. Métodos analíticos

As análises físico-químicas foram efetuadas periodicamente. Todas as análises foram realizadas em amostras filtradas em membrana 0,45 µm, exceto sólidos voláteis totais. As análises de pH, DQO, sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) foram feitas de acordo com o APHA: Standard Methods for the Examination

of Water and Wastewater (1998). As concentrações de ácidos voláteis totais, expressas como ácido acético foram analisados de acordo com metodologia proposta por Dillalo e Albertson (1961) e alcalinidade, como CaCO_3 , conforme metodologia modificada por Ripley et al. (1986).

A biomassa aderida nas partículas de poliestireno, pneu triturado e PET foi determinada pelo procedimento proposto por Chen e Chen (2000).

4.6.1. Determinação da glicose

As determinações de glicose na solução do substrato afluente e efluente de cada reator foram realizadas pelo método da reação enzimática com glicose oxidase, fornecido pela LABORLAB.

4.6.2. Determinação de ácidos voláteis e alcoóis

As determinações dos ácidos orgânicos individualizados foram feitas por cromatografia gasosa de acordo com a metodologia proposta por Moraes et al. (2000). Foi utilizado o cromatógrafo Shimadzu GC-17A com detector de ionização de chama e coluna NUKOL (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm de espessura de filme). O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com fluxo de $2,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com temperatura de injeção de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e Split 20. A temperatura do forno foi ajustada para $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 minutos. Observou-se uma rampa de elevação de temperatura até $180 \text{ }^\circ\text{C}$ que foi mantida por 5 minutos. Em seguida, foi aplicado um “post-run” de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 minutos. O fluxo de nitrogênio (gás auxiliar, “make up”) foi de $35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de hidrogênio de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O volume de injeção foi de $1,0 \mu\text{L}$.

4.6.3. Determinação do hidrogênio

A determinação do gás hidrogênio foi efetuada por meio da retirada de 0,1 mL de amostra da fase gasosa, utilizando seringa “gastight” com trava. Foi utilizado cromatógrafo a gás, Shimadzu GC-2010, equipado com detector de condutividade térmica. A coluna utilizada foi a Supelco Carboxen 1010 Plot (30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,53 mm) e detector de condutividade térmica, e o gás de arraste foi o argônio sob fluxo de 21,9 cm.s⁻¹. As temperaturas do forno, da coluna e do detector foram 30 °C, 200 °C e 230 °C, respectivamente. A produção volumétrica de hidrogênio foi medida por meio do MilliGas-counter Ritter (Tipo: MGC-1).

O procedimento de medida de produção de hidrogênio com o MilliGas-counter Ritter consistiu de um intervalo de 5 minutos depois que o aparelho foi acoplado à saída coletora de gás localizada na parte superior do reator, para passagem de gás pelo aparelho e assegurar uma vazão constante. Em seguida, as medidas foram coletadas em intervalos de 1 em 1 minuto durante 5 minutos.

4.6.4. Caracterização microbiológica do biofilme anaeróbio

A morfologia dos microrganismos e a análise estrutural do biofilme foram avaliadas em microscópio eletrônico de varredura (Digital Scanning Microscope DSM 960, ZEISS), do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

A metodologia adotada para preparação dos suportes para MEV foi adaptada para biofilmes microbianos por Araujo (2003).

4.6.5. Quantificação de polímeros extracelulares excretados

O procedimento para quantificação de polímeros foi o mesmo utilizado por Sader (2005). Neste procedimento, os polímeros extracelulares foram quantificados, em termos de

proteínas, segundo o método de Lowry et al. (1951) utilizando albumina bovina (SAB) como padrão, e de carboidratos, o método de análise de glicose da LABORLAB.

4.6.6. Avaliação dos dados experimentais

Foram realizadas coletas semanais de amostras do afluente, efluente e saída de gás do reator durante a etapa experimental sendo que o desempenho dos reatores foi analisado através das análises citadas em tópicos anteriormente (4.6.1, 4.6.2, 4.6.3, 4.6.4, 4.6.5). Foi avaliado o desempenho dos reatores, principalmente, através da produção de H₂ e ácidos graxos voláteis. As amostras foram congeladas para uma possível análise futura.

No início e fim de cada etapa do processo foram feitas análises microbiológicas avaliando as mudanças na ecologia microbiana. Finalmente, os dados das etapas estudadas nos reatores foram comparados, identificando a condição com melhor desempenho.

A Tabela 4.5 apresenta a frequência de coleta e análise de amostras para todas as fases de operação.

Tabela 4.5 – Frequência de coleta e análise de amostras para todas as fases de operação.

Análise	Frequência
pH	Diária
Glicose	3x semana
DQO	3x semana
Ácidos voláteis totais	3x semana
Ácidos orgânicos individuais	3x semana
Alcoóis	3x semana
Conteúdo do biogás (H ₂ e CO ₂)	3x semana
Produção volumétrica de H ₂	3x semana
ST, SST, SSV	3x semana
Vazão	Diária
MEV e microscopia óptica	1x por fase

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados dos parâmetros analisados para controle do desempenho de cada reator anaeróbio de leito fluidizado empregado neste estudo. As informações básicas foram mostradas através de curvas de variação dos principais parâmetros analisados, abrangendo todo o período de coleta de dados e serão apresentadas tabelas com os valores médios correspondentes a cada fase de operação dos reatores. Além disso, também serão apresentados gráficos e tabelas comparando-se os resultados dos três reatores estudados, com materiais suporte diferentes: poliestireno (R1), pneu inservível triturado (R2) e PET (R3).

Os reatores foram operados em seis fases: I, II, III, IV, V e VI, referentes, respectivamente aos tempos de detenção hidráulica (TDH) de 8, 6, 4, 2, 1 e 0,5 h, respectivamente.

Os reatores anaeróbios de leito fluidizado foram operados por 196 dias e, durante este período, as análises foram avaliadas à medida que o sistema operava em condições de TDH de 8 h (31 dias), 6 h (40 dias), 4 h (44 dias), 2 h (32 dias), 1 h (44 dias) e 0,5 h (5 dias). A fase VI teve duração de apenas 5 dias, constando o decréscimo no rendimento e na produção volumétrica de hidrogênio já verificados no TDH de 1 h por Shida (2008) e Amorim et al. (2009).

O TDH foi alterado à medida que o sistema alcançou um estado estacionário, como a estabilidade de consumo de glicose e formação dos produtos desejados nos reatores.

Para haver a adaptação da biomassa, o experimento foi iniciado com a operação dos reatores em modo de batelada durante 48 h. Após isso, o sistema foi aberto em modo contínuo com TDH inicial de 8 h.

A variação do TDH foi aplicada sobre o sistema a partir de mudanças de vazão de entrada de água residuária.

5.1. Conversão de glicose e vazão em reatores anaeróbios de leito fluidizado em diferentes TDH

As Figuras 5.1 a 5.3 mostram a glicose afluyente, glicose efluente e conversão de glicose em cada reator durante os dias de operação. A Figura 5.4 ilustra uma comparação entre a glicose afluyente média e a conversão média de glicose nos reatores, nas diferentes fases operadas.

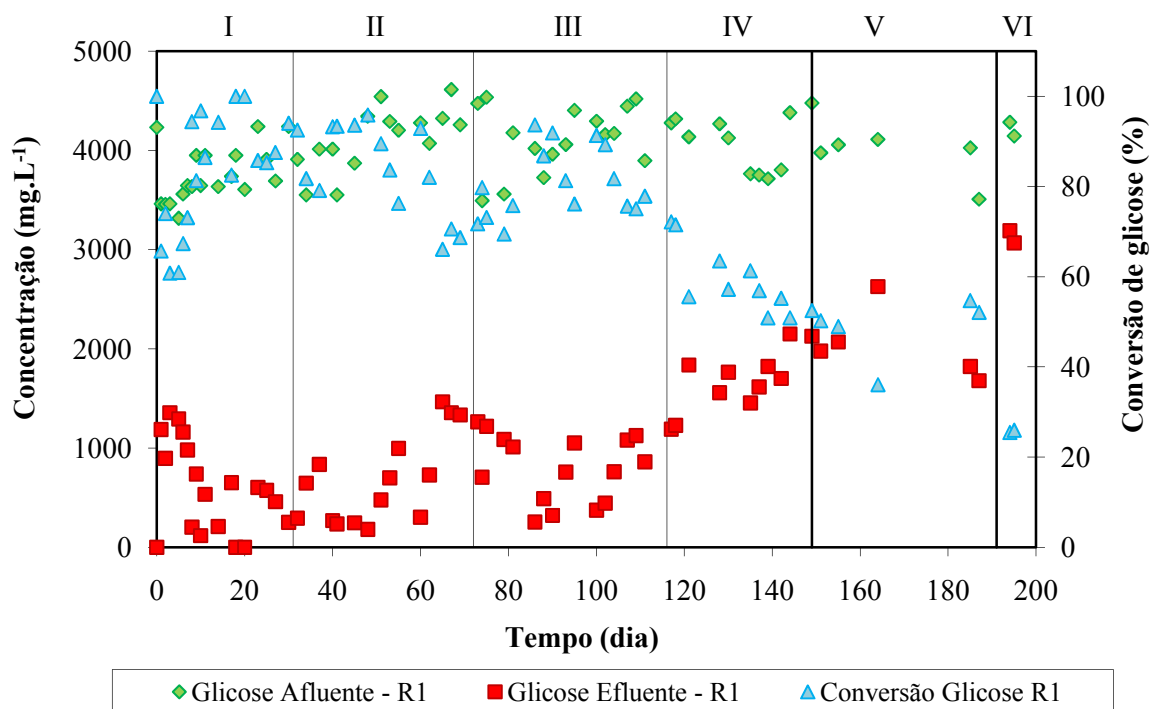


Figura 5.1 - Variação temporal da concentração de glicose afluyente, efluente e conversão de glicose para o reator anaeróbio de leito fluidizado contendo poliestireno como material suporte (R1).

A glicose afluyente dos três reatores foi a mesma, pois foram alimentados com o mesmo tanque de água residuária sintética. Na fase I (TDH = 8 h), a glicose afluyente foi em torno de 3752 mg.L⁻¹, na fase II (TDH = 6 h), 4120 mg.L⁻¹, na fase III (TDH = 4 h), 4117 mg.L⁻¹, na fase IV (TDH = 2 h), 4052 mg.L⁻¹, na fase V (TDH = 1 h), 4024 mg.L⁻¹ e na fase VI (TDH = 0,5 h), 4213 mg.L⁻¹.

No reator anaeróbio de leito fluidizado contendo poliestireno como material suporte (R1), pôde-se observar que na fase I a glicose efluente média foi de 590 mg.L⁻¹ e a conversão de glicose de 83,70%. No início desta fase, até o 7º dia, a remoção de glicose foi em torno de

70%, depois houve a estabilidade do sistema e o reator conseguiu alcançar 100%. Já na fase II, a glicose efluente foi por volta de 672 mg.L⁻¹ e a conversão de glicose em aproximadamente 83,95%. Na fase III, a glicose efluente foi em torno de 801 mg.L⁻¹, com conversão por volta de 80,66%. Na fase IV, houve um aumento na glicose efluente, 1632 mg.L⁻¹ e uma diminuição na conversão de glicose, 59,54%. Na fase V, a glicose efluente média aumentou para 2050 mg.L⁻¹, havendo uma diminuição na conversão de glicose para 49,11%. Por fim, na fase VI, houve um aumento ainda maior na glicose efluente, para 3066 mg.L⁻¹ e uma redução na conversão de glicose para 25,25%.

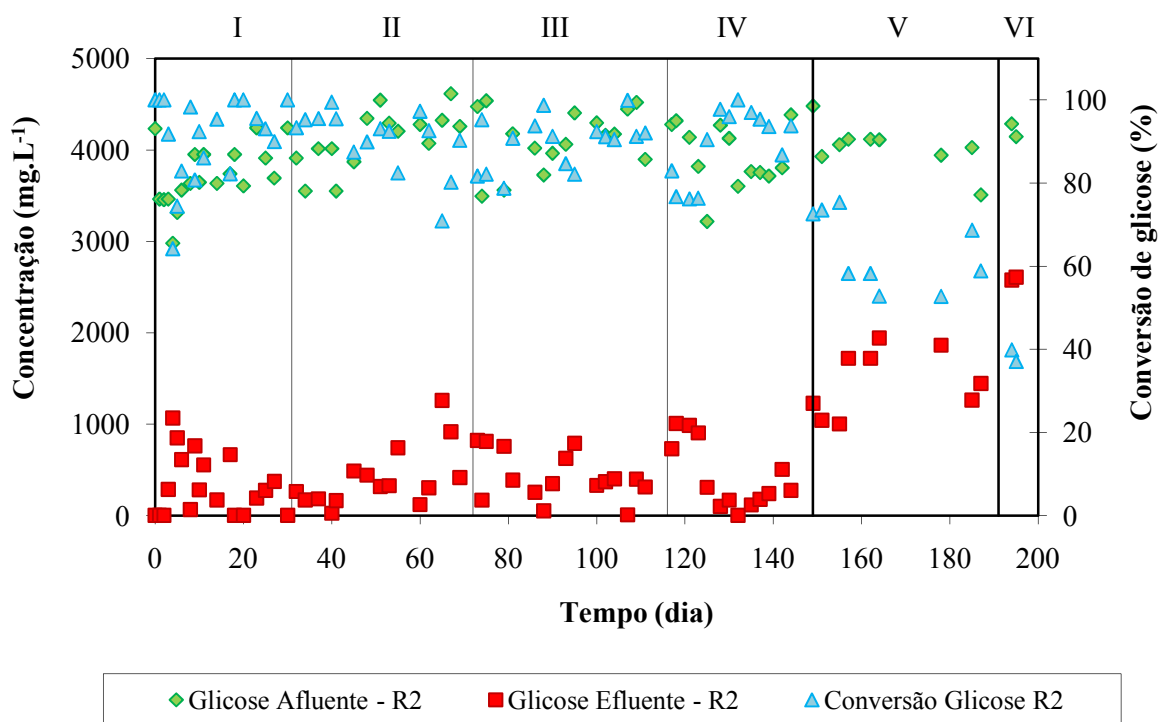


Figura 5.2 - Variação temporal da concentração de glicose af luente, efluente e conversão de glicose para o reator anaeróbico de leito fluidizado contendo pneu inservível triturado como material suporte (R2).

No reator anaeróbico de leito fluidizado contendo pneu inservível triturado como material suporte (R2), pôde-se observar que na fase I a glicose efluente em torno de 322 mg.L⁻¹ e a conversão de glicose em aproximadamente 90,88%. Já na fase II, a glicose efluente foi por volta de 407 mg.L⁻¹ e a conversão de glicose em aproximadamente 90,35%. Na fase III, a glicose efluente foi em torno de 425 mg.L⁻¹, com conversão por volta de 90,75%. Na fase IV, a glicose efluente também foi aproximadamente 423 mg.L⁻¹, com uma conversão de glicose de 89,73%. No início desta fase, houve uma queda na conversão de glicose, em torno

de 75%, por causa da sobrecarga de glicose no sistema, mas depois de 7 dias, já se estabilizou. Já na fase V, houve um aumento da glicose efluente para 1467 mg.L^{-1} e uma redução na conversão de glicose para 63,44%. Na fase VI, a glicose efluente aumentou ainda mais, para 2591 mg.L^{-1} e uma redução ainda mais evidente na conversão de glicose, para 38,48%.

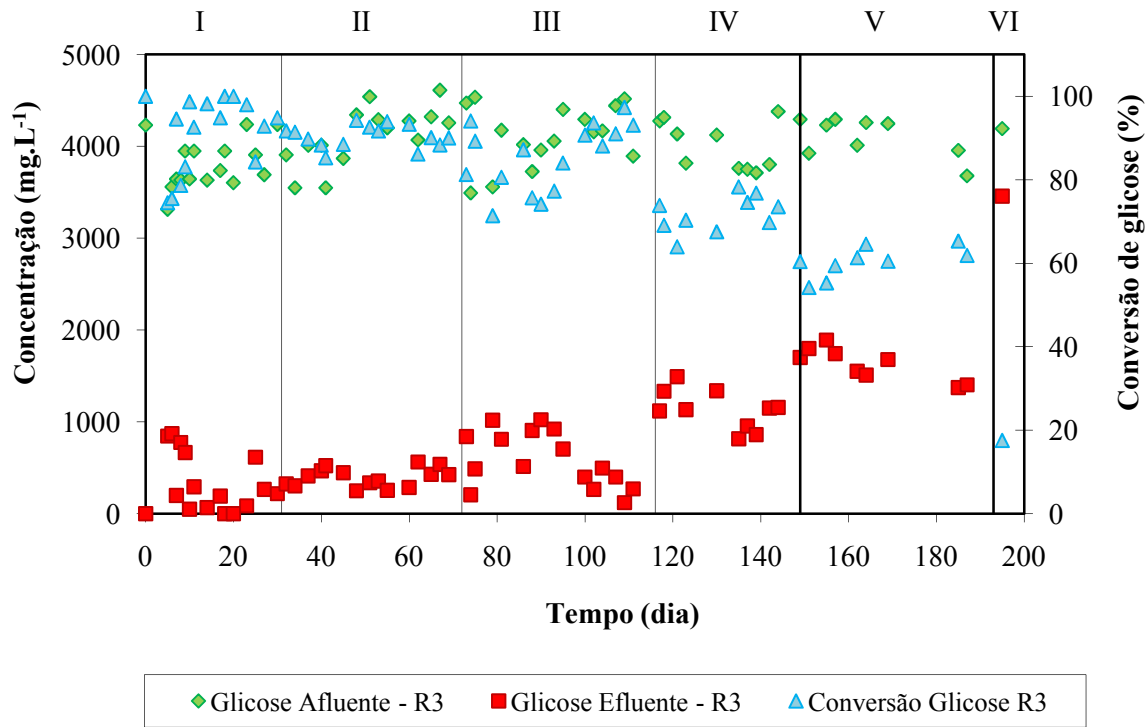


Figura 5.3 - Variação temporal da concentração de glicose afluente, efluente e conversão de glicose para o reator anaeróbico de leito fluidizado contendo PET como material suporte (R3).

No reator anaeróbico de leito fluidizado contendo PET como material suporte (R3), pôde-se observar que na fase I a glicose efluente em torno de 321 mg.L^{-1} e a conversão de glicose em aproximadamente 91,28%. No início desta fase, até o 6º dia, a conversão de glicose foi em torno de 75%, depois houve a estabilidade do sistema e o reator conseguiu alcançar 100%. Já na fase II, a glicose efluente foi por volta de 394 mg.L^{-1} e a conversão de glicose em aproximadamente 90,35%. Na fase III, a glicose efluente foi em torno de 586 mg.L^{-1} , com conversão por volta de 85,54%. Na fase IV, houve um aumento na glicose efluente, 1135 mg.L^{-1} e uma diminuição na conversão de glicose, 71,77%. Na fase V, a glicose efluente aumentou para 1467 mg.L^{-1} , havendo uma redução na conversão de glicose para 63,44%. Na fase VI, a glicose efluente aumentou ainda mais, para 2591 mg.L^{-1} e a conversão reduziu drasticamente para 38,48%.

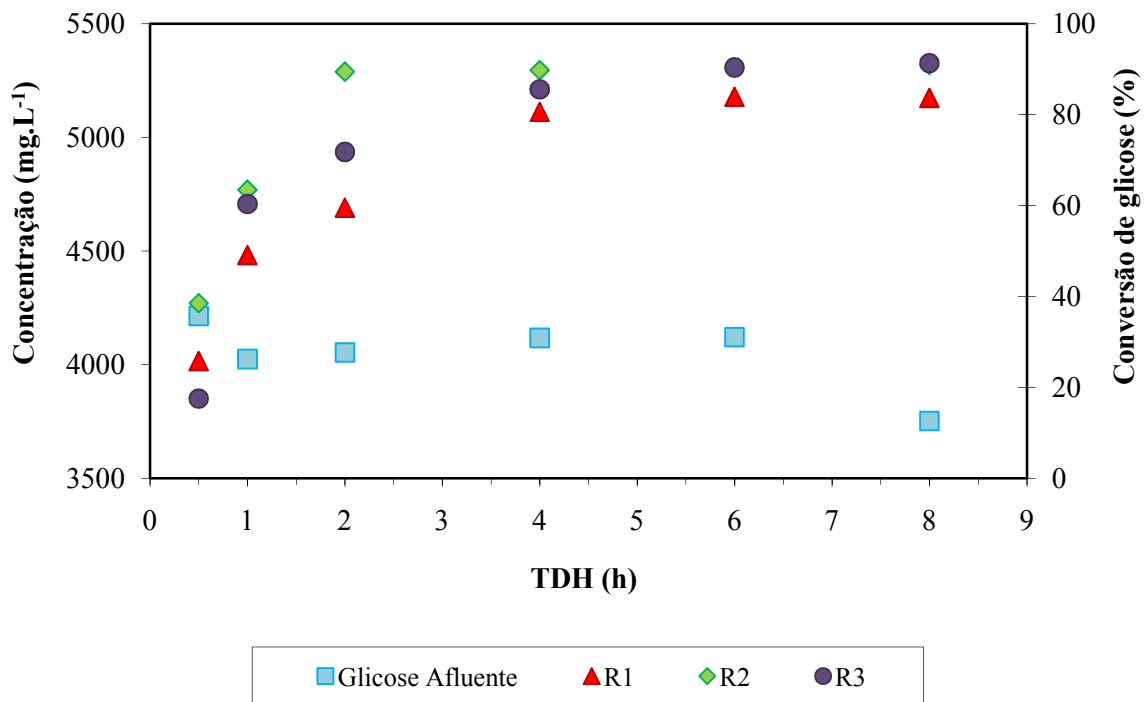


Figura 5.4 – Comparação da concentração média de glicose afluyente e conversão média de glicose no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET), em diferentes TDH.

Na Figura 5.4, nota-se que a glicose afluyente média foi de aproximadamente 4000 mg.L⁻¹. Observa-se que a conversão de glicose no R2 (pneu) praticamente permaneceu constante até a fase IV, por volta de 90%, e posteriormente, nas demais fases, houve uma queda. Além disso, ele foi o mais eficiente em todos os TDH, com exceção no TDH de 8 e 6 h, que sua eficiência média foi praticamente igual ao R3. Percebe-se também que a partir da fase IV, houve uma queda na conversão de glicose no R1 (poliestireno) e no R3 (PET).

Estas reduções drásticas de remoção de glicose na fase V e, principalmente na fase VI, provavelmente ocorreram devido à sobrecarga de glicose nos reatores, ou talvez possa ser colocada a hipótese de que houve limitação cinética no sistema.

A Tabela 5.1 apresenta os resultados médios obtidos e seus respectivos desvios para cada faixa de TDH aplicado em cada reator anaeróbio de leito fluidizado.

Tabela 5.1 - Resultados médios obtidos e seus respectivos desvios, para cada faixa de TDH aplicado no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET).

	Fase	TDH (h)	Glicose afluente (mg.L ⁻¹)	Glicose efluente (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%)	TDH (h)*
R1 (poliestireno)	I	8	3752 ± 279	312 ± 85	83,70 ± 13	8,06
	II	6	4120 ± 313	671 ± 79	83,95 ± 10	6,14
	III	4	4117 ± 329	801 ± 65	80,66 ± 7	4,06
	IV	2	4052 ± 266	1362 ± 110	59,54 ± 7	2,07
	V	1	4024 ± 311	2050 ± 327	49,11 ± 7	0,97
	VI	0,5	4213 ± 98	3128 ± 87	25,75 ± 0,36	0,42
R2 (pneu)	I	8	3752 ± 279	322 ± 71	90,88 ± 10	8,33
	II	6	4120 ± 313	407 ± 74	90,35 ± 5	6,05
	III	4	4117 ± 329	425 ± 35	89,75 ± 6	4,11
	IV	2	4052 ± 266	423 ± 138	89,43 ± 8	1,99
	V	1	4024 ± 311	1468 ± 354	63,44 ± 9	1,00
	VI	0,5	4213 ± 98	2591 ± 22	38,48 ± 2	0,47
R3 (PET)	I	8	3752 ± 279	312 ± 85	91,28 ± 9	7,99
	II	6	4120 ± 313	394 ± 83	90,35 ± 3	6,06
	III	4	4117 ± 329	586 ± 119	85,54 ± 8	4,28
	IV	2	4052 ± 266	1135 ± 215	71,77 ± 4	2,26
	V	1	4024 ± 311	1628 ± 178	60,31 ± 4	1,00
	VI	0,5	4213 ± 98	3433 ± 159	21,07 ± 5	0,44

* TDH: tempo de detenção hidráulica baseado na altura total do reator.

Zhang et al. (2007), utilizando RALF, com 10000 mg.L⁻¹ de concentração de glicose, também observaram uma diminuição na conversão de 99,47% a 71,44%, com a redução do TDH de 4 para 0,5 h. No entanto, nos estudos de Wu et al. (2003) com uma concentração de 20 g DQO.L⁻¹ de sacarose, Lin et al. (2006) com uma concentração de sacarose variando entre 5 e 40 g DQO.L⁻¹, Shida (2008) com concentração de glicose de 2000 mg.L⁻¹ e Amorim et al. (2009) com concentração de glicose com 2000 mg.L⁻¹, nota-se que a conversão de glicose foi acima de 90%, com o mesmo tipo de reator.

Segundo Gavala et al. (2006), a alta eficiência de consumo de glicose verificada neste estudo, principalmente entre os TDH de 8 e 2 h pode ser atribuída aos elevados tempos de retenção de sólidos devido ao sistema de crescimento aderido que proporciona maior acúmulo de biomassa no sistema.

Os valores de vazão para cada TDH teórico foram calculados a partir do volume total do reator (4192 mL). Optou-se por estabelecer uma faixa de tolerância de 10 % acima e abaixo do valor da vazão. A Tabela 5.2 mostra as vazões teóricas e as vazões médias calculadas em cada reator, em cada fase.

Tabela 5.2 – Vazões teóricas e médias reais no R1 (poliestireno), R2 (pneu) e R3 (PET), em cada fase.

	Fase	TDH (h)	Dia	Q _a (mL.h ⁻¹)	Q _{ar} (mL.h ⁻¹)
R1 (poliestireno)	I	8	1 - 31	514	522
	II	6	32 - 72	717	683
	III	4	73 - 116	1048	1034
	IV	2	117 - 148	2096	2030
	V	1	149 - 192	4192	4340
	VI	0,5	193 - 197	8384	9884
R2 (pneu)	I	8	1 - 31	514	501
	II	6	32 - 72	717	694
	III	4	73 - 116	1048	1021
	IV	2	117 - 148	2096	2108
	V	1	149 - 192	4192	4183
	VI	0,5	193 - 197	8384	8838
R3 (PET)	I	8	1 - 31	514	528
	II	6	32 - 72	717	693
	III	4	73 - 116	1048	980
	IV	2	117 - 148	2096	1861
	V	1	149 - 192	4192	4199
	VI	0,5	193 - 197	8384	9464

Em que: Q_a: vazão afluyente teórica e Q_{ar}: vazão afluyente real.

5.2. Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado

A Figura 5.5 compara as produções volumétricas de hidrogênio (PVH) médias nos três reatores nos diferentes TDH utilizados ao longo dos dias de operação. A PVH foi calculada pela divisão da vazão de hidrogênio pelo volume reacional do leito preenchido pelo material suporte com a biomassa imobilizada.

Observa-se que em todos os reatores, a produção volumétrica de hidrogênio aumentou com a diminuição do TDH até a fase V, sendo que na fase VI houve a redução da produção volumétrica de hidrogênio em todos os reatores. Entre o TDH de 6 e 4 h, no R1 (poliestireno), houve um pequeno aumento na produção volumétrica de H₂, mas nos TDH de 2 e 1 h, pôde-se observar que houve um aumento mais acentuado.

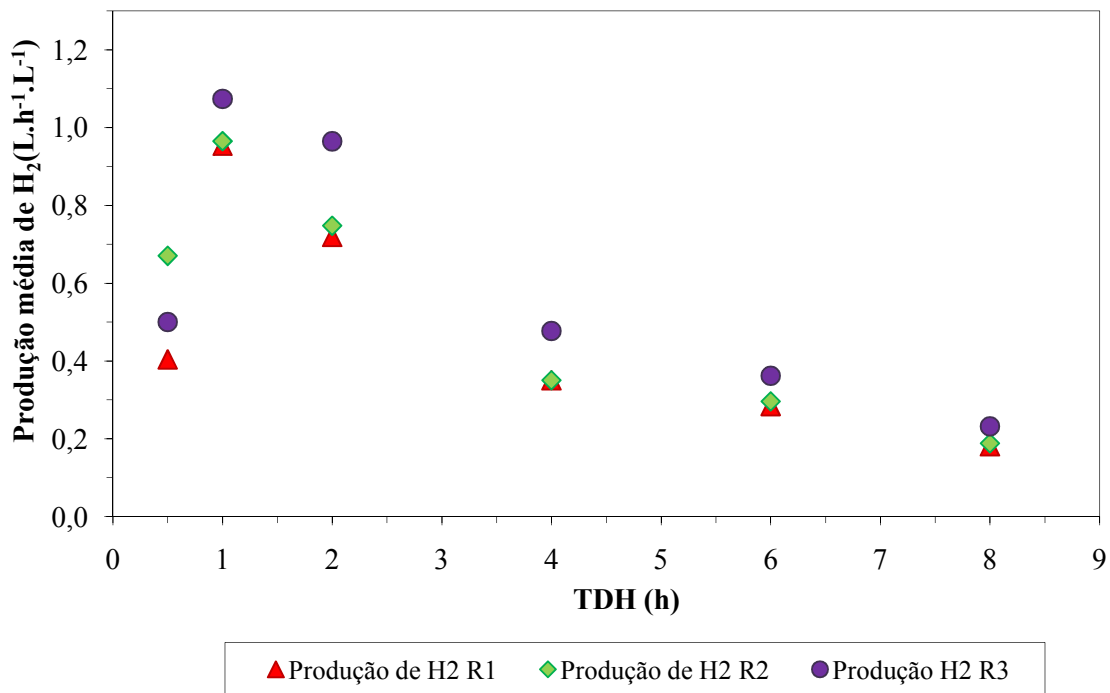


Figura 5.5 – Comparação das produções volumétricas médias de H₂, em diferentes TDH no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET).

Durante a fase I, a produção volumétrica média de H₂ no R1 (poliestireno) foi de 0,18 L.h⁻¹.L⁻¹, no R2 (pneu) de 0,19 L.h⁻¹.L⁻¹ e no R3 (PET) de 0,23 L.h⁻¹.L⁻¹. Na fase II, a produção volumétrica de H₂ aumentou e permaneceu estabilizada no R1 (poliestireno) em 0,28 L.h⁻¹.L⁻¹, no R2 (pneu) em 0,30 L.h⁻¹.L⁻¹ e no R3 (PET) em 0,36 L.h⁻¹.L⁻¹. Na fase III, a produção volumétrica de H₂ continuou aumentando atingindo um valor médio no R1 (poliestireno) de 0,35 L.h⁻¹.L⁻¹, no R2 (pneu) também de 0,35 L.h⁻¹.L⁻¹ e no R3 (PET) de 0,48 L.h⁻¹.L⁻¹. Na fase IV, a produção volumétrica média de H₂ no R1 (poliestireno) passou para 0,72 L.h⁻¹.L⁻¹, no R2 (pneu) para 0,75 L.h⁻¹.L⁻¹ e no R3 (PET) para 0,96 L.h⁻¹.L⁻¹. Na fase V, a produção volumétrica média de H₂ no R1 (poliestireno) aumentou para 0,95 L.h⁻¹.L⁻¹, no R2 (pneu) para 0,96 L.h⁻¹.L⁻¹ e no R3 (PET) para 1,07 L.h⁻¹.L⁻¹. Já na fase VI, houve uma queda na produção volumétrica média de H₂ no R1 (poliestireno) para 0,40 L.h⁻¹.L⁻¹, no R2 (pneu) para 0,67 L.h⁻¹.L⁻¹ e no R3 (PET) para 0,50 L.h⁻¹.L⁻¹.

Percebe-se, pela Figura 5.5, que o R3 (PET) apresentou um melhor desempenho na produção volumétrica de hidrogênio. O R1 (poliestireno) e o R2 (pneu) foram praticamente iguais quanto à produção volumétrica de hidrogênio, diferenciando-se apenas no TDH de 0,5 h, em que a produção do R1 (poliestireno) foi menor. Observa-se também que em todos os reatores a produção volumétrica de H₂ ótima foi no TDH de 1 h.

O aumento da produção volumétrica de hidrogênio com a redução do TDH também foi observada nas pesquisas de Wu et al. (2003), Lin et al. (2006), Wu et al. (2006), Shida (2008), Amorim et al. (2009).

Em reator anaeróbio de leito fluidizado, Wu et al. (2003) obtiveram produção volumétrica máxima de hidrogênio de $0,93 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, no TDH de 2 h, com concentração de sacarose de 20 g.DQO L^{-1} ; Lin et al. (2006) de $2,27 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, no TDH de 2,2 h, com concentração de sacarose de 40 g.DQO L^{-1} ; Wu et al. (2006) de $2,33 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, no TDH de 0,5, com concentração de glicose de 20 g.DQO L^{-1} ; Zhang et al. (2007) de $2,22 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, no TDH de 0,5 h com uma concentração de glicose de 10 g.L^{-1} ; Amorim et al. (2009) de $0,97 \text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, no TDH de 1 h, com concentração de glicose de 2 g.L^{-1} .

Os resultados destes trabalhos demonstram que a produção volumétrica de hidrogênio é influenciada não apenas pelo TDH, mas também pela variação da concentração de substrato.

A Figura 5.6 ilustra a comparação dos rendimentos médios para cada mol de glicose em diferentes TDH no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET).

O rendimento da produção de hidrogênio (RPH) encontrado na fase I no R1 (poliestireno) foi de $0,90 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$, no R2 (pneu) foi de $1,20 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$ e no R3 (PET) de $1,14 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$. Na fase II, o rendimento aumentou para $1,44 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$ no R1 (poliestireno), $1,44 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$ no R2 (pneu) e $1,19 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$ no R3 (PET). Na fase III, o rendimento no R1 (poliestireno) foi de $1,46 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$, no R2 (pneu) foi de $1,60 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$ e no R3 (PET) foi de $1,65 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$. Na fase IV, o rendimento de hidrogênio no R1 (poliestireno) foi $1,90 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$, no R2 (pneu) de $2,15 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$ e no R3 (PET) de $1,87 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$. Na fase V, houve uma redução no rendimento de hidrogênio no R1 (poliestireno) foi de $1,40 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$, no R2 (pneu) de $1,60 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$ e no R3 (PET) de $1,25 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$. Na fase VI, o rendimento de produção de hidrogênio reduziu para $0,93 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$ no R1 (poliestireno), $1,02 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$ no R2 (pneu) e $0,82 \text{ mol-H}_2.\text{mol}^{-1}\text{-glicose}$ no R3 (PET).

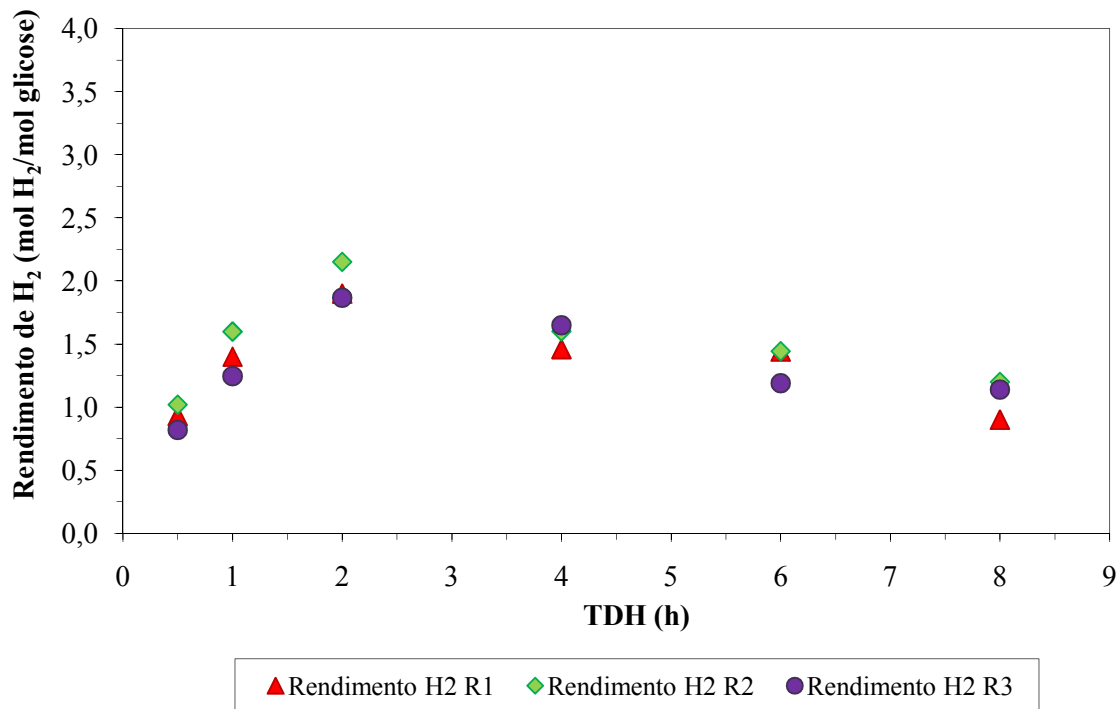


Figura 5.6 – Comparação dos rendimentos médios em diferentes TDH no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET).

Na Figura 5.6 pode-se constatar que o rendimento da produção de hidrogênio aumentou com a redução do TDH em todos os reatores até o TDH de 2 h em todos os reatores. Com a redução de TDH para 1 e 0,5 h, houve também a redução do rendimento de produção de hidrogênio.

Nota-se, também, que todos os reatores apresentaram um rendimento ótimo de produção de hidrogênio no TDH de 2 h, sendo que o R2 (pneu) apresentou um melhor resultado (2,15 mol-H₂.mol⁻¹-glicose).

Estes resultados indicam que houve uma troca de fluxo de metabolismo quando o TDH reduziu de 2 h para 1 e 0,5 h, em que mais substrato foi desviado para o crescimento e manutenção da biomassa do que para reação dos produtos finais (ZHANG et al., 2007).

Comparando este estudo com outras pesquisas, pode-se observar que os resultados de rendimento de produção de hidrogênio estão compatíveis. Utilizando glicose como fonte de carbono, e operando reator anaeróbico de leito fluidizado, Zhang et al. (2007) obtiveram 1,19 mol-H₂.mol⁻¹-glicose de rendimento de produção de hidrogênio máximo, Shida (2008) alcançou 2,29 mol-H₂.mol⁻¹-glicose e Amorim et al. (2009), 2,49 mol-H₂.mol⁻¹-glicose. Wu et al. (2003) e Lin et al. (2006), estudando reator anaeróbico de leito fluidizado e sacarose como fonte de carbono obtiveram rendimentos de produção de hidrogênio máximos de 2,67 e 4,28

mol-H₂.mol⁻¹-sacarose, respectivamente. Estes rendimentos correspondem a 33,75% e 53,5%, respectivamente, ao rendimento máximo teórico da sacarose, de 8 mol-H₂.mol⁻¹-sacarose. Sabendo que o rendimento teórico máximo da glicose é de 4 mol-H₂.mol⁻¹-glicose, os resultados encontrados neste estudo para o R1 (poliestireno), R2 (pneu) e R3 (PET), são, respectivamente de 47,5%, 53,75% e 46,75%.

A Figura 5.7 ilustra a média do conteúdo de H₂ no biogás nos três reatores utilizados durante o experimento em diferentes TDH ao longo do período de operação.

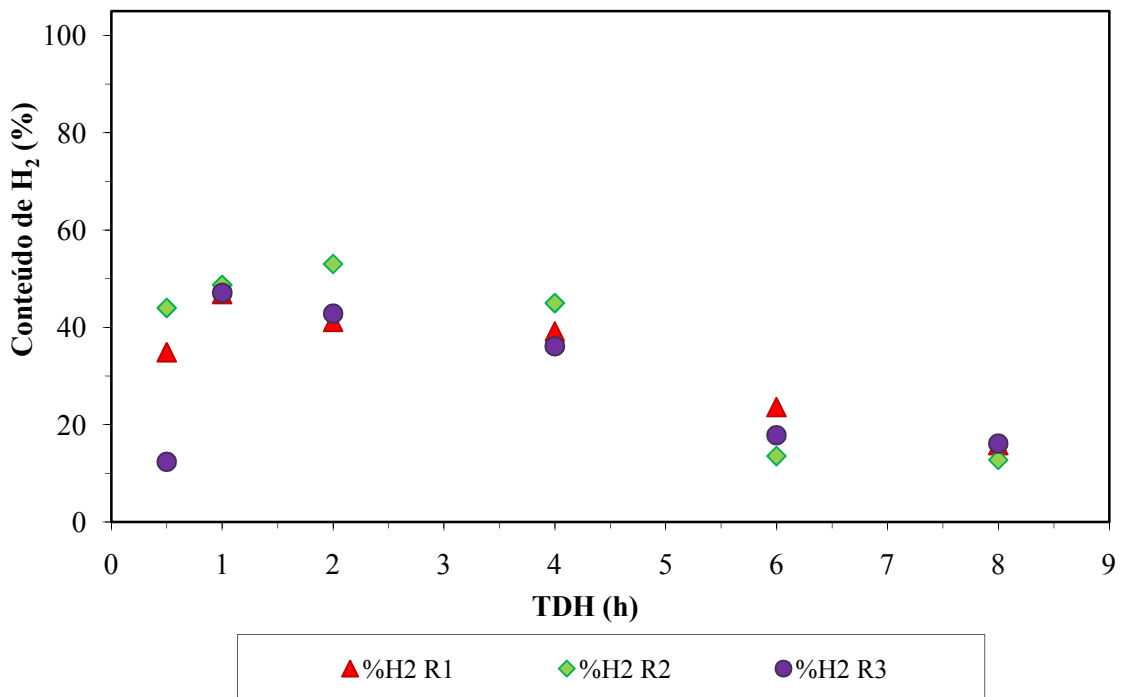


Figura 5.7 - Comparação do conteúdo de H₂ no biogás médio em diferentes TDH no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET).

Em ambos os reatores, houve a presença de hidrogênio e gás carbônico no biogás, não sendo detectada a presença de metano, durante todas as fases do experimento. A ausência de metano no biogás pode ser atribuída ao tratamento térmico do inóculo e ao controle do pH em torno de 5,5, o que inibe a atividade metanogênica responsável pelo consumo de hidrogênio no sistema (SHIDA, 2008).

No R1 (poliestireno), a porcentagem de H₂ no biogás variou entre 11 e 50%, no R2 (pneu), entre 9 e 58% e no R3 (PET) entre 10 e 49%.

Na fase I, o conteúdo médio de H₂ no R1 (poliestireno) foi de 16%, no R2 (pneu) de 13% e no R3 (PET) de 16%. Na fase II, o conteúdo médio de H₂ no R1 (poliestireno) foi de 26%, no R2 (pneu) de 17% e no R3 (PET) 19%. Na fase III, observou-se que o conteúdo

médio de H₂ foi de 31% no R1 (poliestireno), 36% no R2 (pneu) e 29% no R3 (PET). Na fase IV, o conteúdo médio de H₂ foi de 41% no R1 (poliestireno), 54% no R2 (pneu) e 43% no R3 (PET). Na fase V, o R1 (poliestireno) apresentou conteúdo médio de H₂ de 47%, o R2 (pneu) de 49% e o R3 (PET) de 47%. Na fase VI o conteúdo médio de H₂ no R1 (poliestireno) foi de 35%, no R2 (pneu) de 44% e do R3 (PET) de 12%.

Analisando a Figura 5.7, constata-se que o conteúdo de H₂ no biogás aumentou com a redução do TDH até a fase IV em todos os reatores. Na fase V, o conteúdo de H₂ no biogás aumentou no R1 (poliestireno) e no R3 (PET) e reduziu no R2 (pneu). Na fase VI, o conteúdo de H₂ no biogás reduziu em todos os reatores. Além disso, observa-se que na fase I o R1 (poliestireno) e o R3 (PET) apresentaram um maior conteúdo de H₂, na fase II o R1 (poliestireno) e nas fases III e IV, o R2 (pneu). O TDH de 1 h foi o melhor para o R1 (poliestireno) e o R3 (PET) em conteúdo de H₂ no biogás, porém, o R2 (pneu) foi o reator melhor em conteúdo de H₂ no biogás, com porcentagem maior no TDH de 2 h.

Yu et al. (2002) estudaram reator UASB, com hexose como fonte de carbono a uma DQO de 14 a 36 g.L⁻¹, TDH de 24 a 2 h, apresentando conteúdo de H₂ no biogás de 53 a 61%.

Chang et al. (2002) utilizaram reator de leito fixo, com três meios suporte diferentes (esponja vegetal, argila expandida e carvão ativado), com sacarose como fonte de carbono, com uma DQO de 20 g.L⁻¹, TDH entre 5 e 0,5 h, obtendo um porcentagem de H₂ entre 9,5 e 45,8%.

Wu et al. (2003) também observaram a redução de hidrogênio no biogás com a redução do TDH de 2 h para 1 h. Nesta mudança de TDH, a produção de dióxido de carbono não foi diminuída, somente do hidrogênio, com isso, provavelmente alguns microrganismos não produtores de hidrogênio começaram a dominar o sistema sob baixos TDH e converter o carbono do substrato em dióxido de carbono em a produção de hidrogênio. Os autores confirmam a hipótese restaurando a produção de hidrogênio por meio da exposição da cultura a um tratamento térmico, inativando as populações produtoras de hidrogênio. Após o tratamento térmico, a porcentagem de hidrogênio no biogás aumentou de 28% para 38%.

Lin et al. (2006) analisaram reator anaeróbio de leito fluidizado com tubo draft (RALFDT), com gel de silicone como material suporte, sacarose como substrato, com uma DQO de 5 a 40 g.L⁻¹, TDH de 2,2 a 8,9 h, alcançando um conteúdo de H₂ entre 39% e 47%.

Zhang et al. (2007) estudaram RALF, usando carvão ativado como meio suporte, com glicose como fonte de carbono com DQO de 10 g.L⁻¹, observaram que o conteúdo de H₂ no biogás foi reduzido de 61% a 57% quando o TDH foi reduzido de 4 para 0,5 h.

Amorim et al. (2009), utilizando RALF, com argila expandida como material suporte e glicose como fonte de carbono perceberam que o conteúdo de H₂ no biogás aumentou de 8% para 35% com a redução do TDH de 8 h para 1 h.

A diferença encontrada neste estudo e nos demais estudos relatados demonstra a necessidade de controle na manutenção de populações acidogênicas e prevenção da contaminação de outros organismos não produtores de hidrogênio no sistema que competirão pelo substrato (SHIDA, 2008).

O desempenho dos diferentes sistemas depende de fatores como inóculo, método de imobilização da biomassa como os filmes fixos e crescimento em suspensão, composição da água residuária, método adotado para a partida do sistema, além das configurações do reator (SHIDA, 2008).

Além do pré-tratamento térmico de acordo com a metodologia adaptada de Kim et al. (2006), para eliminação de células vegetativas metanogênicas e acidogênicas não formadoras de endósporos, a manutenção do sistema em circuito fechado por 48 h, com concentração de glicose de 4000 mg.L⁻¹, pode ter favorecido o desempenho dos reatores, além do fato de ter passado pela etapa de adaptação à glicose durante esta fase.

5.3. Influência do pH na produção de hidrogênio

A Figura 5.8 ilustra uma comparação entre os três reatores com a médias dos pH afluente e efluente no TDH empregados.

O pH foi ajustado com a adição de um sistema tamponante de ácido clorídrico (10M) em um concentração de 1mL.L⁻¹ e bicarbonato de sódio, a uma concentração de 2 mg.L⁻¹. Se o pH efluente obtido tivesse um valor acima de 6,0, a concentração de bicarbonato de sódio do reservatório era diminuída.

Em alguns pontos amostrais, o valor de pH afluente foi inferior a 6,0. Nestes pontos, a concentração de glicose medida no afluente foi inferior aos demais pontos, indicando que a glicose foi degradada, provavelmente, pela presença de microrganismos anaeróbios fermentativos no reservatório (Figura 4.5). Os procedimentos realizados para eliminar novas ocorrências de microrganismos fermentativos no afluente foram realizar a troca da água residuária e utilizar álcool etílico 70%, como um método de assepsia, nas lavagens do reservatório de armazenamento da água residuária, diariamente.

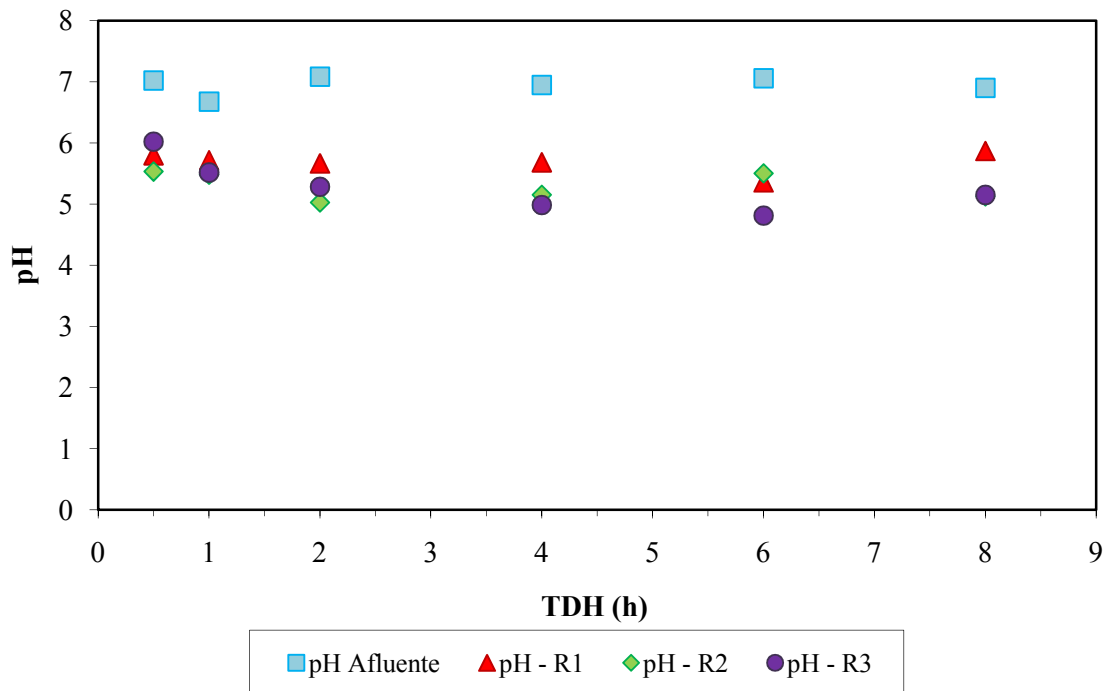


Figura 5.8 – Comparação entre o pH afluente médio e os pH efluentes médios no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET) em diferentes TDH.

Os valores obtidos mostram que o pH se mantiveram estáveis para toda a operação de sistema, dentro da faixa de operação de sistemas anaeróbios acidogênicos, entre 4,85 e 6,10 no R1 (poliestireno), entre 4,47 e 5,85 no R2 (pneu) e entre 4,44 e 5,67 no R3 (PET). O pH afluente manteve-se entre 6,59 e 7,07.

Pela Figura 5.8, pode-se dizer que a redução do TDH não influenciou no pH efluente de nenhum reator.

Para assegurar que a entrada de água residuária no sistema apresentasse um pH na faixa entre 6,0 e 7,0, para favorecer a produção de hidrogênio, vários estudos utilizaram compostos alcalinizantes, como bicarbonato de amônia e bicarbonato de sódio (CHANG et al., 2002; LEE et al, 2003; WU, et al., 2003; LIN et al., 2006, WU et al., 2006; MOHAN et al., 2007). No entanto, alguns outros estudos mesmo utilizando compostos alcalinizantes, trabalharam com baixo pH (CHANG e LIN, 2004; MOHAN et al., 2007; LEITE et al., 2008). Alguns autores não utilizaram compostos alcalinizantes e trabalharam com baixo pH (SHIDA, 2008; AMORIM et al., 2009).

Wu et al. (2003) utilizando RALF e sacarose como substrato mantiveram pH entre 5,8 e 6,8. Chen et al. (2005) utilizando diferentes configurações de reatores e sacarose como fonte de carbono chegaram à conclusão que o pH 5,0 é o melhor para a produção de hidrogênio.

Fan et al. (2004) estudando reatores em batelada e sacarose como fonte de carbono e Fang et al. (2002) pesquisando CSTR com glicose como fonte de carbono obtiveram um pH de 5,5 como ótimo para a produção de hidrogênio. Khanal et al. (2004) com reatores em batelada e sacarose como fonte de carbono também obtiveram um pH ótimo de 5,5 para a produção de hidrogênio, porém, para a produção de ácidos orgânicos voláteis (ácido acético e ácido butírico), o pH ótimo foi entre 3,0 e 4,0. Wu et al. (2006) em RALF e reator anaeróbico de leite fluidizado com tubo “draft”, com sacarose como fonte de carbono controlaram o pH entre 6,4 e 7,0.

Entretanto, para Mu et al. (2006b) utilizando reator UASB e sacarose como fonte de carbono, o pH ótimo para a produção de hidrogênio foi de 4,2. Zhang et al. (2007), utilizou pH 4,0, Shida (2008), pH entre 3,47 e 4,39 e Amorim et al. (2009) pH entre 3,68 e 4,05, ambos em reatores anaeróbios de leite fluidizado e glicose como fonte de carbono. Guo et al. (2008) não utilizaram controle de pH para minimizar custos com alcalinizantes, obtendo um pH efluente em torno de 4,42 para produção de hidrogênio.

Pesquisando lactose, soro de leite de glicose como fonte de carbono, Davila-Vazquez et al. (2008) pesquisaram o efeito do pH, entre 3,88 e 8,12. Para a lactose, pH de 7,5 foi o melhor para produção de hidrogênio, para o soro de leite, o melhor foi 6,0 para rendimento de produção de hidrogênio e 7,5 para produção volumétrica de hidrogênio. Para a glicose, o melhor pH foi de 7,5 para o rendimento de produção de hidrogênio e de 8,12 para a produção volumétrica de hidrogênio.

Mohan et al. (2007) utilizando ensaios em batelada e compostos químicos de águas residuárias como fonte de carbono verificaram que a queda do pH de 6,0 para 4,5 foi ideal para o funcionamento das bactérias acidogênicas e ao mesmo tempo para a inibição da atividade das arqueias metanogênicas.

Os resultados obtidos neste estudo para produção de hidrogênio foram próximos aos de Wu et al. (2003), Lin et al. (2006), Wu et al. (2006), em condições de pH favoráveis à produção de hidrogênio como relatado por Fang e Liu (2002).

É importante ajustar o pH na produção de hidrogênio devido aos efeitos do pH na atividade da hidrogenase e dos caminhos metabólicos (FANG e LIU, 2002).

É possível que o pH nas camadas mais internas do biofilme, onde as bactérias acidogênicas produtoras de hidrogênio estão presentes, possa apresentar valores maiores que nas regiões externas, em que o pH é ácido. Portanto, sugere-se que se avalie um perfil de pH nas camadas do biofilme acidogênico (SHIDA, 2008).

5.4. Metabólitos produzidos

As Figuras 5.9 a 5.11 apresentam o comportamento dos metabólitos produzidos no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET) dos diferentes TDH empregados.

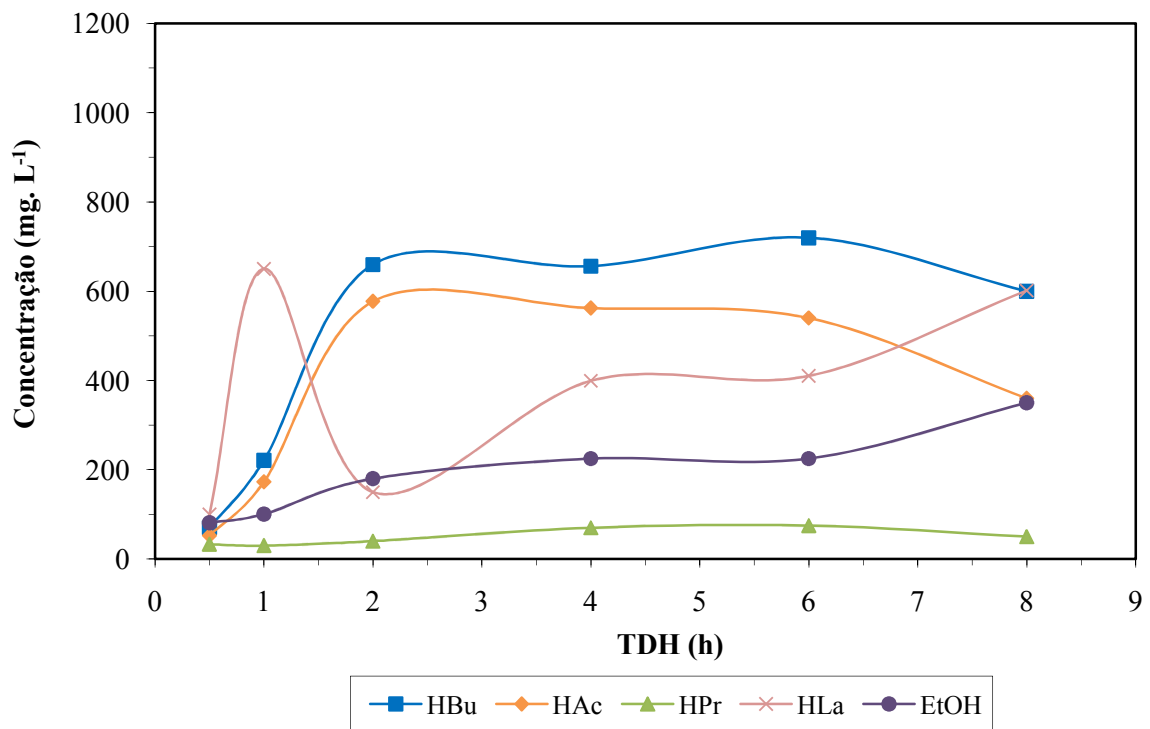


Figura 5.9 – Concentração de ácidos acético (HAc), butírico (HBu), propiônico (HPr), láctico (HLa) e etanol (EtOH) produzidos pelo reator anaeróbico de leito fluidizado contendo poliestireno como material suporte (R1) nos diferentes TDH.

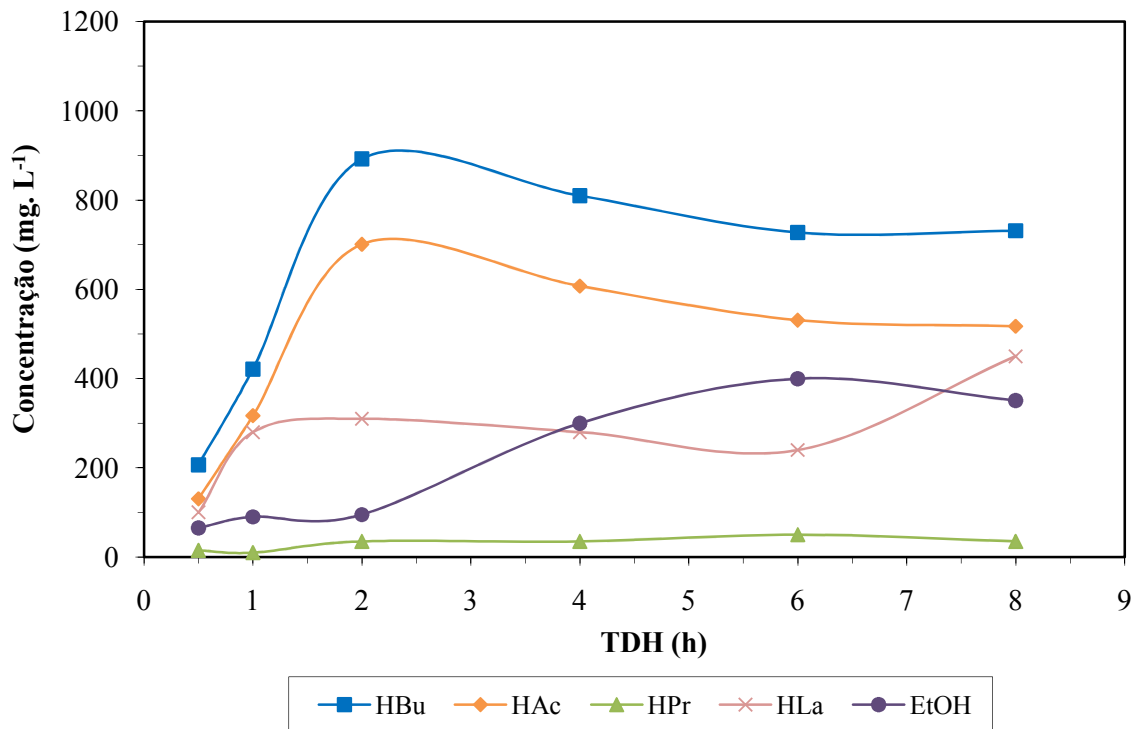


Figura 5.10 – Concentração dos ácidos acético (HAc), butírico (HBu), propiônico (HPr), láctico (HLa) e etanol (EtOH) produzidos pelo reator anaeróbico de leite fluidizado contendo pneu inservível triturado como material suporte (R2) nos diferentes TDH.

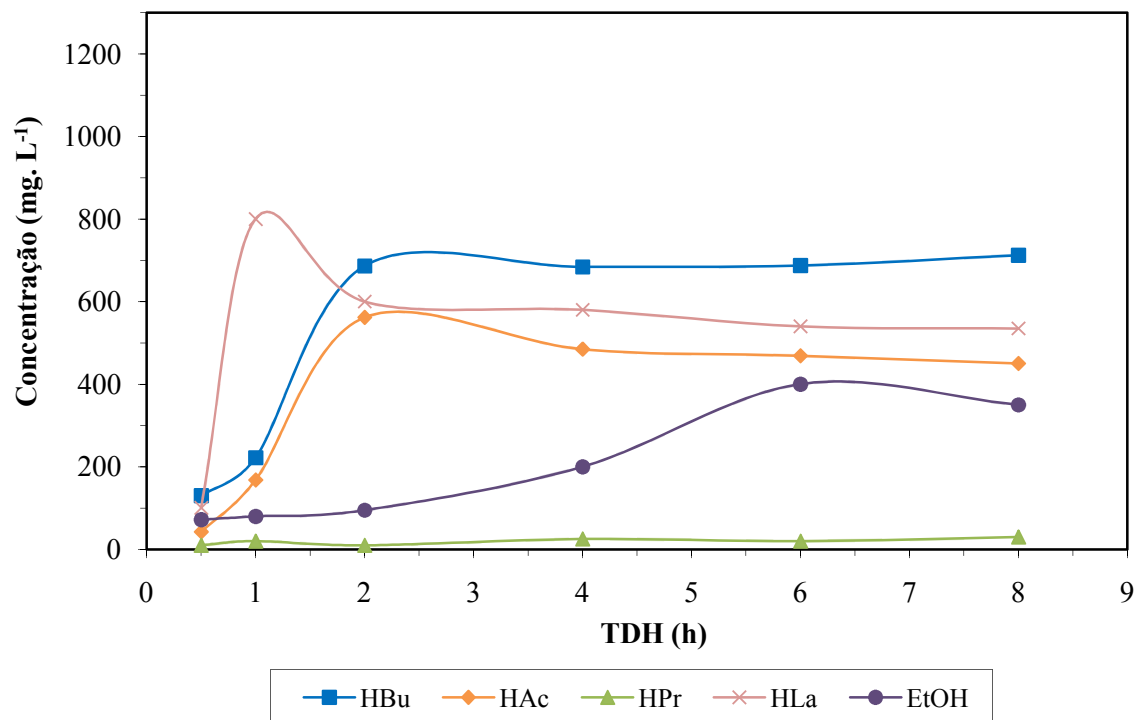


Figura 5.11 – Concentração dos ácidos acético (HAc), butírico (HBu), propiônico (HPr), láctico (HLa) e etanol (EtOH) produzidos pelo reator anaeróbico de leite fluidizado contendo PET como material suporte (R3) nos diferentes TDH.

Nota-se uma predominância nos três reatores, em todas as fases, de ácido acético (HAc), ácido butírico (HBu), ácido lático (HLA) e uma baixa produção de ácido propiônico (HPr). Além disso, também foi produzido etanol (EtOH).

Percebe-se um aumento da concentração de ácido acético com a redução do TDH em todos os reatores de 8 h para 2 h, porém esta concentração diminuiu com a redução do TDH para 1 h e 0,5 h.

De maneira semelhante, houve um aumento da concentração de ácido butírico no R2 (pneu) e no R3 (PET) com a redução do TDH 8 h para 2 h, porém essa produção diminuiu com a redução do TDH para 1 h e 0,5 h. Já no R1 (poliestireno), na fase III há a redução da produção deste ácido, porém na fase IV ele aumenta novamente, e novamente diminuiu nas fases V e VI.

A produção de ácido propiônico não teve relação com o TDH em nenhum dos reatores.

Já a produção de ácido lático não teve relação com o TDH nos R1 (poliestireno) e R2 (pneu); no R3 (PET), houve o aumento da produção deste ácido com a redução de TDH, porém no TDH de 0,5 h houve a redução desta produção.

A produção de etanol, nos três reatores reduziu com a redução do TDH de 6 para 0,5 h, que pode ser explicado pelo aumento da produção de hidrogênio com a redução do TDH, assim como a relação HAc/HBu (Tabela 5.3) aumentar com a redução do TDH, já que a produção de etanol é desfavorável à produção de hidrogênio,

A Tabela 5.3 demonstra as concentrações dos metabólitos produzidos durante a operação nos TDH empregados no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET).

A concentração de ácido acético no R1 (poliestireno) variou entre 52,5 e 362,5 mg.L⁻¹, no R2 (pneu) entre 130,5 e 701,25 mg.L⁻¹ e no R3 (PET) entre 42,5 e 561 mg.L⁻¹; a concentração de ácido butírico no R1 (poliestireno) variou entre 70 e 720 mg.L⁻¹, no R2 (pneu) entre 206,4 e 892,5 mg.L⁻¹ e no R3 (PET) entre 130 e 712,5 mg.L⁻¹; a concentração de ácido propiônico no R1 (poliestireno) variou entre 30 e 75 mg.L⁻¹, no R2 (pneu) entre 10 e 50 mg.L⁻¹ e no R3 (PET) entre 10 e 30 mg.L⁻¹, a concentração de ácido lático variou entre 100 e 650 mg.L⁻¹ no R1 (poliestireno), entre 100 e 450,23 mg.L⁻¹ no R2 (pneu) e entre 100 e 800 mg.L⁻¹ no R3 (PET), a concentração de etanol no R1 (poliestireno) variou entre 51 e 387,18 mg.L⁻¹, no R2 (pneu) entre 65 e 400 mg.L⁻¹ e no R3 (PET) entre 72 e 400 mg.L⁻¹.

Em todas as fases, nos três reatores, houve uma predominância da concentração de ácido butírico sobre o acético.

Tabela 5.3 – Metabólitos produzidos nos reator anaeróbios de leite fluidizado contendo poliestireno (R1), pneu triturado (R2) e PET (R3) como material suporte nos diferentes TDH empregados.

	TDH (h)	Acético ^a (mg/L)	Butírico ^b (mg/L)	Propiônico ^c (mg/L)	Etanol ^d (mg/L)	Lático ^e (mg/L)	HAc/HBu
R1 (poliestireno)	8	360,00	600,00	50,00	387,18	601,50	0,35
	6	540,00	720,00	75,00	374,13	410,23	0,44
	4	562,50	656,25	70,00	310,65	399,27	0,50
	2	577,50	660,00	40,00	90,00	150,00	0,51
	1	173,02	220,90	30,00	80,00	650,00	0,46
	0,5	52,50	70,00	33,00	51,00	100,00	0,44
R2 (pneu)	8	517,50	731,25	35,00	350,97	450,23	0,41
	6	531,08	727,50	50,00	400,00	240,00	0,43
	4	607,50	810,00	35,00	300,00	280,00	0,44
	2	701,25	892,50	35,00	95,00	310,00	0,46
	1	316,88	421,20	10,00	90,00	280,00	0,44
	0,5	130,50	206,40	15,00	65,00	100,00	0,37
R3 (PET)	8	450,00	712,50	30,00	350,00	535,00	0,37
	6	468,75	687,50	20,00	400,00	540,00	0,40
	4	484,50	684,00	25,00	200,00	580,00	0,42
	2	561,60	686,40	10,00	95,00	600,00	0,48
	1	168,00	222,00	20,00	80,00	800,00	0,44
	0,5	42,50	130,00	10,00	72,00	100,00	0,19

HAc/Hbu: relação molar entre HAc (ácido acético) e Hbu (ácido butírico)

^a Limite de detecção para o ácido acético: 48,03 mg.L⁻¹;

^b Limite de detecção para o ácido butírico: 201,18 mg.L⁻¹;

^c Limite de detecção para o ácido propiônico: 10,57 mg.L⁻¹.

^d Limite de detecção do etanol: 14,28 mg.L⁻¹

^e Limite de detecção do ácido láctico: 3,46 mg.L⁻¹

A presença de ácido propiônico no sistema foi de uma pequena concentração em todos os reatores (10 a 75 mg.L⁻¹), nos TDH de 8 a 0,5 h. Essa constatação pode reforçar o aumento do rendimento da produção de hidrogênio, visto que se a rota de produção de ácido propiônico for favorecida resulta em consumo de 2 moles de H₂ para cada 2 moles de ácido propiônico produzido [Eq. (3.3)].



Os estudos de Zhang et al. (2007), Shida (2008) e Amorim et al. (2009) não detectaram a presença de ácido propiônico ou ela foi insignificante, o que pode ser atribuído à utilização de baixo pH (por volta de 4,0), diferentemente deste estudo, em que o pH efluente médio nos reatores foi em torno de 5,5. Estas pesquisas sugerem que a atividade de microrganismos formadores de ácido propiônico deve ser inibida em condições de baixo pH.

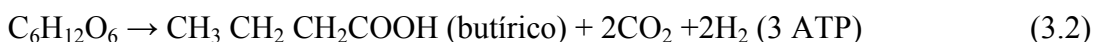
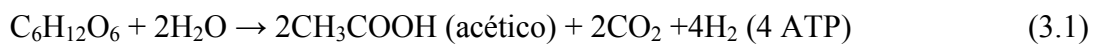
Chang et al. (2002) constataram uma concentração de ácido butírico maior que a concentração de ácido propiônico, maior que a concentração de ácido acético, maior que a concentração de etanol (HBu>HPr>HAc>EtOH). Lee et al (2003) e Lin et al. (2006) também observaram uma predominância de ácido butírico.

Lin et al. (2006) utilizando reator anaeróbio de leito fluidizado verificaram que não houve uma relação dos ácido orgânicos produzidos com a redução do TDH de 8,9 h para 2,2 h.

Shida (2008) e Amorim et al. (2009) observaram a presença de ácidos acético e butírico, com uma concentração maior de ácido butírico, porém não houve a presença de ácido propiônico. A produção destes metabólitos também foi relacionada com a redução de TDH.

Entretanto, Zhang et al. (2007), também estudando o mesmo tipo de reator, observaram que a produção de ácidos e alcoóis diminuiu com a redução do TDH.

Outra questão importante a ser analisada é a relação HAc/HBu, apresentada na Tabela 5.3. Esta relação é indicativa de produção de hidrogênio em sistemas acidogênicos (CHEN et al., 2001; LEE et al., 2003; WU et al., 2005, LIN et al., 2006; KOSKINEN et al., 2007; AMORIM et al., 2009). Em geral, uma alta relação HAc/HBu resulta em uma alta produção teórica de hidrogênio, de acordo com a estequiometria das equações [Eqs. (3.1 e 3.2)]:



Neste estudo, a relação HAc/HBu no R1 (poliestireno) aumentou de 0,35 a 0,51 quando o TDH foi reduzido de 8 h para 2 h. Ao se reduzir o TDH para 0,5 h, esta relação reduziu para 0,44 (Tabela 5.3). Já no R2 (pneu), esta relação aumentou de 0,41 para 0,46 quando o TDH foi reduzido de 8 h para 2 h e diminuiu para 0,37 ao se diminuir o TDH para 0,5 h (Tabela 5.3). O R3 (PET) apresentou comportamento semelhante, sendo a relação aumentada de 0,37 para 0,48 com a redução do TDH de 8 h para 2 h e diminuindo com a redução do TDH para 0,5 h (Tabela 5.3). Isto também foi observado em outros estudos (CHANG et al., 2002; LEE et al., 2003; LIN et al., 2006; AMORIM et al., 2009).

Nas Figuras 5.12 a 5.14, podem-se observar melhor essas variações de porcentagens molares dos metabólitos produzidos ao longo dos TDH empregados durante os períodos de

operação, que ilustram, respectivamente, a porcentagem molar dos metabólitos do R1 (poliestireno), do R2 (pneu) e do R3 (PET).

Os metabólitos solúveis presente foram ácidos butírico, acético, láctico, e propiônico e etanol.

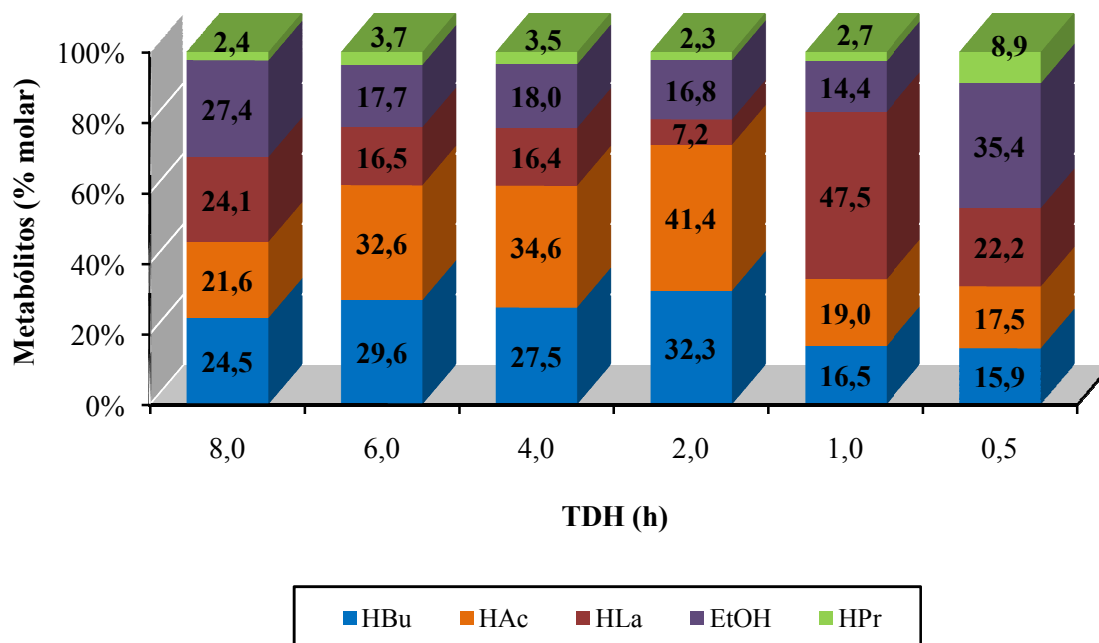


Figura 5.12 – Porcentagem molar dos metabólitos solúveis presentes no efluente do reator contendo poliestireno como material suporte (R1) em função do TDH.

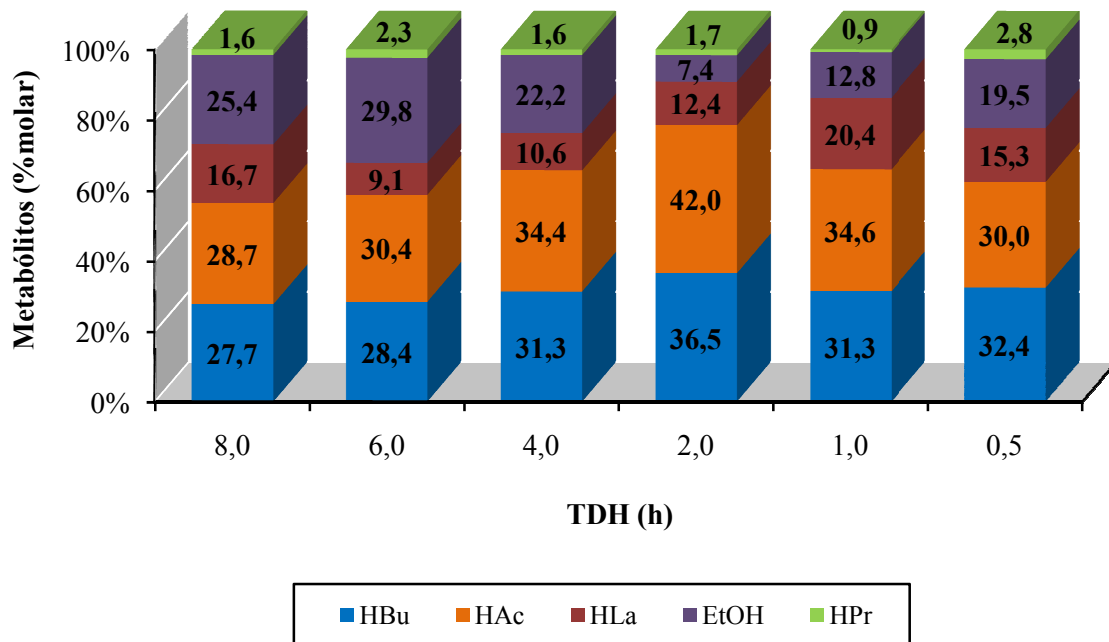


Figura 5.13 – Porcentagem molar dos metabólitos solúveis presentes no efluente do reator contendo pneu triturado como material suporte (R2) em função do TDH.

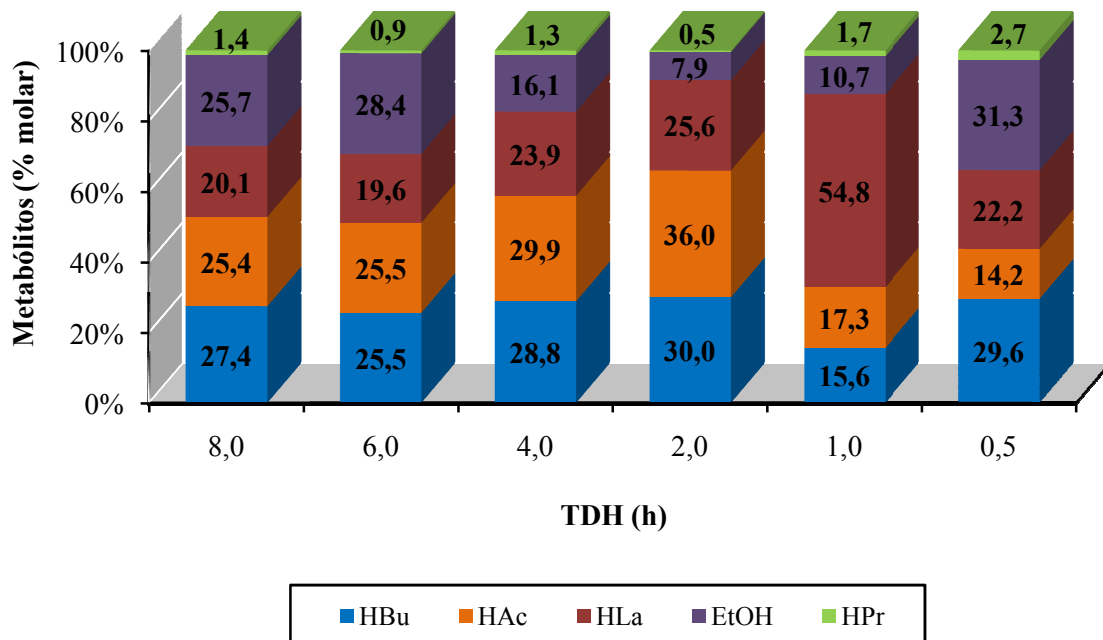


Figura 5.14 – Porcentagem molar dos metabólitos solúveis presentes no efluente do reator contendo PET como material suporte (R3) em função do TDH.

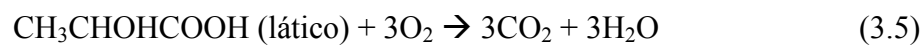
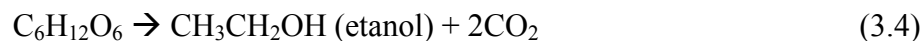
Pela Figura 5.12, nota-se que no R1 (poliestireno), a porcentagem de ácido butírico variou entre 15,9% e 32,3%, a porcentagem de ácido acético entre 19% e 41,4%, de ácido láctico entre 7,2% e 47,5%, de ácido propiônico entre 2,3% e 8,9% e de etanol entre 14,4% e 35,4% do total de metabólitos solúveis.

No R2 (pneu) (Figura 5.13), observa-se que a porcentagem de ácido butírico variou entre 27,7% e 36,5%, a porcentagem de ácido acético entre 28,7% e 42%, de ácido láctico entre 9,1% e 220,4%, de ácido propiônico entre 0,9% e 2,3% e de etanol entre 7,4% e 29,8%, do total de metabólitos solúveis.

No R3 (PET) (Figura 5.14), a porcentagem de ácido butírico variou entre 15,6% e 30%, a porcentagem de ácido acético entre 14,2% e 36%, de ácido láctico entre 19,6% e 54,8%, de ácido propiônico entre 0,5% e 2,7% e de etanol entre 7,9% e 54,8%, do total de metabólitos solúveis.

A produção de ácidos acético e butírico representa bons resultados para a produção de hidrogênio, já que na geração destes produtos há a produção de hidrogênio [Eq. (3.1 e 3.2)], diferentemente da geração de ácido propiônico, em que há o consumo de hidrogênio [Eq. (3.3)].

A produção de etanol e ácido láctico é considerada como metabólitos desfavoráveis para a produção de hidrogênio, uma vez que nenhum hidrogênio é consumido ou produzido [Eq. (3.4 e 3.5)]:



Antonopoulou et al. (2008), estudando CSTR, com TDH de 24 a 4 h e glicose como fonte de carbono observaram que a formação de ácido láctico aumentou com a redução do TDH, sendo que no TDH de 24 h não houve a presença de ácido láctico. Segundo estes autores, isto poderia ser atribuído à distribuição dos produtos metabólicos em diferentes TDH, ou a acumulação de ácido láctico ocorrer devido à limitação cinética do consumo de ácido acético e/ou propiônico. Isso pode explicar os picos de ácido láctico no R1 (poliestireno) (Figura 5.9) e no R3 (PET) (Figura 5.11) no TDH de 1 h. Não houve um pico de ácido láctico no R2 (pneu) (Figura 5.10) no TDH de 1 h, o que pode ser atribuído à distribuição dos produtos metabólicos no R2 (pneu) ser diferente dos demais reatores. Gavala et al. (2006) ao

pesquisar CSTR conclui que temperaturas termofílicas favorecem o aparecimento de ácido láctico.

Zhang et al. (2007) utilizando RALF, obtiveram uma porcentagem de 14 a 21% de etanol e observou-se uma redução a produção de etanol com a redução do TDH de 4 para 1 h. Gómez et al. (2009) observou uma grande concentração de etanol (1223 mg.L^{-1}). Lin et al. (2006) mostram que na formação de etanol há o consumo de mais elétrons da rota metabólica, o que é desfavorável para produção de hidrogênio.

A produção de ácido acético e butírico como principais metabólitos solúveis também foi observado em outros estudos (CHANG et al., 2002; LEE et al., 2003; LIN et al., 2006; SHIDA, 2008; AMORIM et al., 2009).

A maior produção de ácido acético e butírico no reator contendo pneu triturado como material suporte (R2) pode explicar por que este reator apresentou um maior rendimento de produção de hidrogênio e um maior conteúdo de hidrogênio no biogás em relação aos outros reatores, com poliestireno (R1) e PET (R3) como material suporte.

5.5. Avaliação da adesão microbiana aos materiais suporte

A produção de ácidos orgânicos e hidrogênio, bem como a ausência de metano no biogás desde o início do experimento demonstram que o procedimento de tratamento térmico do lodo realizado nesse estudo foi efetivo para o enriquecimento de bactérias acidogênicas produtoras de hidrogênio e para inibição de organismos consumidores de hidrogênio, como arqueias metanogênicas.

Além disso, a alta eficiência de consumo de glicose até o TDH de 2 h em todos os reatores mostrou que o período de 48 h em modo batelada foi adequado para a adaptação e desenvolvimento das atividades metabólicas da população acidogênica.

Os principais metabólitos solúveis encontrados no efluente nos três reatores foram ácidos orgânicos e etanol, havendo o predomínio do ácido butírico sobre o acético.

As Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 ilustram a microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, das morfologias das populações bacterianas aderidas aos materiais suporte no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET), respectivamente.

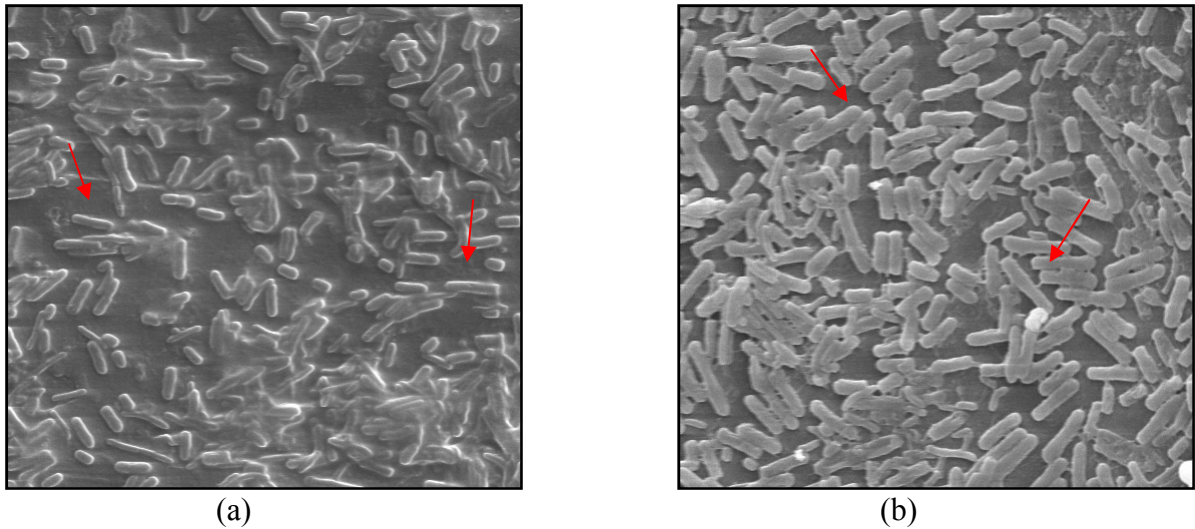


Figura 5.15 - Microscopia eletrônica de varredura dos microrganismos aderidos no poliestireno (R1) no TDH de 8 h (a) e no TDH de 2 h (b), com presença de bacilos, indicados por setas em vermelho, que são morfologias semelhantes à *Clostridium sp.* (aumento: 3000 x).

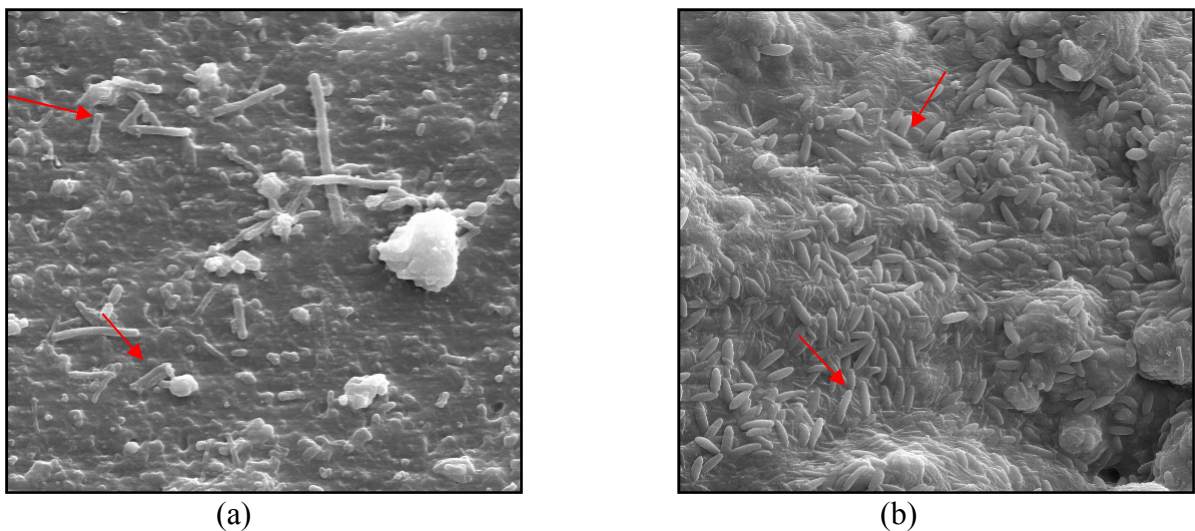


Figura 5.16 - Microscopia eletrônica de varredura dos microrganismos aderidos no pneu inservível triturado (R2) no TDH de 8 h (aumento: 2000 x) (a) e no TDH de 2 h (aumento: 1000 x) (b), com presença de bacilos, indicados por setas em vermelho, que são morfologias semelhantes à *Clostridium sp.*

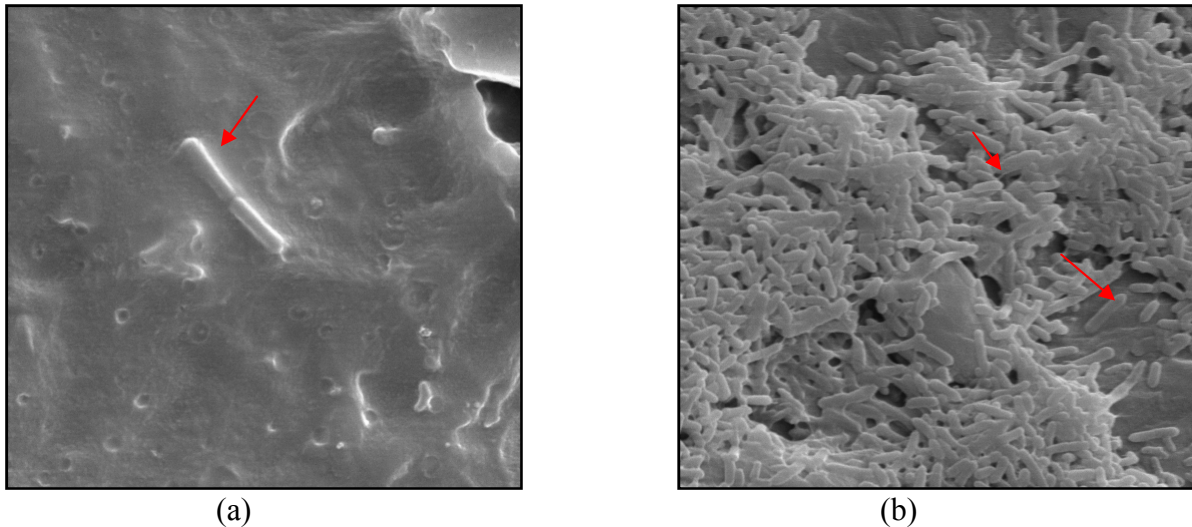


Figura 5.17 - Microscopia eletrônica de varredura dos microrganismos aderidos no PET (R3) no TDH de 8 h (a) e no TDH de 2 h (b), com presença de bacilos, indicados por setas em vermelho, que são morfologias semelhantes à *Clostridium sp.* (aumento: 3000 x).

A produção de altas quantidades de ácido butírico e ácido acético, bem como a produção de H_2 e CO_2 , compõem produtos semelhantes aos produtos formados na fermentação de carboidrato por espécies de *Clostridium* (COHEN et al., 1979).

Iyer et al. (2004) citam que no tratamento térmico anaeróbico do lodo, *Clostridium acetobutylicum* foi identificado a ser a espécie dominante, que foi responsável pela fermentação tipo ácido butírico.

Em ambas as Figuras (5.15, 5.16 e 5.17), observa-se, visualmente, a presença de bacilos semelhantes a *Clostridium*. Além disso, podem ser observados alguns endósporos, caracterizados por um arredondamento em uma das extremidades.

Segundo Wood (1961)⁶ apud Cohen et al. (1979), a fermentação do tipo ácido butírico pode ser realizada por *Clostridium butyricum*, *Clostridium tyrobutyricum* e *Clostridium lactoacetophilum*.

Acredita-se que a produção de hidrogênio é altamente relacionada aos microrganismos dominantes e às condições ambientais nos processos anaeróbios de fermentação para produção de hidrogênio, mas parece ser independente da configuração do reator.

Lin et al. (2007) mencionam que a fermentação da glicose por diferentes espécies de *Clostridium* produz ácidos acético e butírico, dióxido de carbono, hidrogênio e biomassa como principais produtos.

⁶ WOOD, W.A. Fermentation of Carbohydrates and Related Compounds. In: *The Bacteria*, vol.II (edited by C. Gunsalus and R.V. Stainer) pp. 59-151. Academic, 1961.

As micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura mostram que as partículas de poliestireno, pneu inservível triturado e PET adotadas como suportes de imobilização da biomassa foram adequadas. Durante a operação dos reatores anaeróbio de leito fluidizado, as morfologias predominantes encontradas foram bacilos, pôde-se encontrar morfologias semelhantes à *Clostridium sp.*, indicando que os ácidos produzidos são convertidos a hidrogênio, onde foi verificada a produção de H₂ através do sistema de medição de fluxo da Ritter. A presença destes grupos morfológicos decorre provavelmente da utilização de ácidos orgânicos, como acetato, butirato, e do metabolismo hidrogenotrófico (H₂/CO₂).

5.6. Morfologias observadas no inóculo

No final da adaptação do inóculo, foram retiradas amostras dos reatores e visualizadas em microscópio óptico com a finalidade de observar as morfologias presentes.

A Figura 5.18 mostra que as morfologias encontradas são semelhantes à *Clostridium sp.*, além da presença de bacilos. As morfologias encontradas neste experimento foram semelhantes às encontradas por Zhang et al. (2007) e Maintinguer et al. (2008).

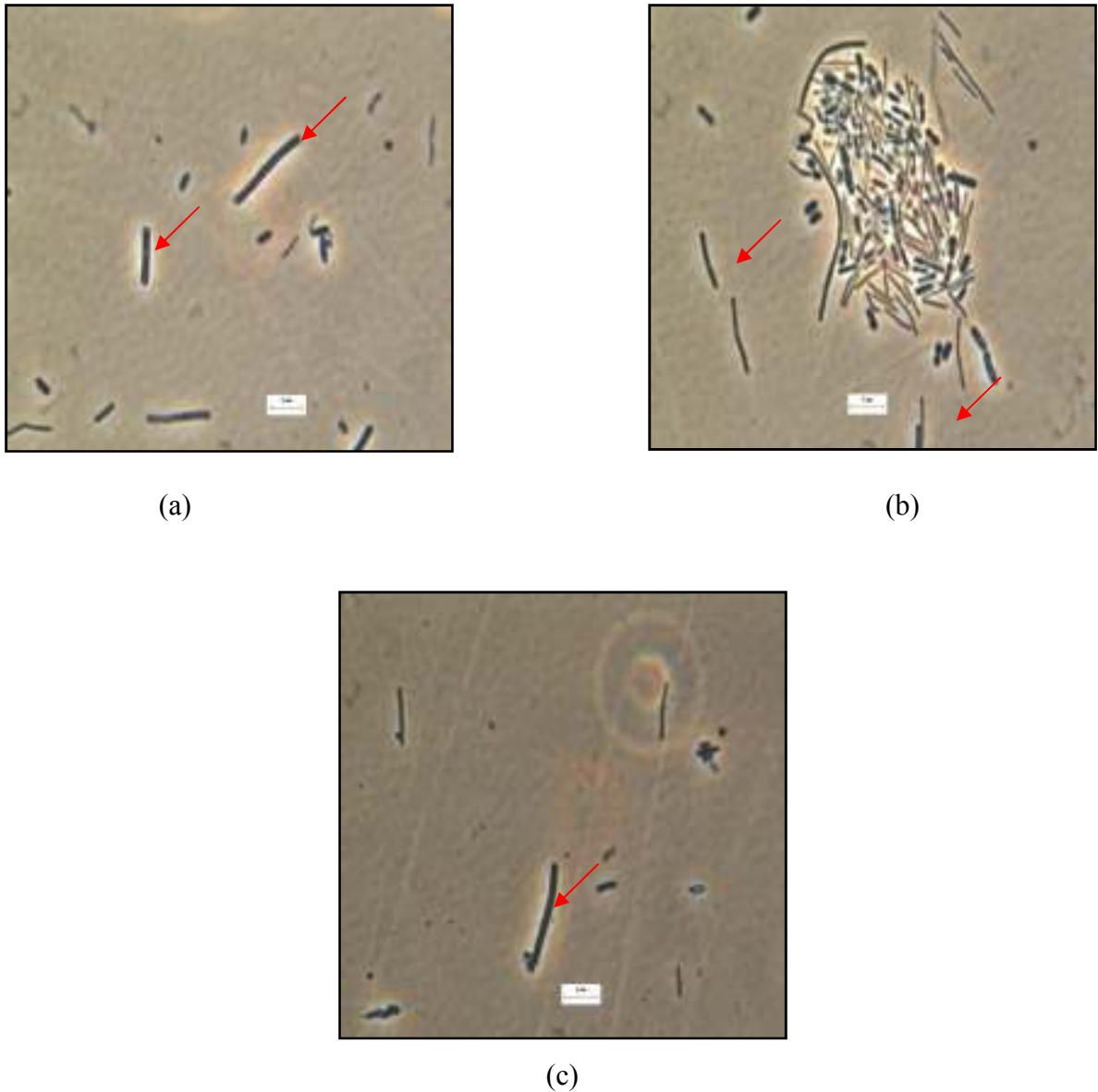


Figura 5.18 - Morfologias de bacilos, indicadas por setas em vermelho, observadas na adaptação do inóculo semelhantes à *Clostridium sp.* no reator com poliestireno (R1) (a), pneu triturado (R2) (b) e PET (R3) (c), como materiais suporte.

5.7. Efeito da TCO na produção de hidrogênio

A taxa de carregamento orgânico (TCO) foi calculada pela combinação da concentração de DQO pelos valores do TDH real, que considera o volume líquido reacional.

A Figura 5.19 ilustra a TCO aplicada e removida no reator contendo poliestireno como material suporte (R1) em cada etapa do processo.

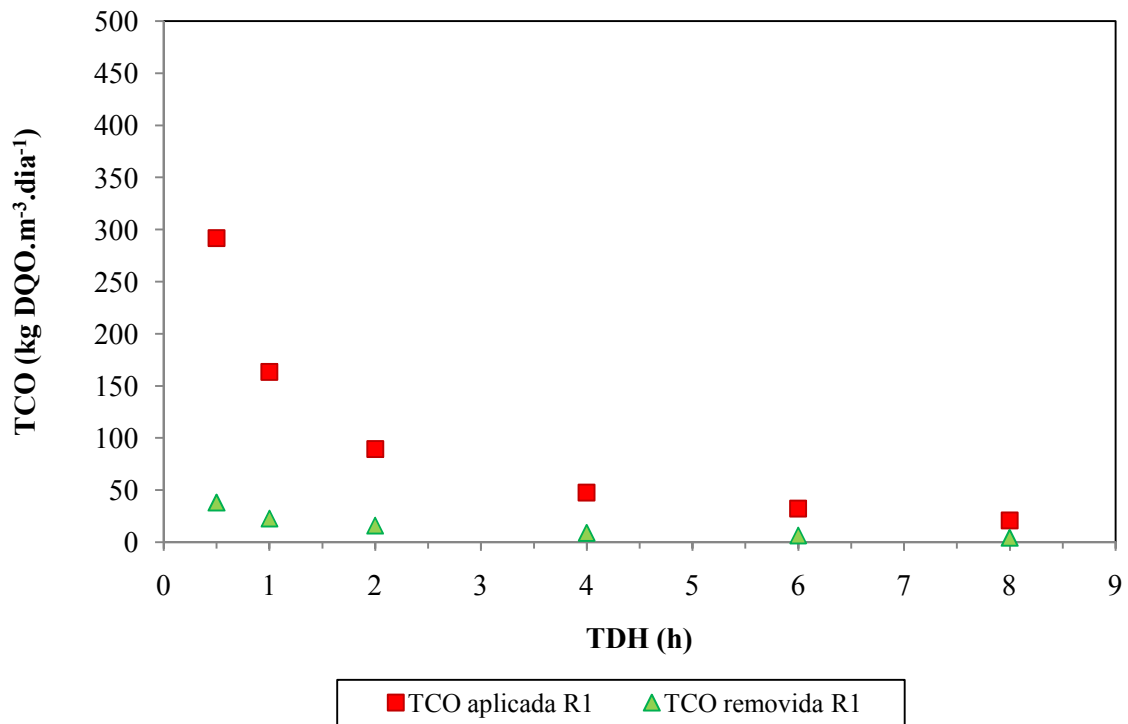


Figura 5.19 – Taxa de carregamento orgânico aplicada e removida em função do TDH no reator contendo poliestireno como material suporte (R1).

Percebe-se que a TCO aplicada aumentou com a redução do TDH de 8 h para 0,5 h, de 20,9 para 291,9 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹, no R1 (poliestireno).

A TCO removida também aumentou com a redução do TDH de 8 para 0,5 h, de 4,23 a 38,03 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹. Em média, a TCO aplicada foi removida em 17,26% no R1 (poliestireno).

A Figura 5.20 ilustra a TCO aplicada e removida no reator contendo pneu triturado como material suporte (R2) em cada etapa do processo.

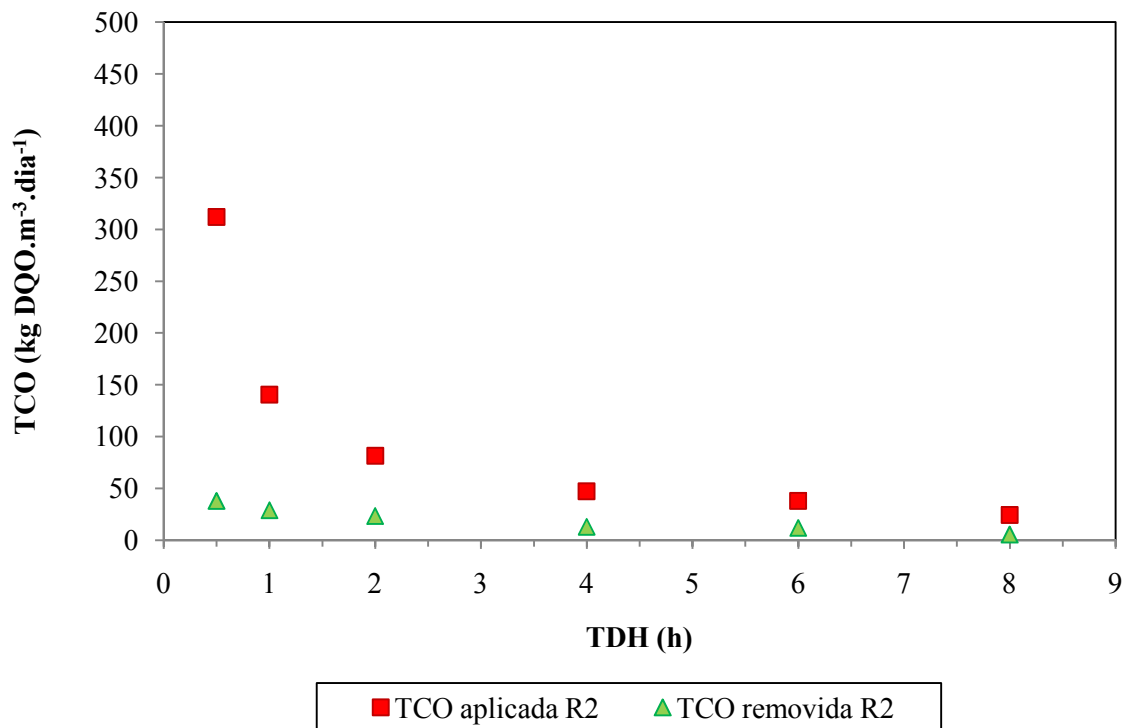


Figura 5.20 – Taxa de carregamento orgânico aplicada e removida em função do TDH no reator contendo pneu triturado como material suporte (R2).

Nota-se que a TCO aplicada no R2 (pneu) aumentou com a redução do TDH de 8 h para 0,5 h, de 24,52 para 311,86 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹.

A TCO removida também aumentou com a redução do TDH de 8 h para 0,5 h, de 5,37 a 37,95 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹. Em média, a TCO aplicada foi removida em 23,57% no R2 (pneu).

A Figura 5.21 mostra a TCO aplicada e removida no reator contendo PET como material suporte (R3) em cada etapa do processo.

Observa-se que a TCO aplicada no R3 (PET) aumentou com a redução do TDH de 8 h para 0,5 h, de 28,17 para 445,83 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹.

A TCO removida também aumentou com a redução do TDH de 8 h pra 1 no R3 (PET), de 6,17 a 54,25 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹. Em média, a TCO aplicada foi removida em 23,57% do sistema.

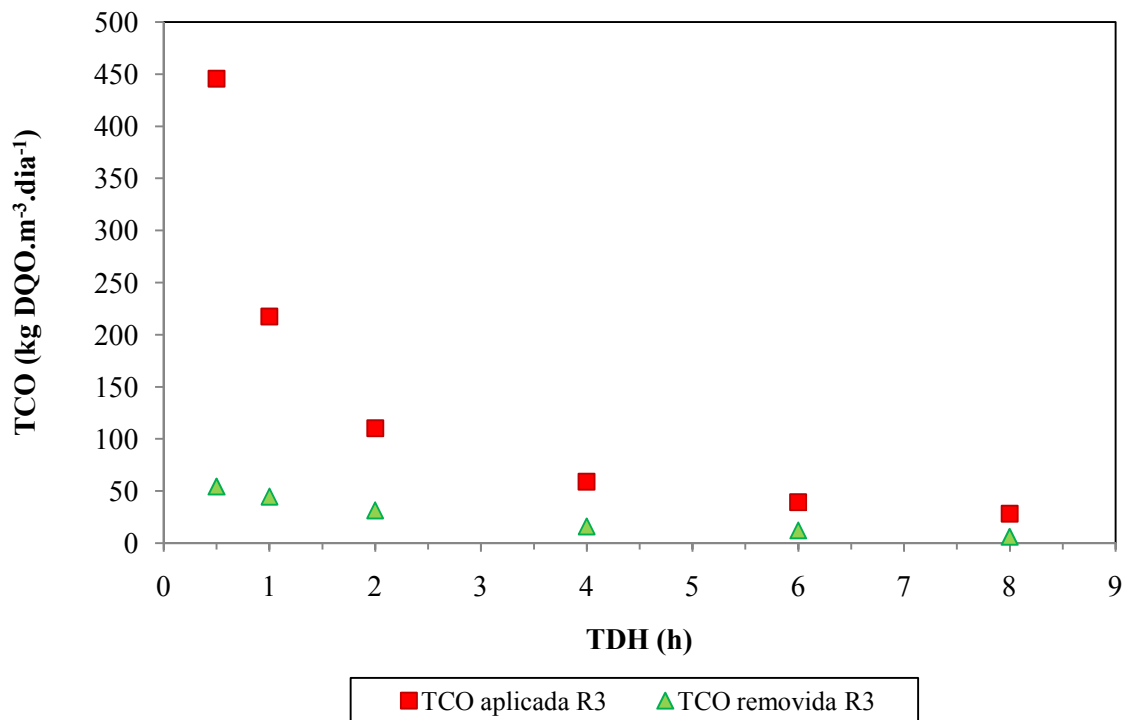


Figura 5.21 – Taxa de carregamento orgânico aplicada e removida em função do TDH no reator contendo PET como material suporte (R3).

As Figuras 5.22, 5.23 e 5.24 demonstram o comportamento da produção volumétrica de hidrogênio em função da TCO removida nos reatores com poliestireno (R1), pneu triturado (R2) e PET (R3) como material suporte, respectivamente. Entretanto, o TDH de 0,5 h não foi incluso nas figuras, pois ele é pouco representativo, já que esta fase teve duração de apenas 5 dias.

Ocorre um aumento linear na produção volumétrica de hidrogênio com o aumento da TCO removida até o TDH de 1 h em todos os reatores.

Até o TDH de 1 h, nos três reatores, há uma relação entre a TCO removida e a produção volumétrica de hidrogênio. Essa relação entre a TCO e a produção volumétrica de hidrogênio no R1 (poliestireno) se dá até a TCO de 22,62 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹, no TDH de 1 h, com R² de 0,9924. No R2 (pneu), a relação vai até a TCO de 28,86 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹, com R² de 0,9812. No R3 (PET), o aumento da TCO em relação à produção volumétrica de hidrogênio vai até 44,63 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹, no TDH de 1 h e continua aumentando no TDH de 0,5 h, para 445,83 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹, com R² de 0,9609. Estes resultados sugerem que mudanças no metabolismo dos microrganismos ocorrem quando há a redução do TDH (AMORIM et al., 2009).

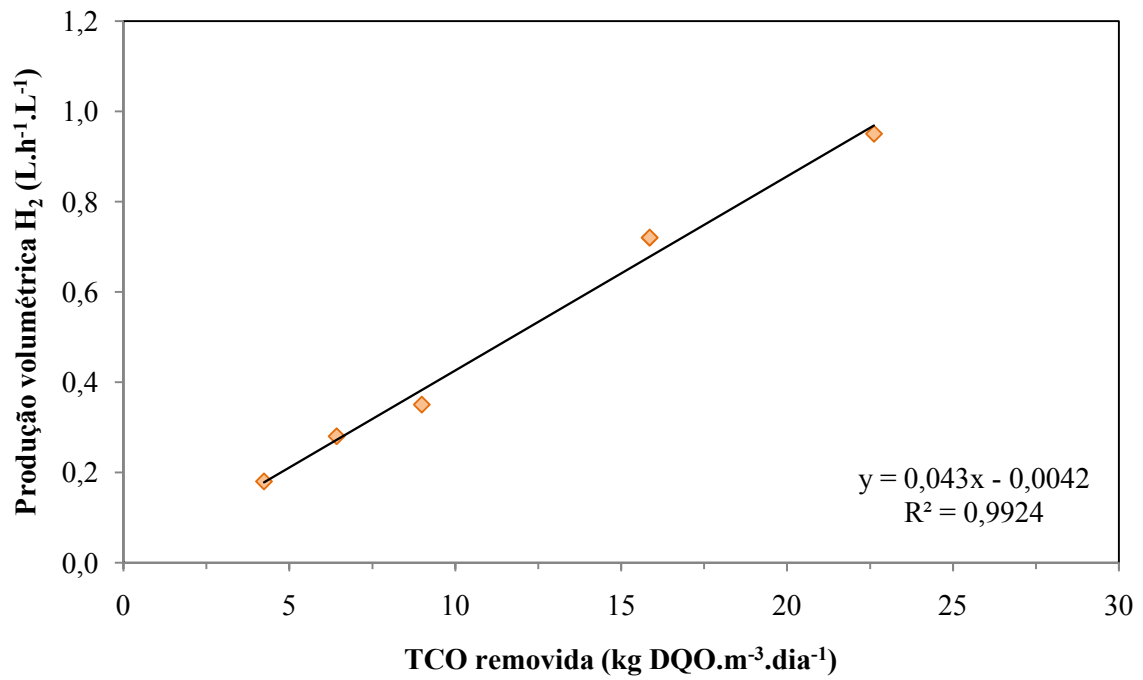


Figura 5.22 – Produção volumétrica de hidrogênio como função da taxa de carregamento orgânico no reator contendo poliestireno como material suporte (R1).

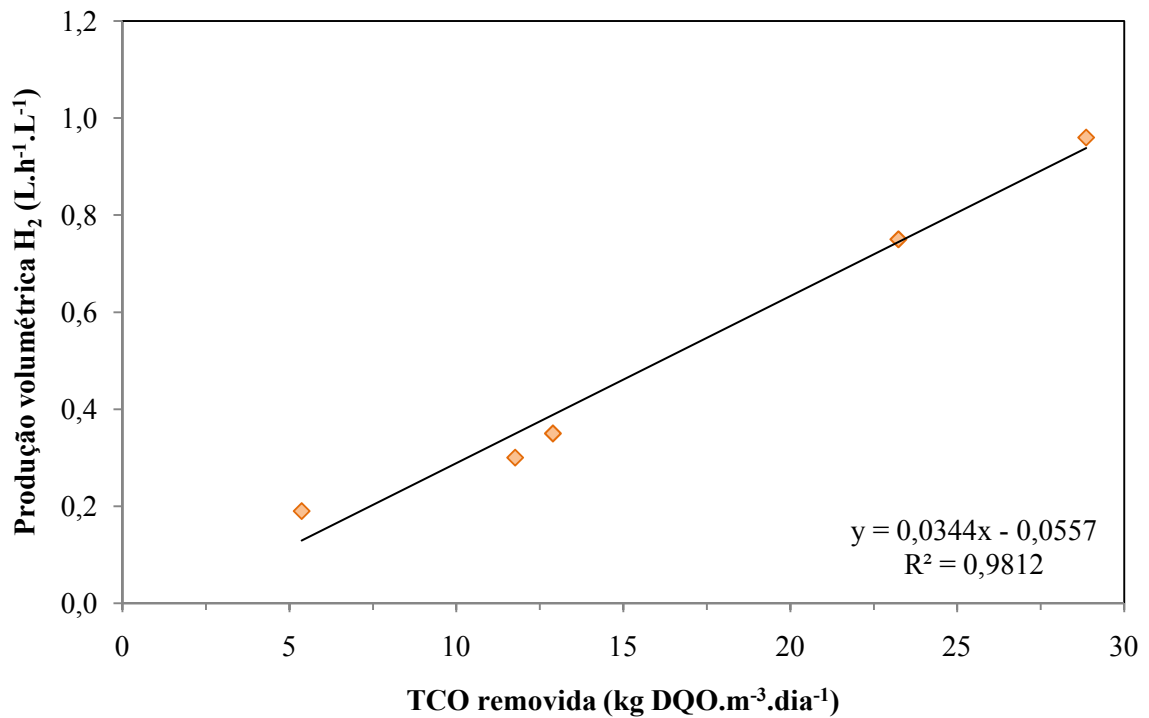


Figura 5.23 – Produção volumétrica de hidrogênio como função da taxa de carregamento orgânico no reator contendo pneu triturado como material suporte (R2).

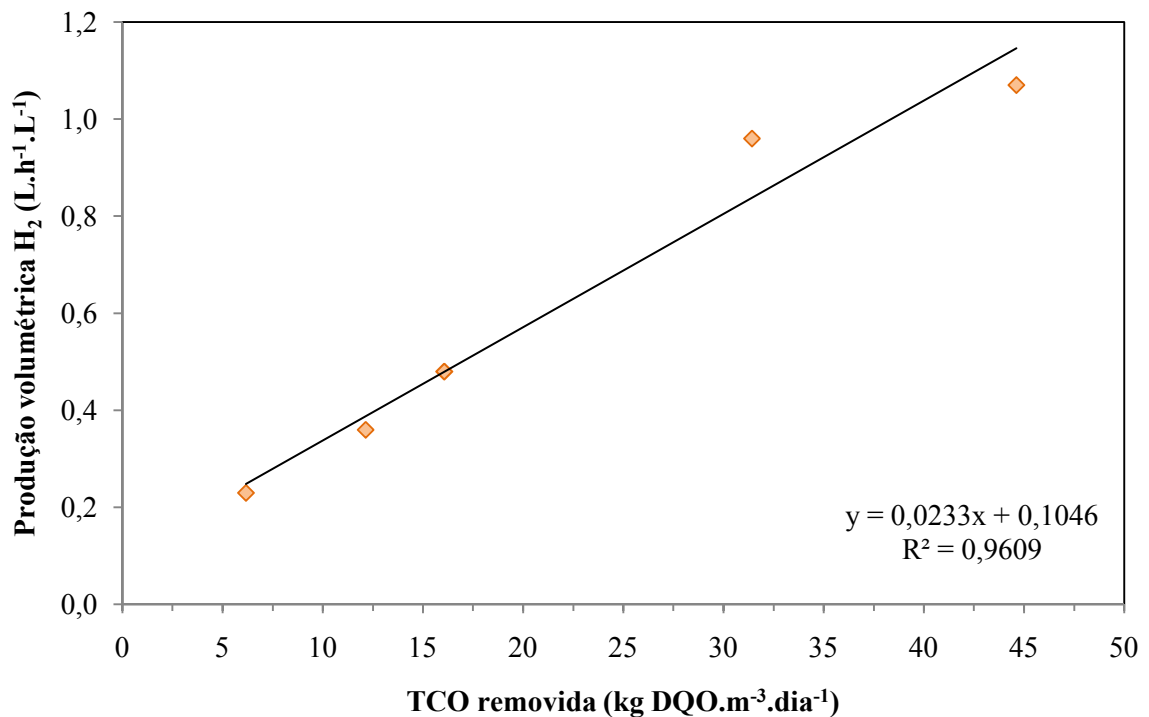


Figura 5.24 – Produção volumétrica de hidrogênio como função da taxa de carregamento orgânico no reator contendo PET como material suporte (R3).

A relação entre a produção volumétrica de hidrogênio e a taxa de carregamento orgânico também foi observada nos estudos que utilizaram reator anaeróbio de leito fluidizado de Lin et al. (2006), que obtiveram TCO linear com a produção volumétrica de hidrogênio até 18 g DQO.h⁻¹.L⁻¹, no TDH de 2,2 h; Zhang et al. (2007) alcançaram uma relação linear entre a TCO e a produção volumétrica de hidrogênio até uma TCO de 16 g glicose h⁻¹.L⁻¹, no TDH de 0,5 h; em Shida (2008) essa TCO foi linear com a produção volumétrica de hidrogênio até 104,2 kg glicose.m⁻³.dia⁻¹, no TDH de 1 h e Amorim et al. (2009), em que a TCO aplicada foi até 116,6 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹, no TDH de 1 h.

As Figuras 5.25, 5.26 e 5.27 ilustram a relação do rendimento de produção de hidrogênio, a produção volumétrica de hidrogênio e a taxa de carregamento orgânico aplicada com o TDH nos reatores com poliestireno (R1), pneu triturado (R2) e PET (R3) como materiais suporte, respectivamente.

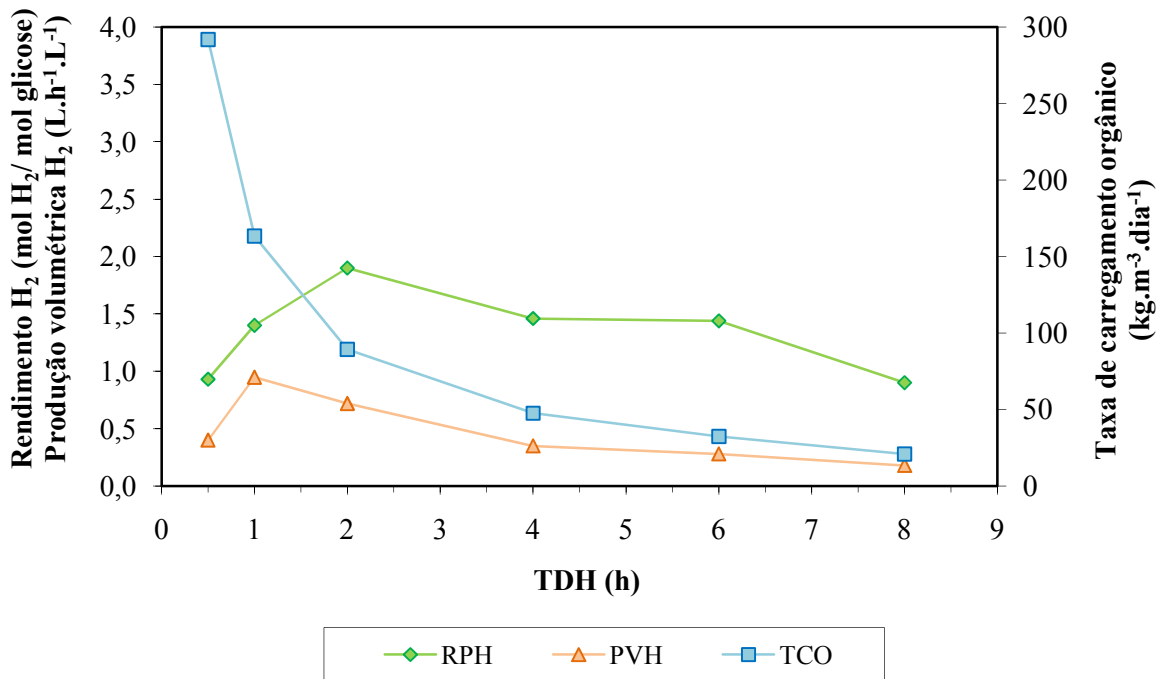


Figura 5.25 – Efeito do TDH e da TCO no desempenho do reator contendo poliestireno como material suporte (R1), rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio.

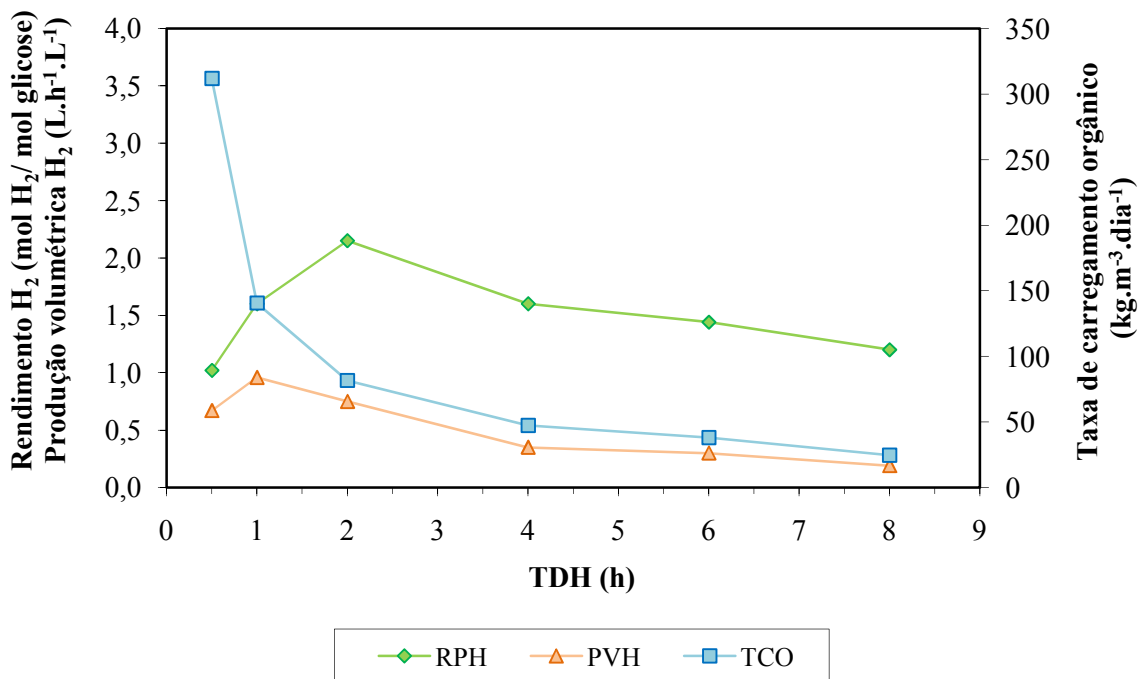


Figura 5.26 – Efeito do TDH e da TCO no desempenho do reator contendo pneu triturado como material suporte (R2), rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio.

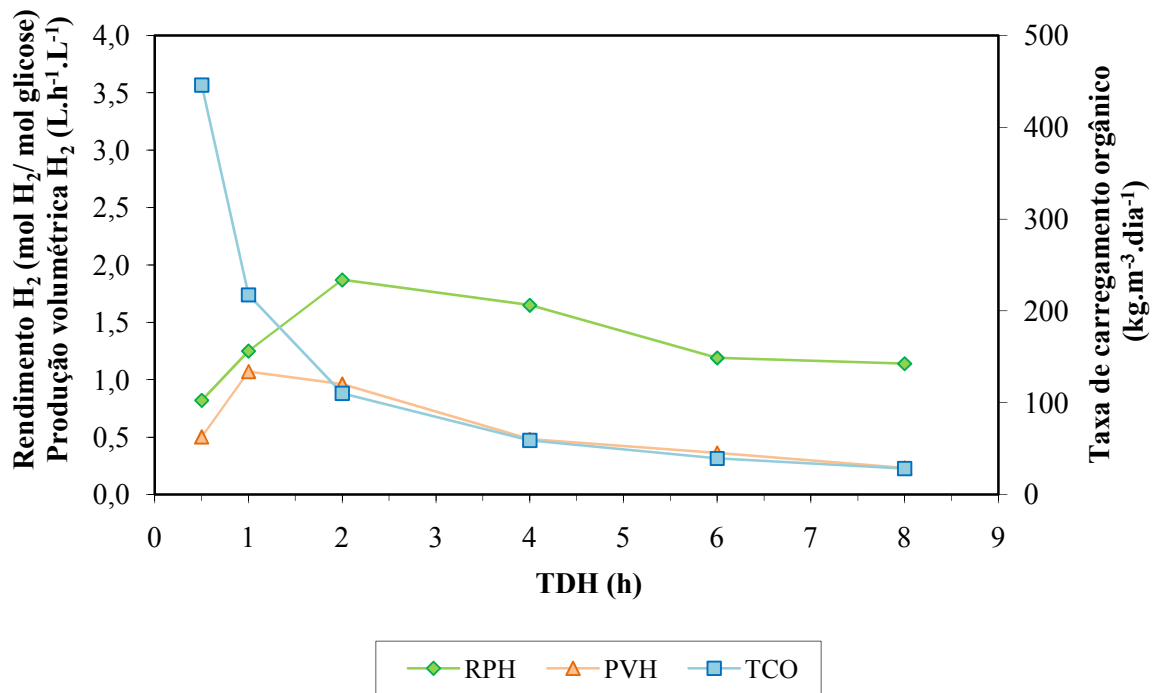


Figura 5.27 – Efeito do TDH e da TCO no desempenho do reator contendo PET como material suporte (R3), rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio.

Pelas Figuras 5.25, 5.26 e 5.27, melhor se percebe a relação da produção volumétrica de hidrogênio com a taxa de carregamento orgânico e a influência do TDH sobre esses parâmetros.

Além disso, também se observa que o rendimento de produção de hidrogênio aumenta com o aumento da taxa de carregamento orgânico quando o TDH é reduzido de 8 h para 2 h. No TDH de 1 h e 0,5 h, apesar da taxa de carregamento orgânico aumentar, o rendimento de produção de hidrogênio reduz. Este comportamento também foi observado em Lin et al. (2006), Zhang et al. (2007), Shida (2008) e Amorim et al. (2009).

5.8. Biomassa, carboidratos e proteínas

Os dados referentes ao crescimento de biomassa aderida aos suportes e à excreção de polímeros extracelulares ao longo dos TDH empregados nos reatores anaeróbios de leito fluidizado estão apresentados nas Figuras 5.28, 5.29 e 5.30.

As Figuras 5.28, 5.29 e 5.30 ilustram os resultados obtidos da quantidade de biomassa aderida aos suportes em relação à massa de partícula coletada, assim como a produção volumétrica de hidrogênio e o rendimento de produção de hidrogênio ao longo do TDH empregado, respectivamente no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET).

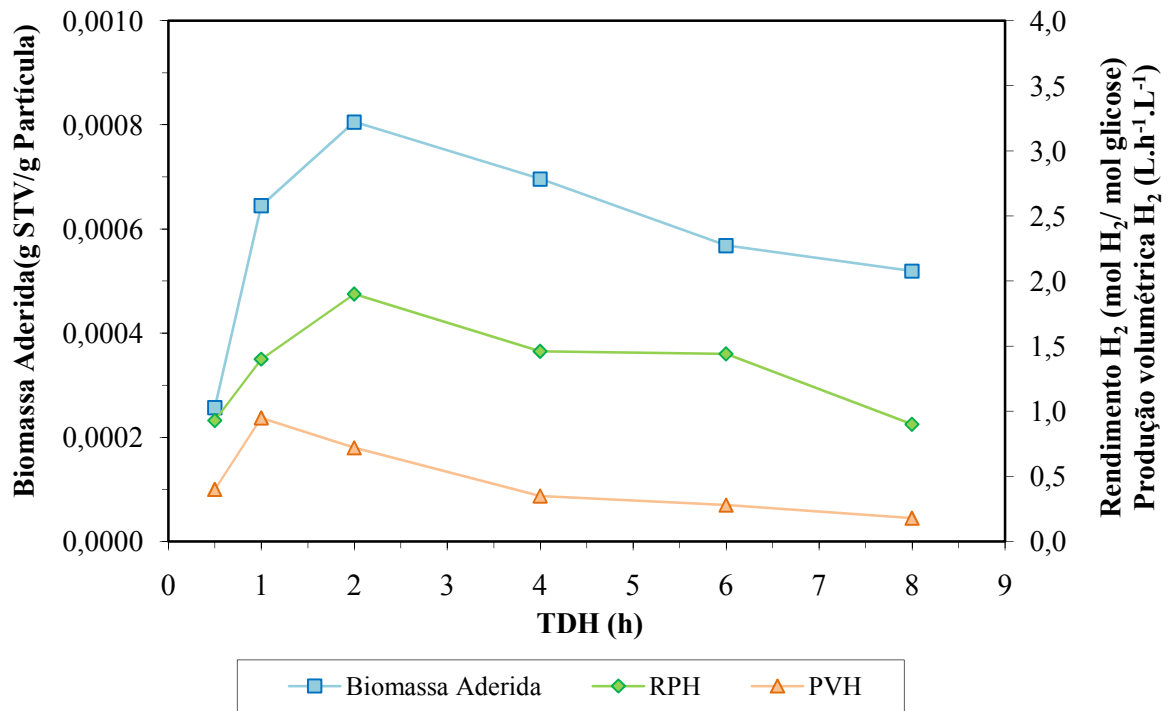


Figura 5.28 – Crescimento da biomassa aderida, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no R1 (poliestireno), em função do TDH.

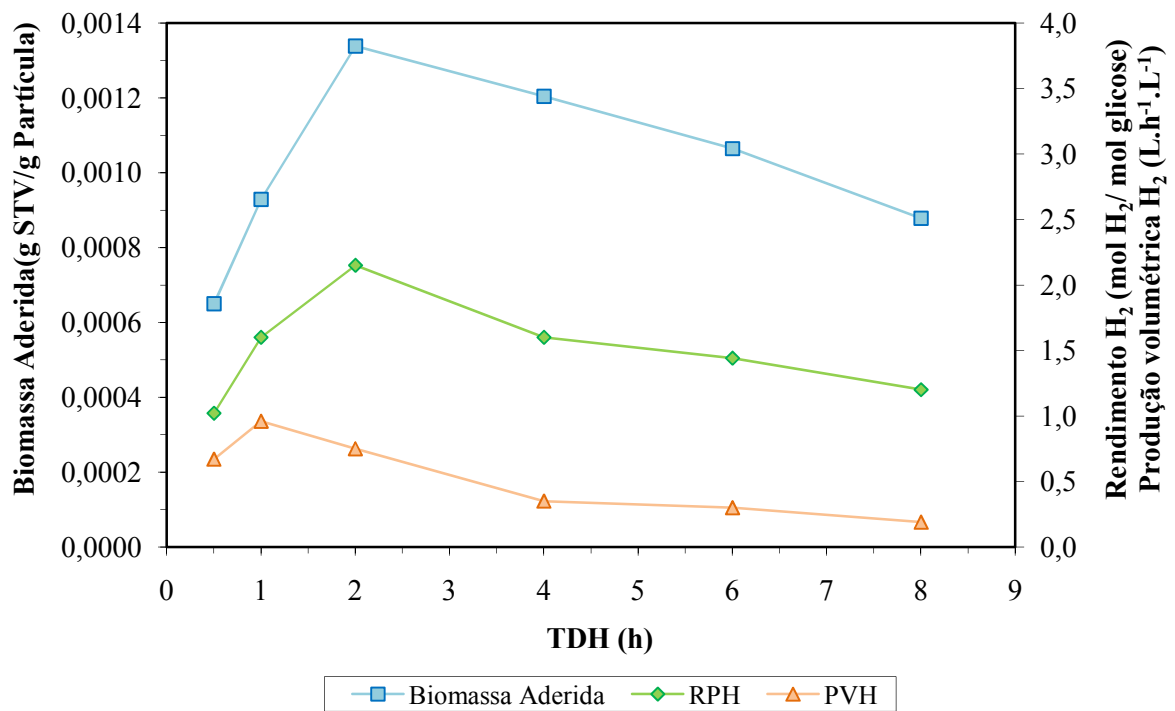


Figura 5.29 – Crescimento da biomassa aderida, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no R2 (pneu), em função do TDH.

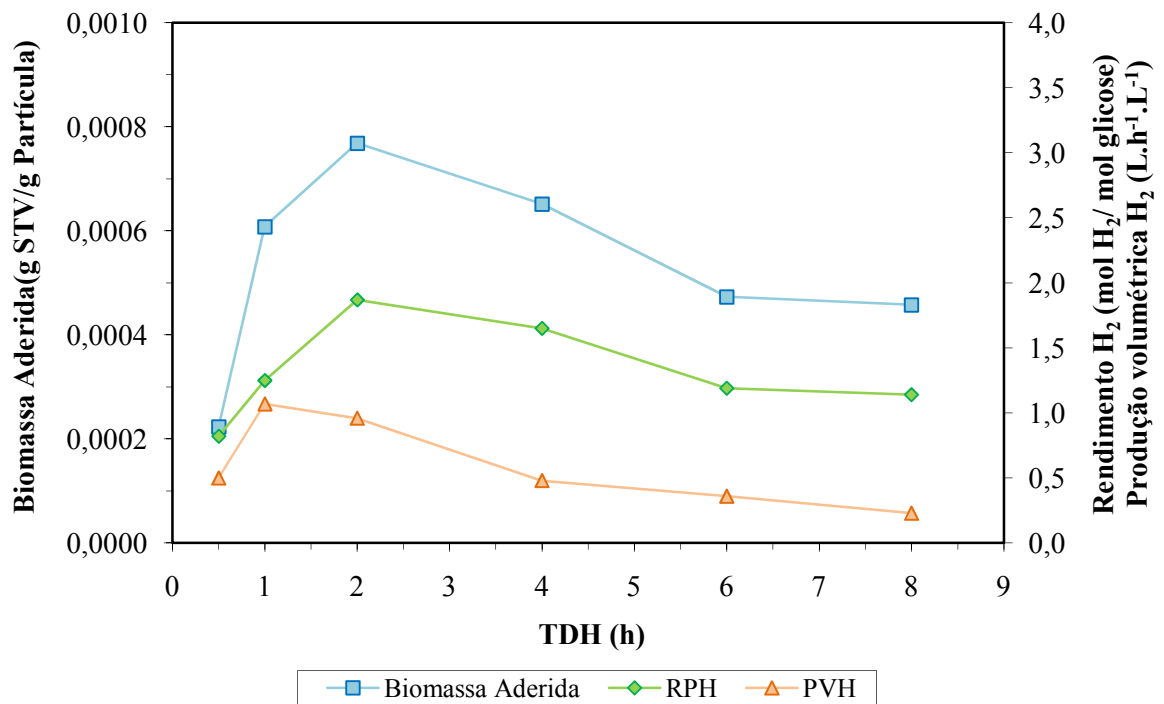


Figura 5.30 – Crescimento da biomassa aderida, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no R3 (PET), em função do TDH.

Pelas Figuras 5.28, 5.29 e 5.30, pode-se perceber um comportamento semelhante nos três suportes estudados, em que há o aumento da biomassa aderida com a redução do TDH de 8 h para 2 h, de 0,0005 a 0,0008 g STV/g partícula, de 0,0009 a 0,0013 g STV/g partícula e de 0,0005 a 0,0008 g STV/g partícula, respectivamente no poliestireno (R1), no pneu triturado (R2) e no PET (R3).

No TDH de 1 h, há uma queda na quantidade de biomassa aderida nos três reatores, para 0,0006 g STV/g partícula no R1 (poliestireno) para 0,0009 g STV/g partícula no R2 (pneu) e 0,0006 g STV/g partícula no R3 (PET).

No TDH de 0,5 h, há uma queda de biomassa aderida em todos os suportes, 0,0003, 0,0006 e 0,0002 g STV/g partícula, no poliestireno (R1), no pneu triturado (R2) e no PET (R3), respectivamente.

Nota-se que quanto à biomassa aderida, os três reatores apresentaram tendências iguais ao do rendimento de produção de hidrogênio, ou seja, aumentou com a redução do TDH de 8 h para 2 h.

Zhang et al. (2008) concluem que a espessura do biofilme diminui com o aumento de biomassa granular no biofilme, devido à elevada produção de bactérias produtoras de hidrogênio. Se houver um aumento na espessura do biofilme, a fixação dos microrganismos no suporte pode se tornar mais fraca, sendo o biofilme separado do suporte por causa das colisões das partículas, deixando fragmento do biofilme no reator. Com isso, pode-se concluir que com o aumento da biomassa aderida nos reatores, provavelmente houve a redução do biofilme, por causa da elevada produção de microrganismos produtores de hidrogênio, podendo assim, se justificar o alto rendimento de hidrogênio no TDH de 2 h, onde a biomassa aderida foi maior.

Observa-se também que o pneu triturado (R2) apresentou uma maior quantidade de biomassa aderida, o que pode ser explicado por sua rugosidade (18%) ser maior que dos demais materiais suporte (poliestireno – 14,59% e PET – 10,23%). Essa maior quantidade de biomassa aderida no pneu triturado também pode explicar o melhor desempenho do reator contendo este material como suporte na produção de hidrogênio, já que pode haver uma quantidade maior aderida neste suporte de bactérias acidogênicas produtoras de hidrogênio.

As Figuras 5.31, 5.32 e 5.33 mostram os polímeros extracelulares excretados na forma de carboidratos, a produção volumétrica de hidrogênio e o rendimento de produção de hidrogênio, respectivamente, no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET), em função do TDH empregado.

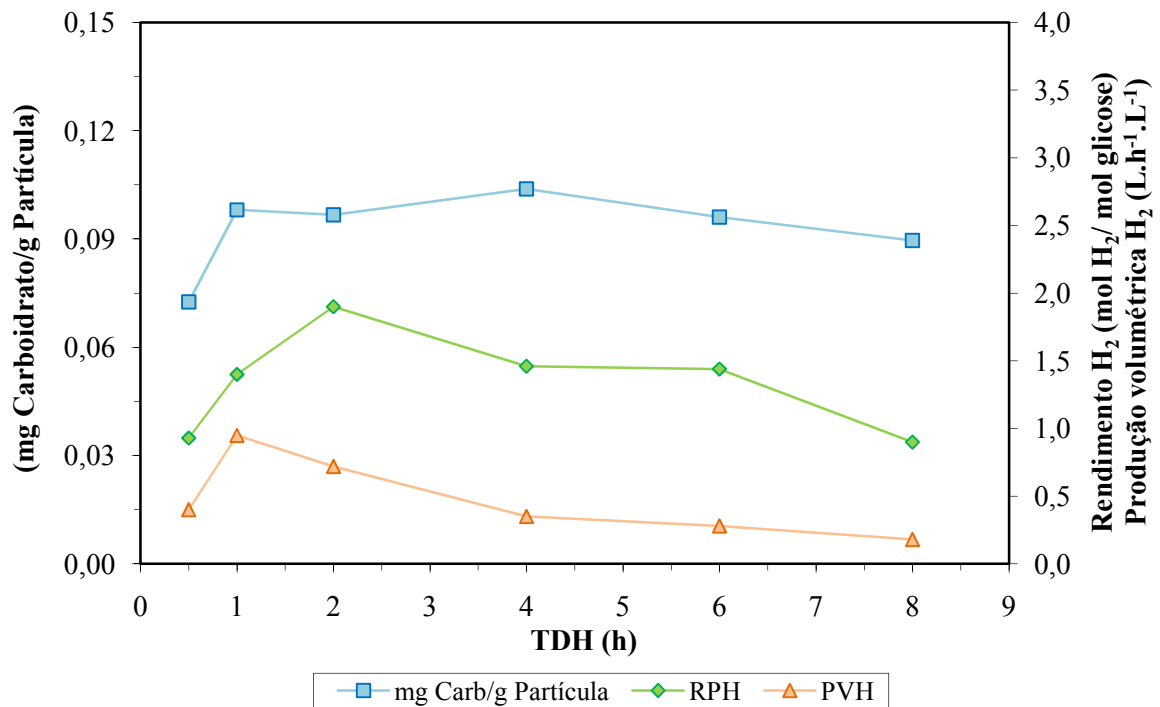


Figura 5.31 – Massa de polímeros extracelulares excretados na forma de carboidratos por grama de partícula, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no poliestireno (R1), em função do TDH.

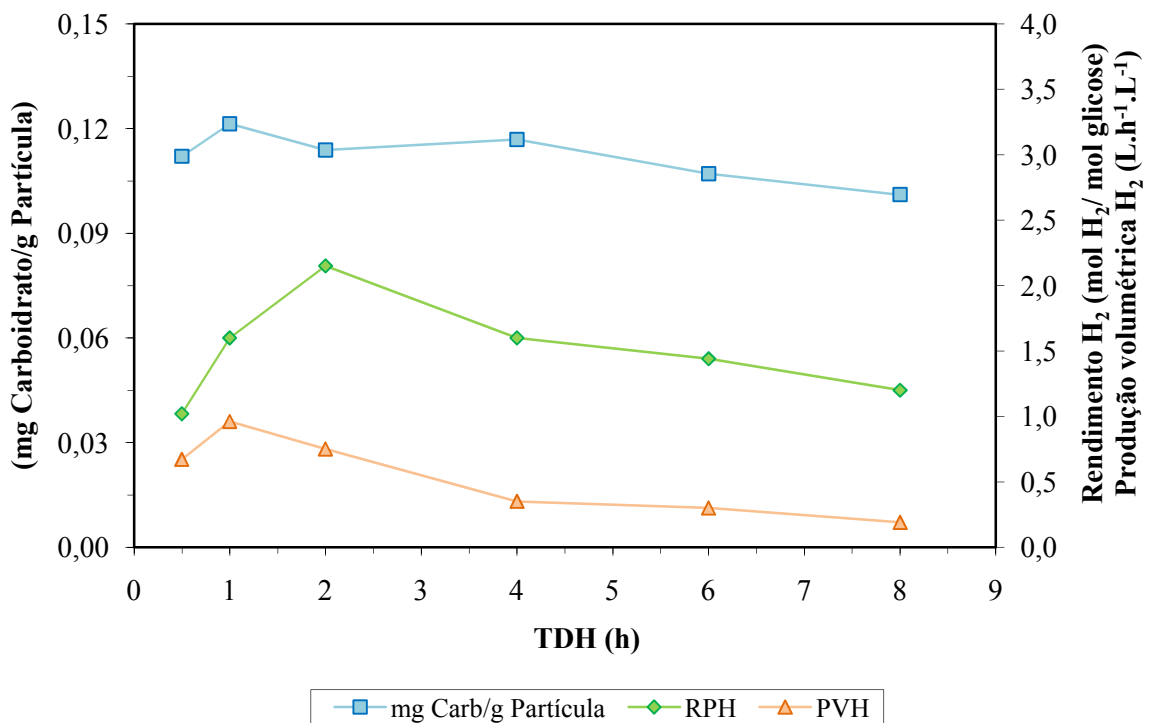


Figura 5.32 – Massa de polímeros extracelulares excretados na forma de carboidratos por grama de partícula, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no pneu triturado (R2), em função do TDH.

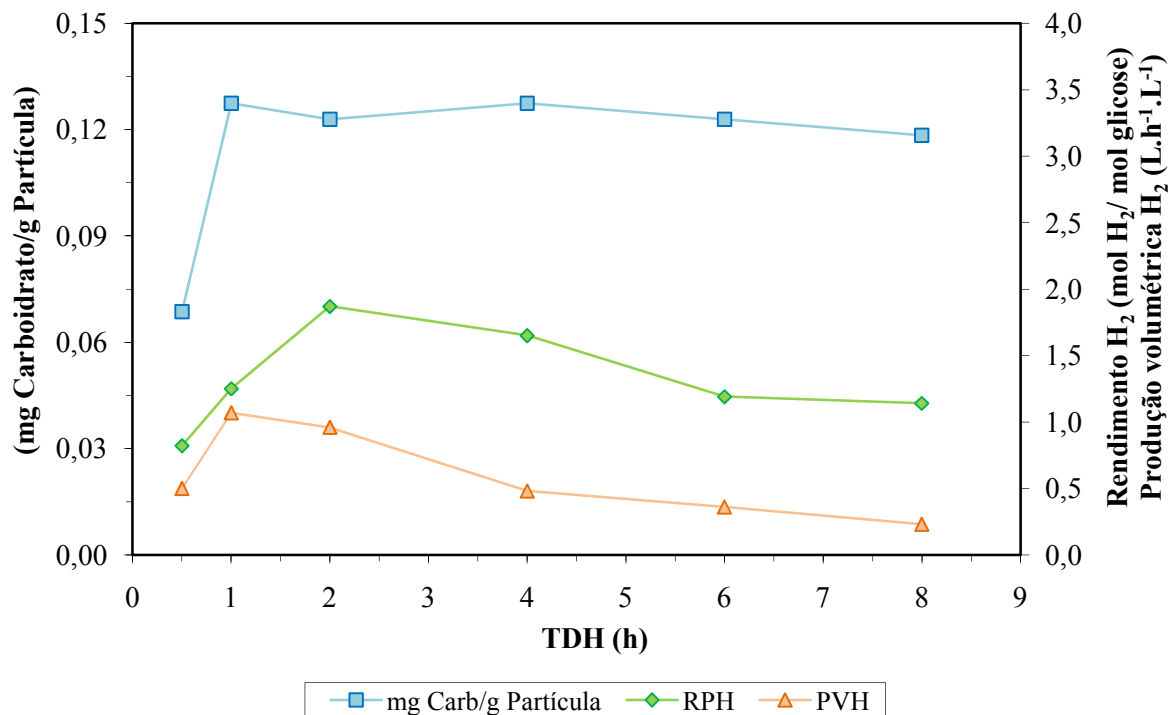


Figura 5.33 – Massa de polímeros extracelulares excretados na forma de carboidratos por grama de partícula, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no PET (R3), em função do TDH.

Nota-se que a formação de polímeros extracelulares excretados na forma de carboidratos não teve relação com o TDH em nenhum dos suportes.

No R1 (poliestireno) e no R3 (PET), há um aumento da quantidade de carboidratos com a redução do TDH de 8 h para 4 h, depois há uma redução quando o TDH muda para 2 h, um aumento para 1 h e uma redução drástica quando o TDH muda para 0,5 h.

No R2 (pneu), há um aumento da quantidade de carboidratos com a redução do TDH de 8 h para 4 h, depois há uma redução quando o TDH muda para 2 h, e novamente um aumento para 1 h e uma redução quando o TDH muda para 0,5 h. Não houve muita variação na produção de carboidratos ao longo do TDH no R2 (pneu).

Os carboidratos excretados no poliestireno (R1) variaram entre 0,07 e 0,1 g carboidrato/g partícula, no pneu triturado (R2) entre 0,1 e 0,15 g carboidrato/g partícula e no PET (R3) entre 0,06 e 0,09 g carboidrato/g partícula.

O pneu triturado foi o suporte que apresentou uma maior formação de polímeros extracelulares na forma de carboidratos.

As Figuras 5.34, 5.35 e 5.36 demonstram os polímeros extracelulares excretados na forma de proteínas, a produção volumétrica de hidrogênio e o rendimento de produção de

hidrogênio nos três diferentes suportes empregados: poliestireno (R1), pneu triturado (R2) e PET (R3), respectivamente, em função do TDH.

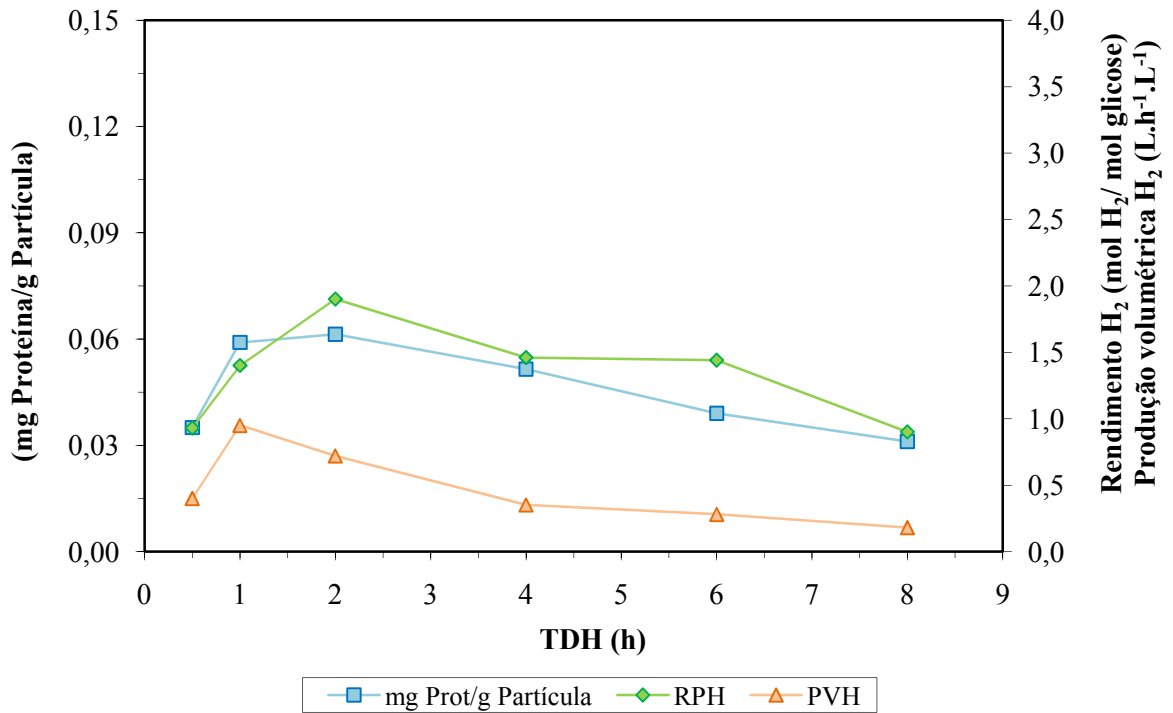


Figura 5.34 – Massa de polímeros extracelulares excretados na forma de proteínas por grama de partícula, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no poliestireno (R1), em função do TDH.

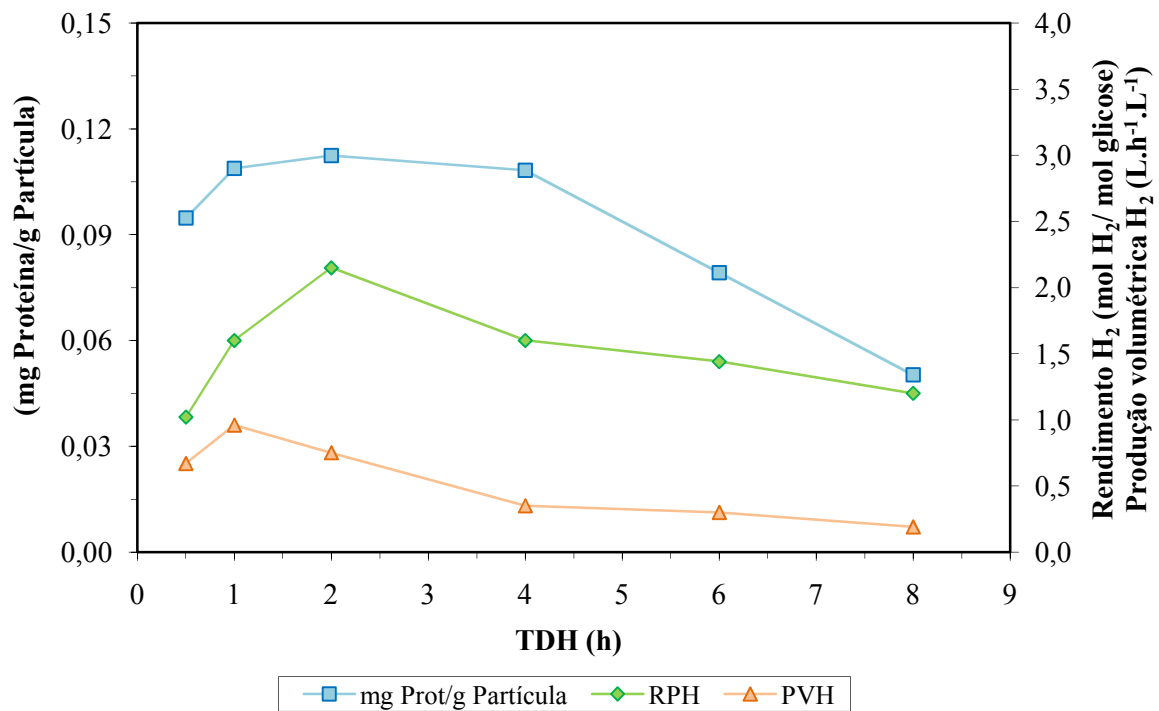


Figura 5.35 – Massa de polímeros extracelulares excretados na forma de proteínas por grama de partícula, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no pneu triturado (R2), em função do TDH.

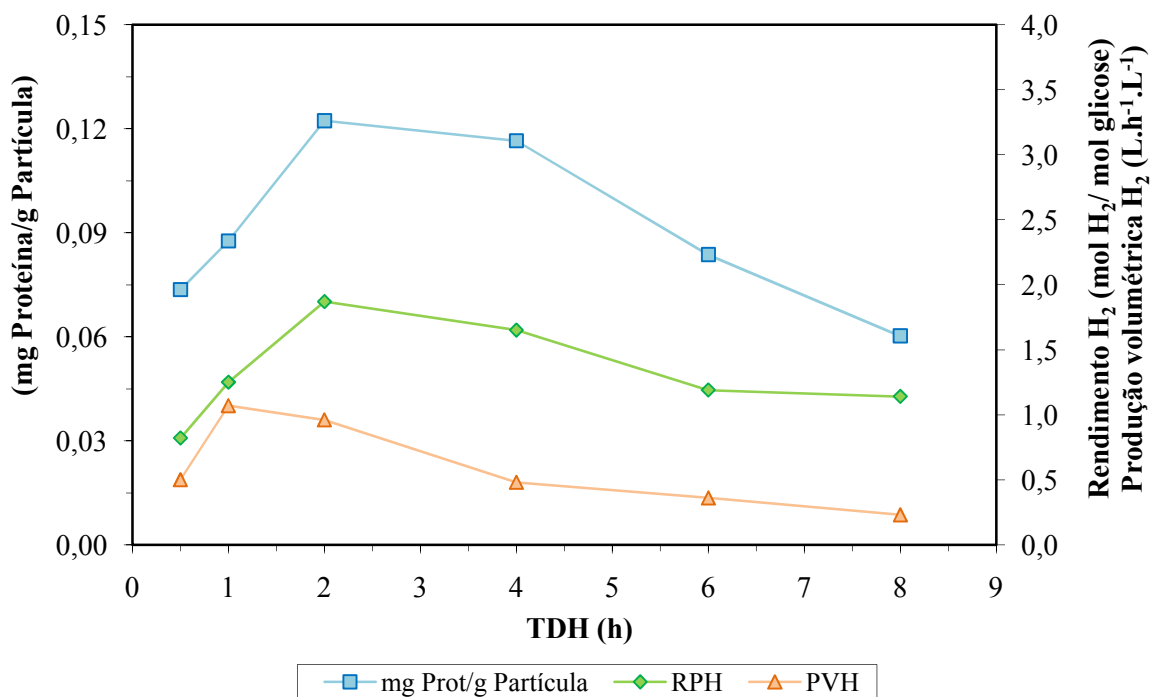


Figura 5.36 – Massa de polímeros extracelulares excretados na forma de proteínas por grama de partícula, rendimento de produção de hidrogênio e produção volumétrica de hidrogênio no PET (R3), em função do TDH.

Observa-se que em todos os suportes há um aumento da quantidade de polímeros excretados na forma de proteína com a redução do TDH de 8 h para 2 h, o que também pode ser observado no rendimento de produção de hidrogênio.

O poliestireno (R1) variou entre 0,03 para 0,06 g proteína/g partícula, o pneu triturado (R2) entre 0,06 para 0,12 g proteína/g partícula e o PET (R3) entre 0,06 para 0,1 g proteína/g partícula.

O pneu triturado apresentou uma maior quantidade de polímeros na forma de proteínas em praticamente todas as fases.

5.9. DQO e balanço de produção de hidrogênio a partir de intermediários

A Figura 5.37 mostra a comparação entre os três reatores da DQO afluentes e a eficiência de redução de DQO no TDH estudados.

Considera-se que a DQO afluente é a glicose adicionada e a matéria carbonácea encontrada na uréia presente na composição da água residuária como fonte de nitrogênio. A DQO efluente é dada pela glicose remanescente e os produtos solúveis encontrados no efluente formados na fermentação, como os ácidos orgânicos, alcoóis e outros intermediários e a biomassa desprendida do material suporte. Portanto, o valor médio de eficiência de redução da DQO corresponde à parcela da matéria carbonácea que foi degradada totalmente a gás carbônico, já que nenhuma concentração de metano foi encontrada e à biomassa aderida ao material suporte.

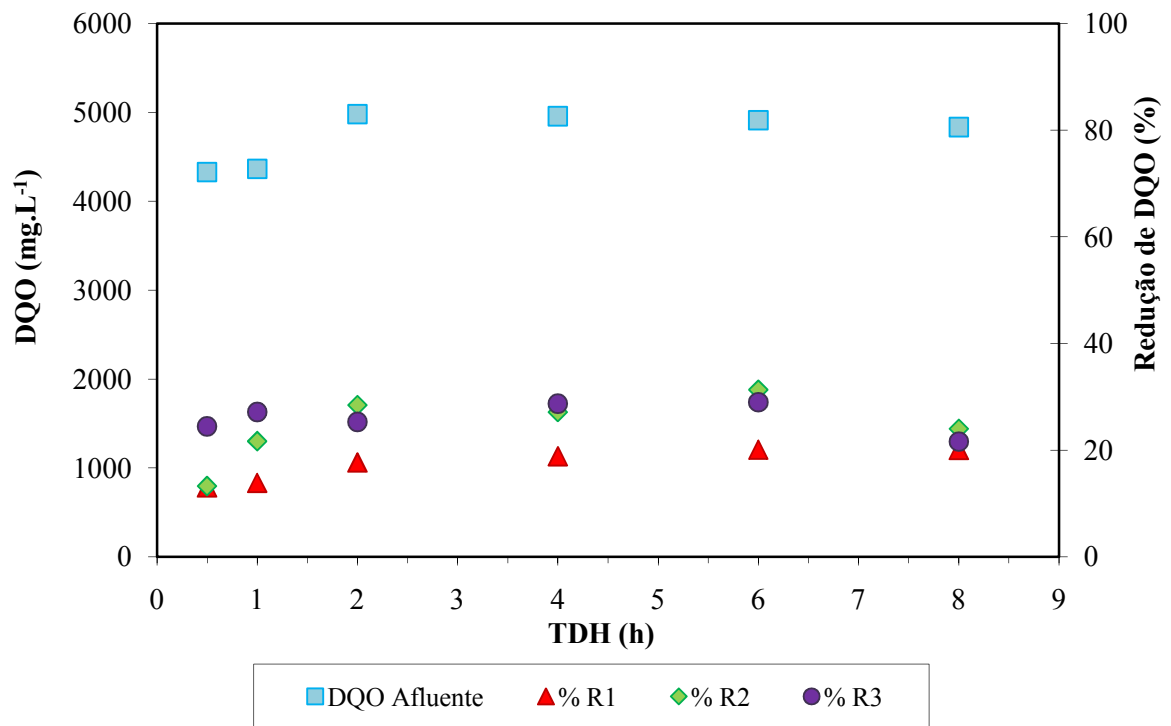


Figura 5.37 - Comparação da concentração média de DQO afluente e eficiência média de DQO no R1 (poliestireno), no R2 (pneu) e no R3 (PET), em diferentes TDH.

Considerando os valores diários de DQO, a média no afluente corresponde a 4928 mg.L⁻¹ e a média de DQO efluente no R1 foi de 3978 mg.L⁻¹, no R2 de 3580 mg.L⁻¹ e no R3 de 3649 mg.L⁻¹. A eficiência global de redução de DQO foi de 17,26% no R1, 24,31% no R2 e 26,02% no R3. As eficiências médias de redução para cada faixa de TDH aplicado nos três reatores estão expostas na Tabela 5.4.

Observa-se, pela Figura 5.37, que a eficiência de remoção de DQO praticamente não alterou com a redução de TDH.

Tabela 5.4 - Porcentagem média de DQO removida e seus respectivos desvios padrões para o R1 (poliestireno), o R2 (pneu) e o R3 (PET) nos TDH aplicados.

	TDH (h)	% Eficiência média removida de DQO
R1 (poliestireno)	8	20,04 ± 7
	6	20,10 ± 8
	4	18,86 ± 5
	2	17,68 ± 4
	1	13,85 ± 2
	0,5	13,01 ± 1,6
R2 (pneu)	8	24,01 ± 7
	6	31,31 ± 11
	4	27,14 ± 7
	2	28,44 ± 5
	1	21,69 ± 3
	0,5	13,29 ± 6
R3 (PET)	8	21,6 ± 6
	6	28,95 ± 5
	4	28,70 ± 5
	2	25,29 ± 6
	1	27,14 ± 2
	0,5	24,44 ± 8

As Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam as concentrações médias dos compostos presentes no efluente, como metabólitos solúveis, glicose remanescente no efluente e sólidos suspensos voláteis como medida indireta da biomassa, em todos os TDH empregados, respectivamente, nos reatores contendo poliestireno, pneu triturado e PET como materiais suporte.

Tabela 5.5 – Concentrações de ácidos acético, butírico, propiônico, láctico, etanol, glicose efluente e biomassa no reator com poliestireno como material suporte (R1).

TDH (h)	HAc (mg.L⁻¹)	HBu (mg.L⁻¹)	HPr (mg.L⁻¹)	HLa (mg.L⁻¹)	EtOH (mg.L⁻¹)	Glicose ef (mg.L⁻¹)	Biomassa (mg.L⁻¹)
8	360,00	600,00	50,00	601,5	387,18	590,66	111,00
6	540,00	720,00	75,00	410,23	374,13	671,73	130,00
4	562,50	656,25	70,00	399,27	310,65	801,10	150,00
2	577,50	660,00	40,00	150,00	90,00	1632,09	170,00
1	173,02	220,90	30,00	650,00	80,00	2050,05	190,00
0,5	52,50	70,00	33,00	100,00	51,00	3128,24	200,00

Tabela 5.6 – Concentrações de ácidos acético, butírico, propiônico, lático, etanol, glicose efluente e biomassa no reator com pneu triturado como material suporte (R2).

TDH (h)	HAc (mg.L⁻¹)	HBu (mg.L⁻¹)	HPr (mg.L⁻¹)	HLa (mg.L⁻¹)	EtOH (mg.L⁻¹)	Glicose ef (mg.L⁻¹)	Biomassa (mg.L⁻¹)
8	517,50	731,25	35,00	450,23	350,97	322,64	120,00
6	531,08	727,50	50,00	240,00	400,00	407,14	123,00
4	607,50	810,00	35,00	280,00	300,00	425,34	132,00
2	701,25	892,50	35,00	310,00	95,00	423,13	135,00
1	316,88	421,20	10,00	280,00	90,00	1467,93	190,00
0,5	130,50	206,40	15,00	100,00	65,00	2590,82	210,00

Tabela 5.7 – Concentrações de ácidos acético, butírico, propiônico, lático, etanol, glicose efluente e biomassa no reator com PET como material suporte (R3).

TDH (h)	HAc (mg.L⁻¹)	HBu (mg.L⁻¹)	HPr (mg.L⁻¹)	HLa (mg.L⁻¹)	EtOH (mg.L⁻¹)	Glicose ef (mg.L⁻¹)	Biomassa (mg.L⁻¹)
8	450,00	712,50	30,00	535,00	350,00	321,34	112,00
6	468,75	687,50	20,00	540,00	400,00	394,49	117,00
4	484,50	684,00	25,00	580,00	200,00	586,46	190,00
2	561,60	686,40	10,00	600,00	95,00	1135,48	150,00
1	168,00	222,00	20,00	800,00	80,00	1627,59	185,00
0,5	42,50	130,00	10,00	100,00	72,00	3457,30	190,00

Para a realização do balanço de carbono, é necessário converter estes valores das Tabelas acima para DQO, para se comparar a DQO teórica com a DQO medida. As Tabelas 5.8, 5.9 e 5.10 apresentam os valores calculados da DQO teórica dos ácidos acético, butírico, propiônico, lático, do etanol, da glicose efluente e da biomassa, além da soma destes valores, como DQO teórica total e da DQO medida, nos diferentes reatores, em todos os TDH empregados.

Tabela 5.8 – DQO teórica dos metabólitos, DQO da biomassa e DQO efluente medida no reator com poliestireno como material suporte (R1).

TDH (h)	SMP DQO (mg.L⁻¹)	Glicose ef DQO (mg.L⁻¹)	Biomassa DQO (mg.L⁻¹)	DQO Medida (mg.L⁻¹)	Diferença (mg.L⁻¹)
8	2730	674	149	3853,02	345
6	2956	716	150	3936,67	91
4	2756	854	166	4019,62	208
2	2161	1627	245	4168,47	40
1	1436	2062	348	3978,98	103
0,5	411	3335	375	4067,00	54

SMP: Soma das DQO dos metabólitos solúveis.

Tabela 5.9 – DQO teórica dos metabólitos, DQO da biomassa e DQO efluente medida no reator com pneu triturado como material suporte (R2).

TDH (h)	SMP DQO (mg.L⁻¹)	Glicose ef DQO (mg.L⁻¹)	Biomassa DQO (mg.L⁻¹)	DQO Medida (mg.L⁻¹)	Diferença (mg.L⁻¹)
8	2902	344	161	3773,61	367
6	2777	434	165	3387,77	12
4	2889	453	177	3602,22	83
2	2886	451	181	3558,34	41
1	1542	1565	255	3467,85	106
0,5	734	2762	281	3801,38	24

SMP: Soma das DQO dos metabólitos solúveis.

Tabela 5.10 – DQO teórica dos metabólitos, DQO da biomassa e DQO efluente medida no reator com PET como material suporte (R3).

TDH (h)	SMP DQO (mg.L⁻¹)	Glicose ef DQO (mg.L⁻¹)	Biomassa DQO (mg.L⁻¹)	DQO Medida (mg.L⁻¹)	Diferença (mg.L⁻¹)
8	2878	343	150	3905,32	535
6	2912	421	157	3691,01	202
4	2694	625	255	3650,19	76
2	2633	1210	201	4065,00	20
1	1577	1735	248	3632,12	72
0,5	504	3685	255	4450,23	7

SMP: Soma das DQO dos metabólitos solúveis.

Pela Tabela 5.8, nota-se que há uma diferença entre DQO medida e DQO teórica entre 54 e 208 mg.L⁻¹, no R1 (poliestireno). Já no R2 (Tabela 5.9), essa diferença é de 12 a 367 mg.L⁻¹ e no R3 (PET) essa diferença é entre 7 e 535 mg.L⁻¹.

Essa diferença pode ser atribuída a outros metabólitos não detectados como ácido fórmico e também a desvios de medidas nos metabólitos solúveis, na glicose, na biomassa e na DQO medida.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e da discussão apresentada, pôde-se concluir que os objetivos deste trabalho foram alcançados com relação à avaliação de diferentes materiais suporte (poliestireno, pneu triturado e PET) para a produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado. Desta maneira, as conclusões obtidas durante a realização desta pesquisa foram:

- Pôde-se notar que os materiais suporte influenciaram na produção de hidrogênio em reatores anaeróbio de leito fluidizado utilizando glicose como fonte de carbono.
- De uma maneira geral, os três reatores anaeróbios de leito fluidizado apresentaram um desempenho semelhante aos estudos realizados para produção de hidrogênio em reator anaeróbio e leito fluidizado.
- O reator anaeróbio de leito fluidizado contendo pneu triturado como material suporte se mostrou o mais adequado para a produção biológica de hidrogênio, pois, além de apresentar um maior rendimento de produção de hidrogênio ($2,15 \text{ mol-H}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$ -glicose), apresentou um maior conteúdo de hidrogênio no biogás (52,97%), uma maior conversão de glicose (em torno de 90% até o TDH de 2 h), uma maior produção de ácidos acético e butírico (42% e 36,5%, respectivamente). O melhor desempenho deste reator pode ser explicado pela rugosidade do pneu triturado ser maior visivelmente do que a dos demais materiais empregados (poliestireno e PET), acumulando uma maior quantidade de biomassa aderida e, conseqüentemente, uma maior quantidade de bactérias acidogênicas produtoras de hidrogênio.
- Em todos os reatores, a produção volumétrica de hidrogênio e o conteúdo de H_2 no biogás aumentaram com a redução do TDH de 8 h para 1 h.
- Em todos os reatores, o rendimento de produção de hidrogênio aumentou com a redução do TDH de 8 h para 2 h.
- A taxa de carregamento orgânico teve relação com a produção volumétrica de hidrogênio em todos os reatores, o que sugere que mudanças no metabolismo dos microrganismos ocorrem quando há a redução do TDH.

- Ácidos acético, butírico, láctico e etanol foram os metabólitos solúveis dominantes nos três reatores, o que indica que a comunidade bacteriana dos RALF foi eficiente para produção de H₂.
- Houve predominância de bacilos semelhantes à *Clostridium sp.* no biofilme de todos os materiais suporte. Estes microrganismos, fermentando glicose, produzem ácidos acético e butírico, dióxido de carbono, hidrogênio e biomassa como principais produtos.
- A eficiente conversão de glicose, a produção de hidrogênio e dióxido de carbono no biogás e o predomínio de ácidos orgânicos no efluente demonstraram que o tratamento térmico do lodo foi efetivo para o enriquecimento de bactérias acidogênicas e para inibição de organismos consumidores de hidrogênio como as arqueias metanogênicas.
- O pH em torno de 5,5 mostrou-se adequado para produção de hidrogênio.

6.1. Sugestões

Para dar continuidade ao estudo de produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado, sugere-se:

- Avaliação de diferentes concentrações de glicose;
- Estudo das características físicas dos suportes estudados;
- Estudo do diâmetro da partícula empregada;
- Utilização da biologia molecular para associar os diferentes metabólitos solúveis produzidos em cada reator à diversidade microbiana de cada suporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIPET (2008). Associação Brasileira da Indústria do PET. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/>. Acessado em 14/11/2008.
- ACEVES-LARA, C.A.; LATRILLE, E.; BUFFIERE, P.; BERNET, N.; STEYER, J.P. Experimental Determination by Principal Component Analysis of a Reaction Pathway of Biohydrogen Production by Anaerobic Fermentation. *Chemical Engineering and Processing*, v. 47, p. 1968–1975, 2008.
- AGUIAR, M.L. Filtração de Gases em Filtros de Tecido: Deposição e Remoção da Camada de Pó Formada. Tese de Doutorado, DEQ-UFSCar, São Carlos, 1995.
- AKUTSU, J. Emprego de Reator de Leito Fluidificado para Tratamento Biológico de Águas Residuárias de uma Indústria de Conservas Alimentícias. Dissertação de Mestrado, EESC/USP, São Carlos, 1985.
- AMORIM, E.L.C. Desempenho de Reator Anaeróbico de Leito Fluidificado Operado sob Condições de Aumento Progressivo de Carga Orgânica no Tratamento de Fenol. Dissertação de Mestrado, EESC/USP, São Carlo, 2007.
- AMORIM, E.L.C.; BARROS, A.R.; DAMIANOVIC, M.H.R.Z.; SILVA, E.L. Anaerobic Fluidized Bed Reactor with Expanded Clay as Support for Hydrogen Production thorough Dark Fermentation of Glucose. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p.783-790, 2009.
- ANDRADE, A.C.F.F. Avaliação da Produção de Hidrogênio por Bactéria Fototrófica Púrpura Não-Sulforosa em Reator em Batelada. Dissertação de Mestrado, EESC/USP, São Carlos – SP, 2007.
- ANIP (2008). Associação Nacional de Indústrias de Pneumáticos. Disponível em: <http://www.anip.com.br/>. Acessado em 14/11/2008.

- ANTONOPOULOU, G.; GAVALA, H.N.; SKIADAS, I.V.; ANGELOPOULOS, K.; LYBERATOS, G. Biofuels Generation from Sweet Sorghum: Fermentative Hydrogen Production and Anaerobic Digestion of the Remaining Biomass. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 110–119, 2008.
- APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998) 20th ed. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- ARAUJO, J.C.; TERÁN, F.C.; OLIVEIRA, R.A.; NOUR, E.A.A.; MONTENEGRO, M.A.P.; CAMPOS, J.R.; VAZOLLER, R.F. Comparison of hexamethyldisilazane and critical point drying treatments for SEM analysis of anaerobic biofilms and granular sludge. *Journal of Electron Microscopy*, v. 52, n.4, p. 429–433, 2003.
- BERGAMASCO, R. Uso de Partículas Poliméricas para a Adesão Microbiana em Tratamento Biológico de Resíduos. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 1996.
- BUFFIÈRE, P.; MOLETTA, R.; FONADE, C. Continuous Operations of a Fluidized Bed Bioreactor for Anaerobic Digestion: Residence Time Effect on Degradation Kinetics. *Biotechnol. Lett.* v. 17, n. 8, p. 833-838, 1995.
- CAMPOS, J.R.; PEREIRA, J.A.R. Reator Anaeróbio de Leito Expandido/Fluidificado. In: Campos, J.R. (Coord.) Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo, PROSAB/ABES. p. 199-219, 1999.
- CEMPRE (2008). Compromisso Empresarial para Reciclagem. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/>. Acessado em 14/11/2008.
- CHANG, J.S.; LEE, K.S.; LIN, P.J. Biohydrogen Production with Fixed-Bed Bioreactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, p. 1167 – 1174, 2002.
- CHANG, F.Y.; LIN, C.Y. Biohydrogen Production Using an Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v, 29, p. 33 – 39, 2004.

- CHEN, C.Y.; CHEN, S.D. Biofilm Characteristics in Biological Denitrification Biofilm Reactors. *Water Science Technology*, v.41, n.4, p.147-154, 2000.
- CHEN, C.C.; LIN, C.Y. Using Sucrose as a Substrate in an Anaerobic Hydrogen-Producing Reactor. *Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 695–699, 2003.
- CHEN, W.M.; TSENG, Z.J.; LEE, K.S.; CHANG, J.S. Fermentative Hydrogen Production with *Clostridium butyricum* CGS5 Isolated from Anaerobic Sewage Sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 1063 – 1070, 2005.
- CHEN, X.; SUN, Y.; XIU, Z.; LI, X.; ZHANG, D. Stoichiometric Analysis of Biological Hydrogen Production by Fermentative Bacteria. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p. 539 – 549, 2006.
- CHERNICHARO, C. A. L. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Volume 5 - Reatores Anaeróbios*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), v. 5. 245 p., 1997.
- COHEN, A.; ZOETEMEYER, J.; VAN DEURSEN, A.; VAN ANDEL, J.G. Anaerobic Digestion of Glucose with Separated Acid Production and Methane Formation. *Water Research*. v. 13, p. 571-580, 1979.
- DAS, D.; VEZIROGLU, T.N. Hydrogen Production by Biological Processes: A Survey of Literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 13-28, 2001.
- DAVILA-VAZQUEZ, G.; ALATRISTE-MONDRAGÓN, F.; LEÓN, RODRÍGUEZ, A.; RAZO-FLORES, E. Fermentative Hydrogen Production in Batch Experiments Using Lactose, Cheese Whey and Glucose: Influence of Initial Substrate Concentration and pH. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 4989 – 4997, 2008.
- DEL NERY, V. Utilização de Lodo Anaeróbio Imobilizado em Gel no Estudo de Partida de Reatores de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo. Dissertação de Mestrado, EESC/USP, São Carlos – SP, 1987.

- DENAC, M.; DUNN, I.J. Packed- and Fluidized-Bed Biofilm Reactor Performance for Anaerobic Wastewater Treatment. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 32, p. 159-173, 1988.
- DILALLO, R.; ALBERSTON, O.E. Volatile Acids by Direct Titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 33, p. 3557-3565, 1961.
- FAN, Y.; LI, C.; LAY, J.J.; HOU, H.; ZHANG, G. Optimization of Initial Substrate and pH Levels for Germination of Sporing Hydrogen-Producing Anaerobes in Cow Dung Compost. *Bioresource Technology*, v. 91, p. 189–193, 2004.
- FAN, K.S.; KAN, N.; LAY, J. Effect of Hydraulic Retention Time on Anaerobic Hydrogenesis in CSTR. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 84–89, 2006.
- FANG, H.H.P.; LIU, H. Effect of pH on Hydrogen Production from Glucose by a Mixed Culture. *Bioresource Tecnology*, v. 82, p. 87-93, 2002.
- FORESTI, E. et al. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In: CAMPOS, J. R. (coord.) *Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo*. Rio de Janeiro: PROSAB. cap. 2, p.29-52, 1999.
- GAVALA, H.N.; SKIADAS, I.V.; AHRING, B.K. Biological Hydrogen Production in Suspended and Attached Growth Anaerobic Reactor Systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p. 1164 – 1175, 2006.
- GEBARA, G. Desempenho de um Reator Aeróbio de Leito Fluidizado no Tratamento de Esgoto Sanitário. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- GÓMEZ, X.; CUETOS, M.J.; PRIETO, J.I; MORÁN, A. Bio-Hydrogen Production from Waste Fermentation: Mixing and Static Conditions. *Renewable Energy*, v. 34, P. 970–975, 2009.

- GUO, W.Q.; REN, N.Q.; CHEN, Z.B.; LIU, B.F.; WANG, X.J.; XIANG, W.S. DINJ, J. Simultaneous Biohydrogen Production and Starch Wastewater Treatment in an Acidogenic Expanded Granular Sludge Bed Reactor by Mixed Culture for Long-Term Operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 7397 - 7404, 2008.
- GUWY, A.J.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D.L.; ROZZI, A.G. Hydrogen Production in a High Rate Fluidized Bed Anaerobic Digester. *Wat. Res.* v. 31, n. 6, p. 1291-1298, 1997.
- HARPER, S.R.; POHLAND, F.G. Recent Development of Hydrogen Management during Anaerobic Biological Wastewater Treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 28, p. 585-602, 1986.
- HAWKES, F.R.; DINSDALE, R.; HAWKES, D.L.; HUSSY, I. Sustainable Fermentative Hydrogen Production: Challenges for Process Optimisation. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 27, n. 11-12, p. 1339-1347, 2002.
- HAWKES, F.R.; FORSEY, H.; PREMIER, G.C.; DINSDALE, R.M.; HAWKES, D.L.; GUWY, A.J.; MADDY, J.; CHERRYMAN, S.; SHINE, J.; AUTY, D. Fermentative Production of Hydrogen from a Wheat Flour Industry co-Product. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5020–5029, 2008.
- HICKEY, R.F.; OWENS, R.W. Methane Generation from Thigh-Strength Industrial Wastes with the Anaerobic Biological Fluidized Bed. *Biotechnol. Bioeng.* v. 23, p. 399-413, 1981.
- HIDALGO, M.D.; GARCÍA-ENCINA, P.A. Biofilm Development and Bed Segregation in a Methanogenic Fluidized Bed Reactor. *Water Research*. v. 36, p. 3083-3091, 2002.
- ISLAM, R.; CICEK, N.; SPARLING, R.; LEVIN, D. Effect of Substrate Loading on Hydrogen Production during Anaerobic Fermentation by *Clostridium thermocellum* 27405. *Appl Microbiol Biotechnol*, v. 72, p. 576–583, 2006.
- IYER, P.; BRUNS, M.A.; ZHANG, H.; VAN GINKEL, S.; LOGAN, B.E. Hydrogen Producing Bacterial Communities from a Heat-Treated Soil Inoculum. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 66, p. 166-173, 2004.

- KAPDAN, I.K.; KARGI, F. Bio-Hydrogen Production from Waste Materials. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 38, p. 569-582, 2006.
- KATAOKA, N.; MIYA, A.; KIRIYAMA, K. Studies on Hydrogen Production by Continuous Culture System of Hydrogen-Producing Anaerobic Bacteria. *Water Sci. Technol.* v. 36, n. 6-7, p. 41-47, 1997.
- KHANAL S.K., CHEN W.H., LI L., SUNG S. Biological Hydrogen Production: Effects of pH and Intermediate Products. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, p. 1123 – 1131, 2004.
- KIDA, K.; MORIMURA, S.; SONODA, Y.; OBE, M.; KONDO, T. Support Media for Microbial Adhesion in an Anaerobic Fluidized-Bed Reactor. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 69, n. 6, p. 354-359, 1990.
- KIM, I.S.; HWANG, M.H.; JANG, N.J.; HYUN, S.H.; LEE, S.T. Effect of Low pH on the Activity of Hydrogen Utilizing Methanogen in Bio-Hydrogen Process. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, p. 1133 – 1140, 2004.
- KIM, S.; HAN, S.; SHIN, H. Effect of Substrate Concentration on Hydrogen Production and 16s Rdna-Based Analysis of the Microbial Community in a Continuous Fermenter. *Process Biochemistry*, v. 41, p. 199-207, 2006.
- KOSKINEN, P.E.P.; KAKSONEN, A.H.; PUHAKKA, J.A. The Relationship Between Instability of H₂ Production and Compositions of Bacterial Communities Within a Dark Fermentation Fluidized-Bed Bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 97, n. 4, 2007.
- KOTAY, S.M.; DAS, D. Microbial Hydrogen Production with *Bacillus coagulans* IITBT S1 Isolated from Anaerobic Sewage Sludge. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1183-1190, 2007.

- LABIB, F.; FERGUSON, J.F.; BENJAMIN, M.M.; MERIGH, M.; RICKER, N.L. Anaerobic Butyrate Degradation in a Fluidized-Bed Reactor: Effects of Increased Concentrations of H₂ and Acetate. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, p. 369-376, 1992.
- LAY, J.J.; LEE, Y.J.; NOIKE, T. Feasibility of Biological Hydrogen Production Fromorganic Fraction of Municipal Solid Waste. *Water Res.* v. 33, p. 2576–86, 1999.
- LEE, K-S.; LO, Y-S.; LO, Y-C.; LIN, P-J.; CHANG, J-S. H₂ production with Anaerobic Sludge using Activated-Carbon Supported Packed-Bed Bioreactors. *Biotechnology Letters*, v. 25, p. 133-138, 2003.
- LEE, K.S.; LIN, P.J.; CHANG, J.S. Temperature Effects on Biohydrogen Production in a Granular Sludge Bed Induced by Activated Carbon Carriers. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p. 465 – 472, 2006.
- LEITE, J.A.C.; FERNADES, B.S.; POZZI, E.; BARBOZA, M.; ZAIAT, M. Application of an Anaerobic Packed-Bed Bioreactor for the Production of Hydrogen and Organic Acids. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 579 – 586, 2008.
- LEVIN, D.B.; PITT, L.; LOVE, M. Biohydrogen Production: Prospectsand Limitationsto Practical Application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, p. 173 – 185, 2004.
- LEVIN, D. B.; ISLAM, R.; CICEK, N.; SPARLING, R. Hydrogen Production by *Clostridium thermocellum* 27405 from Cellulosic Biomass Substrates. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p. 1496 – 1503, 2006.
- LI, Z.; WANG, H.; TANG, Z.; WANG, X.; BAI, J. Effects of pH Value and Substrate Concentration on Hydrogen Production from the Anaerobic Fermentation of Glucose. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 7413 - 7418, 2008.
- LIN, C.Y.; CHANG, R.C. Hydrogen Production during the Anaerobic Acidogenic Conversion of Glucose. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 74, p. 498–500, 1999.

- LIN, C.Y.; CHENG, C.H. Fermentative Hydrogen Production from Xylose Using Anaerobic Mixed Microflora. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p. 832 - 840, 2006.
- LIN, C.N.; WU, S.Y.; CHANG, J.S. Fermentative Hydrogen Production with a Draft Tube Fluidized Bed Reactor Containing Silicone-Gel-Immobilized Anaerobic Sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p. 2200 – 2210, 2006.
- LIN, P.Y.; WHANG, L.M.; WU, Y.R.; REN, W.J.; HSIAO, C.J.; LI, S.L.; CHANG, J.S. Biological Hydrogen Production of the Genus *Clostridium*: Metabolic Study and Mathematical Model Simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1728 - 1735, 2007.
- LOGAN, B.E.; OH, S.-E.; KIM, I.S.; VAN GINKEL. Biological Hydrogen Production Measured in Batch Anaerobic Respirometers. *Environ. Sci. Technol.* v. 36, p. 2530-2535, 2002.
- LOWRY, O.H.; ROSENBROUGH, N.J.; FARR, R.L.; RANDALL, R.J. Protein Measurement with the Folin Phenol reagent. *Journal Biol. Chem.* v. 193, p. 265-275, 1951.
- MAINTINGUER, S.I.; FERNANDES, B.S.; DUARTE, I.C.S.; SAAVEDRA, N.C.; ADORNO, M.A.T.; VARESCHE, M.B. Fermentative Hydrogen Production by Microbial Consortium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 4309 - 4317, 2008.
- MANISH, S.; BANERJEE, R. Comparison of Biohydrogen Production Processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, 279 – 286, 2008.
- MENDONÇA, N.M. Tratamento de Esgoto Sanitário Empregando Reator de Leito Expandido em Escala Plena com Zonas Anaeróbia e Aeróbia sobrepostas: Concepção, Construção e Operação. 280p. Tese de Doutorado, EESC/USP, São Carlos, 2004.
- MENDONÇA, N.M.; NICIURA, C.L.; GIANOTTI, E.P.; CAMPOS, J.R. Full Scale Fluidized Bed Anaerobic Reactor for Domestic Wastewater treatment: Performance, Sludge Production and Biofilm. *Water Science and Technology*, v. 49, n. 11-12, p. 319-325, 2004.

- MOHAN, S.V.; BABU, V.L.; SARMA, P.N. Anaerobic Biohydrogen Production from Dairy Wastewater Treatment in Sequencing Batch Reactor (AnSBR): Effect of Organic Loading Rate. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 41, p. 506–515, 2007.
- MOHAN, S.V.; BABU, V.L.; SARMA, P.N. Effect of Various Pretreatment Methods on Anaerobic Mixed Microflora to Enhance Biohydrogen Production Utilizing Dairy Wastewater as Substrate. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 59–67, 2008.
- MORAES, E.M.; ADORNO, M.A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Determinação de Ácidos Orgânicos Voláteis por Cromatografia em Efluentes de Reatores Anaeróbios Tratando Resíduos Líquidos e Sólidos. Anais, Vol II da Oficina e Seminário Latino Americano sobre Digestão Anaeróbia, Recife – 05 a 09 de Novembro: p. 146-149, 2000.
- MOSEY, F.E. Mathematical Modeling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Fatty Acids from Glucose. *Water Science Technology*, v. 15, p. 209-232, 1983.
- MU, Y.; WANG, G.; YU, H.K. Response Surface Methodological Analysis on Biohydrogen Production by Enriched Anaerobic Cultures. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 38, p. 905–913, 2006a.
- MU, Y.; YU, H.K.; WANG, G. The Role of pH in the Fermentative H₂ Production from an Acidogenic Granule-Based Reactor. *Chemosphere*, v. 64, p. 350–358, 2006b.
- NICIURA, C.L. Avaliação do Uso de Banda de Rodagem de Pneus Inservíveis Triturada como Suporte ao Desenvolvimento de Biofilmes em um Reator Anaeróbio de Leito Expandido. Tese de Doutorado, EESC/USP, São Carlos, 2005.
- NOVICK, R.E.M. et al. Retornagem de pneus. Revista Borracha Atual, n.44, p.38-43. Editora Borracha Atual LTDA, Campinas, 2004. Disponível no site <http://www.borrachaatual.com.br/>.

- OLIVEIRA, L.L., DUARTE, I.C.S.; VARESCHE, M.B. Influência do Material Suporte na Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado em Reator Anaeróbico. In: Anais do II Seminário Temático. Desenvolvimento de Sistemas Combinados de Tratamento de Águas Residuárias Visando à Remoção de Poluentes e à Recuperação de Energia e de Produtos dos Ciclos de Carbono, Nitrogênio e Enxofre, São Carlos, Anais... São Carlos: EESC/USP, p. 328 – 337, 2007.
- OMENA, S.P.F. Remoção de Fenol em Reator Anaeróbico de Leito Fluidificado sob Condições Desnitrificantes. Dissertação de Mestrado, EESC/USP, São Carlos – SP, 2008.
- O-THONG, S.; PRASERTSAN, P.; BIKERLAND, N.K. Evaluation of Methods for Preparing Hydrogen-Producing Seed Inocula under Thermophilic Condition by Process Performance and Microbial Community Analysis. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 909–918, 2009.
- PAN, J.; ZHANG, R.; EL-MASHAD, H.M.; SUN, H.; YING, Y. Effect of Food to Microorganism Ratio on Biohydrogen Production from Food Waste Via Anaerobic Fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 6968 - 6975, 2008.
- PEIXOTO, G. Produção de Hidrogênio em Reator Anaeróbico de Leito Fixo e Fluxo Ascendente a partir de Água Residuária de Indústria de Refrigerantes. Dissertação de Mestrado, EESC/USP, São Carlos – SP, 2008.
- RAJESHWARI, K.V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORE, V.V.N. State-of-the-Art of Anaerobic Digestion Technology for Industrial Wastewater Treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 135-156, 2000.
- RIBEIRO, R. Influência do Tipo de Substrato na Dinâmica de Formação do Biofilme em Matrizes de Espuma de Poliuretano. Dissertação de Mestrado – EESC-USO, São Carlos, 2001.
- RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 58, p. 406-411, 1986.

- SADER, L.T. Avaliação de Partículas Poliméricas como Material Suporte em Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado no Tratamento de Fenol. Dissertação de Mestrado – DEQ-UFSCar, São Carlos, 2005.
- SANCINETTI, G.P. Degradação de Fenol em Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado. Tese de Doutorado – DEQ-UFSCar, São Carlos, 2004.
- SHIDA, G.M. Produção de Hidrogênio e Ácidos Orgânicos por Fermentação Acidogênica em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado. Dissertação de Mestrado, EESC/USP, São Carlos – SP, 2008.
- SILVA, E.L. Tratamento aeróbio de fenol em reator aeróbio de leito fluidificado trifásico. São Carlos. Tese de Doutorado, EESC/USP, São Carlos, 1995.
- SIQUEIRA, L.M. Influência da Taxa de Carregamento Orgânico na Degradação Anaeróbia da Vinhaça em Reator de Leito Fluidizado. Dissertação de Mestrado – DEQ-UFSCar, São Carlos, 2008.
- SPEECE, R.E. *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Nashville: Archae Press. p.393, 1996.
- TAVARES, C.R.G. Tratamento Aeróbio de Efluentes em Bioreatores de Leito Fluidizado Trifásico. Tese (Doutorado), COPPE/UFRJ, 1992.
- UENO, Y.; KAWAI, T.; SATO, S.; OTSUKA, S.; MORIMOTO, M. Biological Production of Hydrogen from Cellulose by Nature Anaerobic Microflora. *J Ferment Bioeng.* v. 79, p. 395–7, 1995.
- VAN GINKEL S.; SUNG S.W.; LAY J.J. Biohydrogen Production as a Function of pH and Substrate Concentration. *Environ Sci Technol.*, v. 35, p. 4726–30, 2001.
- VAN GINKEL, S.W.; LOGAN, B. Increased Biological Hydrogen Production with Reduced Organic Loading. *Water Research*, v. 39, p. 3819–3826, 2005.

- YU, H.; ZHU, Z.; HU, W.; ZHANG, H. Hydrogen Production from Rice Winery Wastewater in an Upflow Anaerobic Reactor by Using Mixed Anaerobic Cultures. *Int. J. Hydrogen Energy*. v. 27, n. 11–12, p. 1359–65, 2002.
- WANG, Y.; MU, Y.; YU, H.Q. Comparative Performance of Two Upflow Anaerobic Biohydrogen-Producing Reactors Seeded with Different Sludges. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1086 – 1094, 2007.
- WANG, C.H.; CHANG, J.S. Continuous Biohydrogen Production from Starch with Granulated Mixed Bacterial Microflora. *Energy & Fuel*, v. 22, p. 93–97, 2008.
- WU, S.Y.; LIN, C.N.; CHANG, J.S. Hydrogen Production with Immobilized Sewage Sludge Inthree-Phase Fluidized-Bed Bioreactors. *Biotechnol. Prog.*, v. 19, p. 828-832, 2003.
- WU, S.Y.; LIN, C.N.; CHANG, J.S.; CHANG, J.S. Biohydrogen Production with Anaerobic Sludge Immobilized by Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 1375 – 1381, 2005.
- WU, S.Y.; LIN, C.N.; SHEN, Y.C.; LIN, C.Y.; CHANG, J.S. Exploring Biohydrogen-Production Performance in Three-Phase Fluidized Bed Bioreactors Using Different Types of Immobilized Cells. 16th World Hydrogen Energy Conference, ref 150, 2006.
- WU, K.J.; CHANG, C.F.; CHANG, J.S. Simultaneous Production of Biohydrogen and Bioethanol with Fluidized-Bed and Packed-Bed Bioreactors Containing Immobilized Anaerobic Sludge. *Process Biochemistry*, v. 42, p. 1165–1171, 2007.
- ZHANG, Z.P.; SHOW, K.Y.; TAY, J.H.; LIANG, D.T.; LEE, D.J.; JIANG, W.J. Effect of Hydraulic Retention Time on Biohydrogen Production and Anaerobic Microbial Community. *Process Biochemistry*, v. 41, p. 2118–2123, 2006.
- ZHANG, Z.P.; TAY, J.H.; SHOW, K.Y.; YAN, R.; LIANG, D.T.; LEE, D.J.; JIANG, W.J. Biohydrogen Production in a Granular Activated Carbon Anaerobic Fluidized Bed Reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 185 – 191, 2007.

ZHANG, Z.P.; SHOW, K.Y.; TAY, J.H.; LIANG, D.T.; LEE, D.J. Biohydrogen Production with Anaerobic Fluidized Bed Reactors—A Comparison of Biofilm-Based and Granule-Based Systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, 1559-1564, 2008.