

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO**

BRUNO GARCIA SILVA

*AVALIAÇÃO DE MATERIAIS SUPORTE COMO MATRIZ DE IMOBILIZAÇÃO
PARA BIOMASSA ANAERÓBIA ACIDOGÊNICA NA PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO E DE ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS A PARTIR DO LICOR DE
PENTOSES DO BAGAÇO DE CANA*

SÃO CARLOS
2013

BRUNO GARCIA SILVA

AVALIAÇÃO DE MATERIAIS SUPORTE COMO MATRIZ DE IMOBILIZAÇÃO PARA
BIOMASSA ANAERÓBIA ACIDOGÊNICA NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E DE
ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS A PARTIR DO LICOR DE PENTOSES DO BAGAÇO
DE CANA

Trabalho de Graduação apresentado à Escola de
Engenharia de São Carlos (EESC) –
Universidade de São Paulo (USP) como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Graduado em Engenharia Ambiental

SÃO CARLOS
2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

S586a

Silva, Bruno Garcia

Avaliação de materiais suporte como matriz de
imobilização para biomassa anaeróbia acidogênica na
produção de hidrogênio e de ácidos orgânicos voláteis a
partir do licor de pentoses do bagaço de cana / Bruno
Garcia Silva; orientador Gustavo Mockaitis. São Carlos,
2013.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2013.

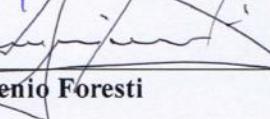
1. Biohidrogênio. 2. Matriz de Imobilização. 3.
biomassa acidogênica. 4. Reator de leito fixo. 5. Licor
de Pentoses do bagaço de cana. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

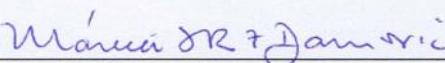
Candidato(a): **Bruno Garcia Silva**

Monografia defendida e aprovada em: **01/11/2013** pela Comisão Julgadora:

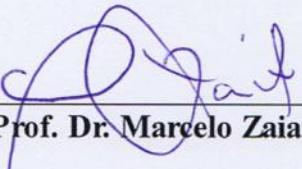


Marcelo Zaiat


Eugenio Foresti



Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família,
especialmente a minha mãe, que tanto lutou pela
minha educação, e aos meus irmãos, Fábio e
Alex, por todo companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Gustavo Mockaitis por sua orientação e dedicação ao longo da iniciação científica.

Aos técnicos do Laboratório de Processos Biológicos (LPB), por toda sua atenção e disposição na rotina de análises do Laboratório.

Aos meus amigos, Dilon, Berna e Luísa, por todo o companheirismo durante as atividades no laboratório.

À todos colegas e profissionais do LPB, que de alguma maneira contribuíram para a realização deste Trabalho.

Aos meus irmãos de república, Gustavo, Júlio Damalio, Júlio César, Fábio Pastor e João que sempre apoiaram nos momentos mais difíceis.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

RESUMO

SILVA, B. G. (2013). **Avaliação de materiais suporte como matriz de imobilização para biomassa anaeróbia acidogênica na produção de hidrogênio e de ácidos orgânicos voláteis a partir do licor de pentoses do bagaço de cana.** 84p. Monografia (Graduação) – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2013.

O presente trabalho avaliou como materiais suporte para matriz de imobilização da biomassa acidogênica, visando à produção de hidrogênio, em biorreatores diferenciais de leito fixo a espuma de poliuretano, o carvão ativado e a argila expandida. Cada material foi avaliado em duas granulometrias diferentes. Foram realizadas bateladas nestes reatores alimentados com 300 mL de licor de pentoses oriundo da hidrólise do bagaço de cana na concentração de $10.702 \pm 1.970 \text{ mg O}_2 \text{L}^{-1}$ em termos de DQO e $5903 \pm 387 \text{ mg L}^{-1}$ de carboidratos totais. Nestas bateladas obteve-se maior produção hidrogênio nos reatores contendo espuma de poliuretano que produziram $26,6 \pm 1,9$ e $24,6 \pm 0,8 \text{ mL de H}_2$ nas granulometrias de diâmetro esférico equivalente de 11,4 e 4 mm, respectivamente. Também foram realizadas, em cada biorreator, bateladas variando-se a velocidade intersticial do meio líquido. A concentração de licor de pentoses nestas bateladas foi de $620,07 \pm 122,45 \text{ mg L}^{-1}$ de carboidratos totais. Verificou-se que variando a velocidade intersticial a resistência à transferência de massa diminui até uma velocidade ótima de operação. Quando velocidades maiores que a ótima são alcançadas, há a diminuição da velocidade global da reação devido ao arraste das células presentes no biofilme. O reator contendo espuma de poliuretano de diâmetro esférico equivalente a 4 mm também apresentou maior capacidade de manutenção do biofilme alcançando a velocidade intersticial ótima em $1,4 \text{ mm.s}^{-1}$.

Palavras-Chave: Biohidrogênio. Matriz de imobilização. Biomassa acidogênica. Reator de Leito Fixo. Licor de pentoses do bagaço de cana.

ABSTRACT

SILVA, B. G. (2013). **Evaluation of support materials as immobilization matrix for anaerobic acidogenic biomass in the production of hydrogen and volatile fatty acids from the pentose liquor of sugar cane bagasse.** 84p. Monograph (Graduation) – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2013.

This study evaluate as support materials for immobilization matrix of anaerobic acidogenic biomass for hydrogen production in differential packed bed bioreactors, the polyurethane foam, activated coal and expanded clay. Each material was evaluated in two distinct granulometry. Batch test were made in these reactors fed with 300 mL pentose liquor derived from hydrolysis of sugarcane bagasse at a concentration of $10.702 \pm 1.970 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$ in terms of COD and $5903 \pm 387 \text{ mg L}^{-1}$ of total sugars. The highest production of hydrogen in these batches occurred in the reactors containing polyurethane foam, with a total volumetric production of 26.6 ± 1.9 and $24.6 \pm 0.8 \text{ mL}$ of H_2 for equivalent spherical diameter particle size of 11.4 mm and 4 respectively. Others batches also were made on each bioreactor varying the interstitial velocity of the liquid medium. The concentration of pentoses liquor on these batches was $620.07 \pm 122.45 \text{ mg L}^{-1}$ of total sugars. It was verified that, varying interstitial velocity, the mass transfer resistance decreases to an optimum velocity of operation. When higher interstitial velocities than the optimum are reached the in overall reaction speed decreases due to the drag of the cells present in the biofilm. The reactor containing polyurethane foam with equivalent spherical diameter of 4 mm also showed higher maintainability biofilm reaching optimum interstitial velocity at $1,4 \text{ mm.s}^{-1}$.

Keywords: Biohydrogen. Immobilization matrix. Acidogenic biomass. Packed Bed Bioreactors. Pentose liquor of sugar cane bagasse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Estrutura do bagaço de cana e efeito dos pré-tratamentos	21
Figura 3.2- Principais rotas do metabolismo anaeróbio e seus respectivos grupos tróficos envolvidos nessas rotas.....	25
Figura 4.1 – Materiais utilizados para a imobilização da biomassa.....	38
Figura 4.2- Configuração dos biorreatores diferenciais	44
Figura 5.1 – Decaimento da concentração de Substrato e produção de gases	53
Figura 5.2- Rendimentos molares	56
Figura 5.3 - Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida, e ajustes de decaimento de primeira ordem. (Reator de espuma de poliuretano $\phi = 11.3$ mm)	58
Figura 5.4 – Valores de k_{sa} obtidos experimentalmente (Reator de espuma de poliuretano $\phi = 11.3$ mm).....	59
Figura 5.5 - Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida, e ajustes de decaimento de primeira ordem. (Reator de espuma de poliuretano $\phi = 4$ mm)	61
Figura 5.6 - Valores de k_{sa} obtidos experimentalmente (Reator de espuma de poliuretano $\phi = 4$ mm).....	62
Figura 5.7 - Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida, e ajustes de decaimento de primeira ordem. (Reator de carvão ativado $\phi = 15$ mm).....	63
Figura 5.8- Valores de k_{sa} obtidos experimentalmente (Reator de carvão ativado $\phi = 15$ mm).....	64
Figura 5.9 - Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida, e ajustes de decaimento de primeira ordem. (Reator de carvão ativado $\phi = 6$ mm).....	65
Figura 5.10 – Valores de k_{sa} obtidos experimentalmente (Reator de carvão ativado $\phi = 6$ mm).....	66
Figura 5.11- Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida, e ajustes de decaimento de primeira ordem. (Reator de argila expandida $\phi = 10$ mm).....	67

Figura 5.12 – Valores de k_{sa} obtidos experimentalmente (Reator de argila expandida $\phi = 10$ mm)	68
Figura 5.13 -- Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida, e ajustes de decaimento de primeira ordem. (Reator de argila Expandida $\phi = 5$ mm).....	69
Figura 5.14- – Valores de k_{sa} obtidos experimentalmente (Reator de argila expandida $\phi = 5$ mm)	70
Figura 6.1 – Velocidades Intersticiais do meio líquido para o maior k_{sa} observado em cada reator.....	74
Figura 6.2 – Relação do rendimento molar médio obtido com a porosidade dos reatores.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Rendimento máximo de açúcar a hidrogênio em processos fermentativos	28
Tabela 3.2 - Principais resultados obtidos em estudos com diferentes materiais utilizados como meio suporte em biorreatores acidogênicos.....	31
Tabela 4.1 – Características dos reatores conforme tipo de material e granulometrias utlizados.....	39
Tabela 4.2 – Composição do meio de Nutrientes.....	44
Tabela 4.3 - Métodos de análises	46
Tabela 5.1 – Denominação dos reatores de acordo com o material utilizado como matriz de imobilização para biomassa	51
Tabela 5.2 – Principais Resultados obtidos no ensaio de produção de hidrogênio.....	52
Tabela 5.3 – Constante de decaimento de primeira ordem e parâmetros da sigmoide dupla dose-resposta simples produção de H ₂	54
Tabela 5.4 – parâmetros da sigmoide dupla dose-resposta simples produção de CO ₂	55
Tabela 5.5 – Valores de coeficientes volumétricos de transferência de, coeficiente de transferência de massa e nº de Biot (Reator de espuma de poliuretano $\phi = 11.3$ mm).....	59
Tabela 5.6- Valores de coeficientes volumétricos de transferência de, coeficiente de transferência de massa e nº de Biot (Reator de espuma de poliuretano $\phi = 4$ mm).....	62
Tabela 5.7- Valores de coeficientes volumétricos de transferência de, coeficiente de transferência de massa e nº de Biot (Reator de carvão ativado $\phi = 15$ mm).....	64
Tabela 5.8 Valores de coeficientes volumétricos de transferência de, coeficiente de transferência de massa e nº de Biot (Reator de carvão ativado $\phi = 6$ mm).....	66
Tabela 5.9 - Valores de coeficientes volumétricos de transferência de, coeficiente de transferência de massa e nº de Biot (Reator de argila expandida $\phi = 10$ mm).....	68

Tabela 5.10 - Valores de coeficientes volumétricos de transferência de, coeficiente de transferência de massa e nº de Biot (Reator de argila expandida $\phi = 5$ mm)	70
Tabela 6.1 – Resumo dos principais resultados obtidos.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFBR	Anaerobic Fluidized Bed Reactors (Reatores Anaeróbios de Leito Fluidificado)
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPR	Etileno-Propileno
GC	Cromatografia Gososa
HPLC	Cromatografia Líquida
PDA	Photo Diode Array (Foto detector de matriz de diodos)
PET	Politereftalato de etileno
POE	Polyethylene–Octene Elastomer
RALF	Reatores anaeróbios de leito fixo.
RALFO	Reatores anaeróbios de leito fixo Ordenado.
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente)

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	14
1. Introdução.....	17
2. Objetivos.....	19
3. Revisão Bibliográfica	21
3.1. Licor de Pentoses	21
3.2. Processos Anaeróbios	24
3.3. Produção de H ₂	28
3.4. Materiais Suporte como matriz de imobilização da biomassa.....	29
4. Materiais e Métodos	37
4.1. Materiais Suporte	37
4.2. Planejamento Experimental	39
4.3. Obtenção dos Parâmetros de Transferência de massa e Cinéticos.	40
4.4. Configuração dos biorreatores	43
4.5. Inóculo	45
4.6. Licor de Pentoses	45
4.7. Análises Fisico-Químicas	46
4.8. Composição do Biogás	46

4.9. Produção Volumétrica do Biogás.....	47
4.10. Ácidos Orgânicos Voláteis	48
5. Resultados e Discussões.....	51
5.1. Primeira Etapa - Ensaios de Produção de Hidrogênio em Batelada.....	51
5.2. Segunda Etapa – Obtenção dos Parâmetros transferência de massa e cinéticos	57
5.2.1. ESP – I.....	58
5.2.2. ESP – II.....	60
5.2.3. CAR – I.....	63
5.2.4. CAR – II	65
5.2.5. ARG – I	67
5.2.6. ARG – II	69
6. Considerações Finais.....	73
7. Conclusões	77
Referências Bibliográficas	78

1. INTRODUÇÃO

Na busca por fontes de energia renováveis, o hidrogênio se apresenta uma boa alternativa aos combustíveis fósseis, pois possui a maior quantidade de energia por peso que qualquer outro combustível conhecido (142kJ.g^{-1}), pode ser transportado através de meios convencionais, é mais seguro que o gás natural, e sua oxidação produz apenas água. (Suzuki, 1982; Das e Veziroglu, 2008)

Porém o hidrogênio não está prontamente disponível na natureza. E processos precisam ser desenvolvidos para a produção econômica de hidrogênio. Segundo Kapdan e Kargi (2006), os métodos químicos, tais como reforma a vapor de hidrocarbonetos e de oxidação parcial de combustíveis fósseis operaram em altas temperaturas e, portanto, utilizam energia intensiva o que os tornam caros. Os métodos biológicos oferecem vantagens para a produção de hidrogênio, tais como operação em condições brandas de temperatura e conversões específicas. Os processos biológicos podem ser: biofotólise da água utilizando algas verdes e algas verde-azuladas (cianobactérias), fotodecomposição de compostos orgânicos por bactérias fotossintéticas e digestão anaeróbia de compostos orgânicos (Das e Veziroglu, 2008). Destaca-se a digestão anaeróbia que ocorre na ausência de oxigênio e luz, portanto não é necessário gasto energético para aeração e iluminação. Além disso diversos tipos de águas residuárias ricas em carboidratos podem ser utilizadas como matéria-prima para a produção de hidrogênio, e de ácidos orgânicos voláteis, por digestão anaeróbia.

Uma alternativa interessante de matéria prima para este processo é o reaproveitamento do resíduo de bagaço de cana de açúcar. Oriundos do processamento da cana de açúcar pela indústria sucroalcooleira existem dois resíduos considerados problemáticos no tocante à sua disposição e aproveitamento: a vinhaça e o bagaço. O bagaço pode ainda ser hidrolisado para a obtenção de hexoses, que são facilmente fermentescíveis, para a obtenção de outros produtos bioprocessados, como o etanol. No entanto, a fração restante do bagaço é composta

por lignina e hemicelulose, sendo que esta última pode utilizada em um bioprocesso acidogênico.

Na busca pela eficiência dos processos anaeróbios reatores com biomassa imobilizada tem se destacado devido ao alto tempo de detenção celular mesmo em operações de baixo tempo de detenção hidráulico e resistência à toxicidade do meio na biomassa (Zaiat, Vieira e Foresti, 1996). A escolha do material suporte adequado para a imobilização da biomassa ativa tem recebido grande atenção no projeto de biorreatores, pois diferentes materiais podem selecionar microrganismos de interesse para o processo (Silva *et al.*, 2006).

Considerando a importância da imobilização da biomassa na biotecnologia, a disposição e o reaproveitamento de resíduos como o bagaço de cana de açúcar e ainda a produção de energia e subprodutos como os ácidos voláteis de processos anaeróbios, este projeto propõe um estudo fundamental na obtenção dos parâmetros de transferência de massa e cinéticos aparentes e intrínsecos, no bioprocessamento anaeróbio com biomassa acidogênica do hidrolisado do bagaço de cana de açúcar, visando avaliar diversos materiais suportes com algumas características físicas distintas como matriz de imobilização para este processo.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a avaliação de diferentes matrizes de imobilização (no tocante do material, geometria e disposição do leito) na obtenção de hidrogênio e ácidos orgânicos voláteis do licor de pentoses do bagaço de cana-de-açúcar. Assim, os seguintes objetivos específicos, foram propostos para avaliar a implicação da matriz de imobilização:

1. Nos parâmetros cinéticos aparentes;
2. Nos parâmetros de transferência de massa;
3. Na eficiência de obtenção de H₂ e dos ácidos orgânicos voláteis;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Licor de Pentoses

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e o segundo em produção de etanol combustível. O bagaço de cana de açúcar é um dos principais resíduos da agricultura no Brasil. São produzidos aproximadamente 250 kg de bagaço por tonelada de cana-de-açúcar nas usinas brasileiras. Atualmente grande quantidade de bagaço são queimadas para aquecer boilers de baixa eficiência (Martin *et al.*, 2002). Este é um resíduo com enorme potencial de reaproveitamento já que sua constituição é de 60-70% de carboidratos, sendo a maior parte celulose (33-36%) e segunda maior parte hemicelulose (28-30%), o restante é constituído de macromoléculas polifenólicas (lignina).

O bagaço de cana já é reutilizado na produção do etanol de segunda geração, porém neste processo se utiliza apenas as hexoses fermentativas resultante hidrólise enzimática da celulose, sem levar em consideração os polímeros de açúcares da hemicelulose. Para obter diferentes produtos a partir do bagaço de cana é necessário submete-lo a um processo de separação dessas frações. O objetivo destes processos é ilustrado na Figura 3.1

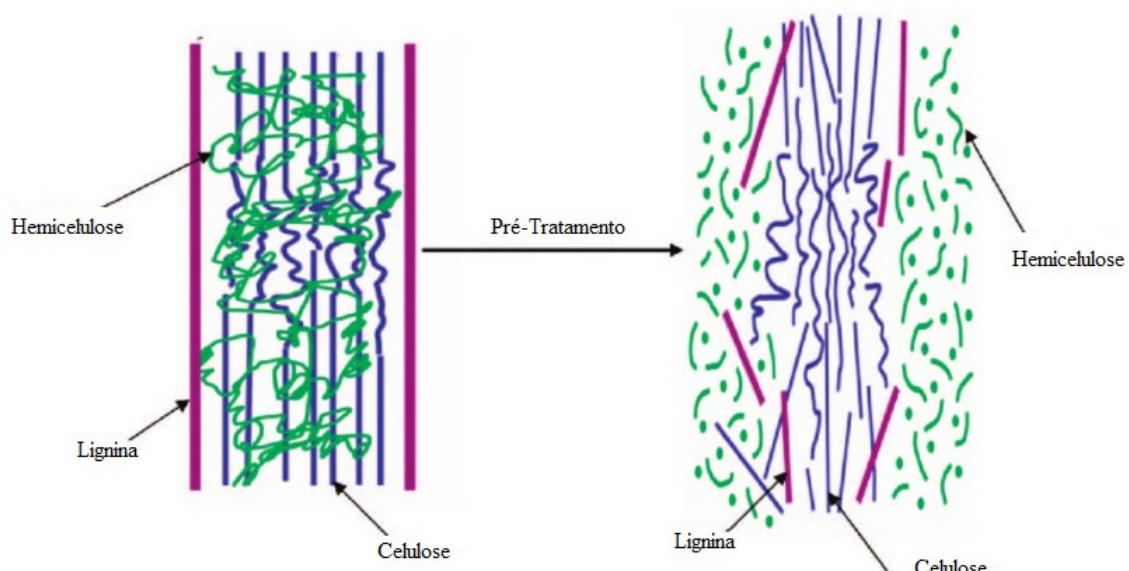


Figura 3.1- Estrutura do bagaço de cana e efeito dos pré-tratamentos
Fonte: (Kumar *et al.*, 2009)

Assim o pré tratamento do bagaço de cana visando a remoção da lignina e da hemicelulose para a sacarificação da celulose em glicose gera um resíduo de polissácarideos, originário da hidrólise da hemicelulose. Este resíduo é constituído em sua grande maioria por pentoses (xilose e arabinose) denominado licor de pentoses, que pode ser utilizado no bioprocesso acidogênico.

O pré-tratamento com ácido diluído é um dos processos frequentemente utilizado para a remoção da hemicelulose da matriz de lignina (Maziero *et al.*, 2012). Betancur e Pereira (2010) buscaram otimizar os parâmetros do tratamento que são: tempo de exposição a temperatura de 121°C, concentração de ácido (%v/%v) e relação sólidos líquidos. Buscou-se obter as condições em que houvesse maior concentração de xilose no licor de pentoses, e maior porcentagem da xilose liberada da matriz de lignina (rendimento de xilose), assim como menores concentrações de ácido acético, furfural, hidroximetilfurfural e compostos fenólicos. Estes últimos são reportados como inibidores do metabolismo celular nos processos de fermentação. Os valores ótimos encontrados pela pesquisa foram: concentração de ácido sulfúrico 1,09% (v/v), relação sólido líquido 1:2,8 e tempo de exposição de 27 minutos. Nestas condições se obteve: concentração de xilose 50,13 g.L⁻¹, rendimento de xilose 60%, concentração de ácido acético 6 g.L⁻¹, concentração de Furfural 0,55 g.L⁻¹, concentração de hidroximetilfurfural 0,09 g.L⁻¹, e concentração de compostos fenólicos de 1,18 g.L⁻¹.

O potencial para a produção de hidrogênio a partir de pentoses já foi verificado pelo trabalho de, Maintinguier (2009), que utilizou a xilose como fonte de carbono operando reatores em batelada. A melhor concentração de xilose encontrada foi 3.588 mg.L⁻¹ com conversão de 0,8 mol de H₂.mol de xilose⁻¹ e os principais ácidos produzidos foram ácido acético e butírico.

Fangkum e Reungsang (2011) utilizaram o licor de pentoses da cana de açúcar em reatores em batelada em frascos de 70 mL com um volume útil de 40 mL, inoculados com

estrume de elefante para a produção de hidrogênio submetidos ao tratamento térmico. Os parâmetros do pré tratamento do bagaço de cana foram otimizados para a produção de hidrogênio, nesta pesquisa nas condições ótimas foram: concentração de 1% (v/v) de ácido sulfúrico, temperatura em autoclave de 121°C, 60 minutos de tempo de exposição e uma relação sólido líquido 1:15. Os autores estudaram a influencia do pH e da concentração de açucares presentes no licor de pentoses, e obtiveram melhores resultados com o pH igual a 6,5, e concentração de 10 g.L⁻¹ de açucares totais presentes no licor de pentoses, os experimentos foram feitos em reatores em batelada o obtiveram conversão de 0,84 mol de H₂.mol⁻¹ de açucares totais consumidos. Os principais ácidos produzidos neste experimento foram ácido butírico e acético.

Pattra *et al.* (2008) realizaram um estudo similar de produção de hidrogênio a partir do licor de pentoses com espécies do gênero *Clostridium*. A pesquisa foi dividida em três etapas: concentração ótima de H₂SO₄ no tratamento ácido, a influência do pH inicial na produção de hidrogênio e o efeito da concentração inicial de açúcar. Primeiramente foi realizado um experimento em batelada variando de 0,25% a 7% a concentração de ácido sulfúrico utilizado no tratamento ácido da hemicelulose para otimizar a hidrólise do bagaço em um autoclave a 121°C e 1,5 kg.cm⁻². Com 0,5% de H₂SO₄ foi obtido as maiores concentrações de glicose e de xilose de 10,99 g.L⁻¹ e 11,29 g.L⁻¹ respectivamente, e concentrações de ácido acético e de furfural de 2,26 e 0,12 g.L⁻¹ respectivamente. Nas seguintes etapas obtiveram melhores resultados com o pH igual a 5,5, e concentração de 20.000 mgO₂.L⁻¹ em termos de DQO presente no licor de pentoses, os experimentos foram feitos em reatores em batelada e obtiveram maior rendimento de 1,73 mol de H₂.mol de açucares totais consumidos⁻¹. Os principais ácidos produzidos neste experimento também foram ácido butírico e acético.

Até o momento não foram encontrados trabalhos com licor de pentoses oriundo da hidrólise ácida do bagaço de cana em reatores contínuos.

3.2. Processos Anaeróbios

A digestão anaeróbia é um processo no qual um consórcio de diferentes microrganismos transformam, na ausência de oxigênio, matéria orgânica complexa (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples como metano e gás carbônico, por meio de seu metabolismo (Speece, 1996). O processo é dividido em etapas que agrupam organismos de metabolismo similar em diferentes grupos tróficos. Estas etapas da digestão anaeróbia e os grupos tróficos envolvidos em cada uma dessas etapas estão esquematizados na Figura 3.2.

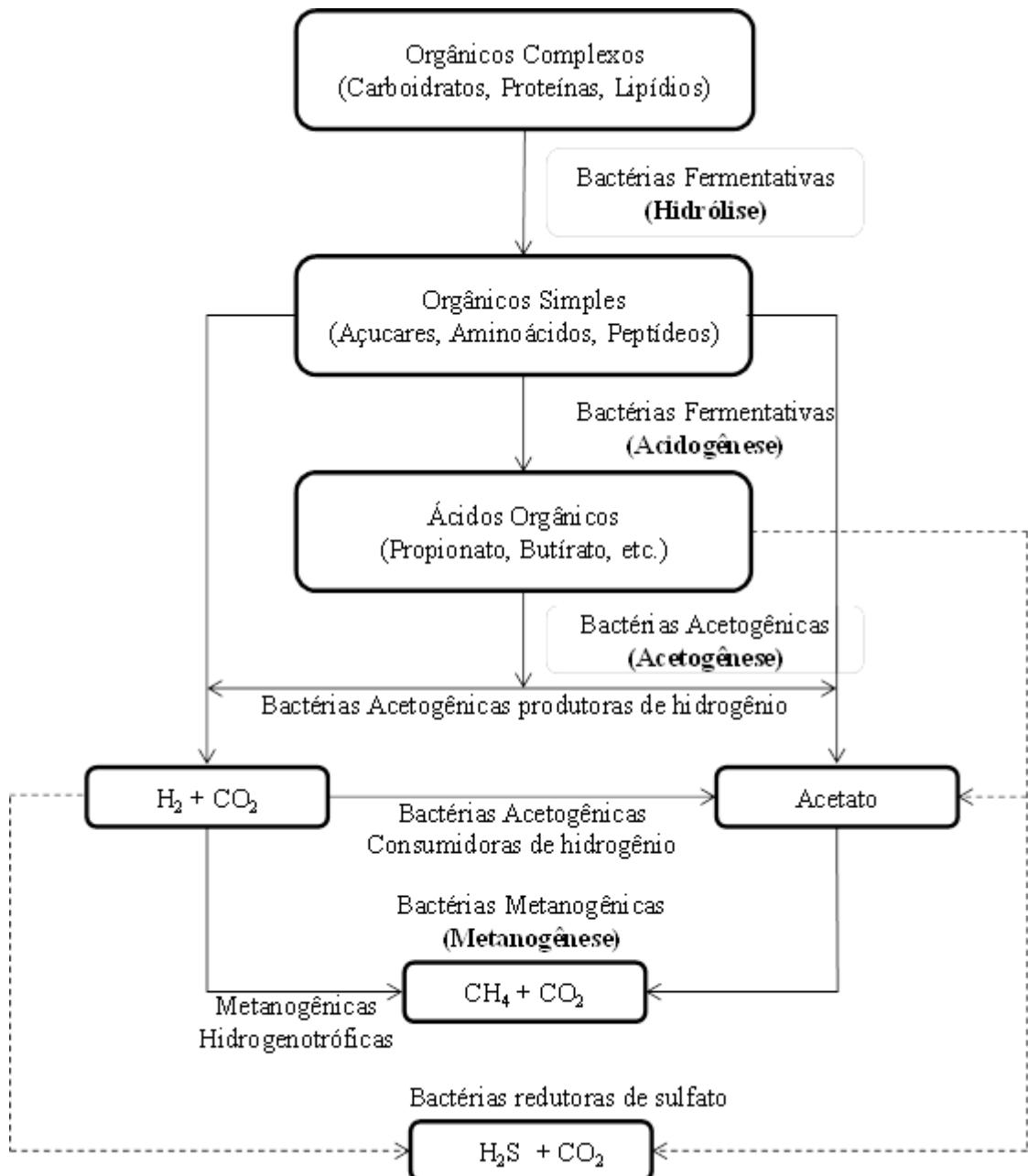


Figura 3.2- Principais rotas do metabolismo anaeróbio e seus respectivos grupos tróficos envolvidos nessas rotas.

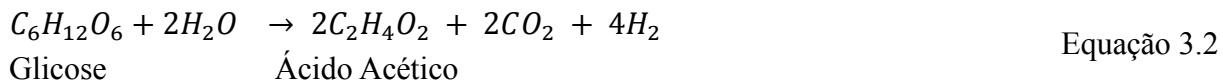
Fonte: (Chernicharo, 1997)

Podem-se distinguir quatro grandes etapas no processo anaeróbio (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese), sendo que o grupo trófico de cada etapa processa os produtos do metabolismo da etapa anterior em produtos específicos que serão utilizados pelos grupos tróficos responsáveis pela etapa seguinte..

Durante a etapa de hidrólise, a matéria orgânica particulada e complexa é convertida

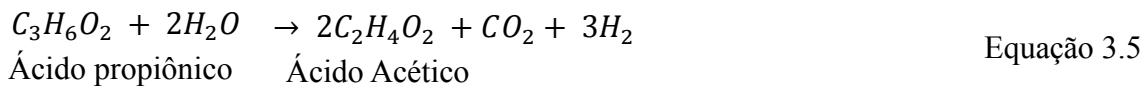
em compostos orgânicos dissolvidos de menor peso molecular por meio de exo-enzimas excretadas por bactérias fermentativas. Nesta etapa, as proteínas são degradadas a aminoácidos, os carboidratos a açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e os lipídeos a ácidos graxos (Foresti *et al.*, 1999).

Na acidogênese, os compostos dissolvidos gerados na etapa de hidrólise, são convertidos em ácidos graxos de cadeia curta, álcoois, ácido lático e compostos minerais como CO_2 , H_2 , NH_3 e H_2S pelas bactérias fermentativas (Foresti *et al.*, 1999). Considerando a fermentação acidogênica da glicose, as Equações 3.1 a 3.3 mostram o metabolismo da obtenção dos principais sub-produtos desta etapa.



Na acetogênese, os produtos da acidogênese são convertidos em hidrogênio, acetato e CO_2 , que são os principais substratos para a produção de metano. Nesta etapa aproximadamente 30% da DQO digerida é convertida em hidrogênio, e 70% em ácido acético (Foresti *et al.*, 1999). As principais reações (utilizando os produtos mais importantes da acidogênese) observadas nesta etapa estão descritas nas Equações 3.4 e 3.5.

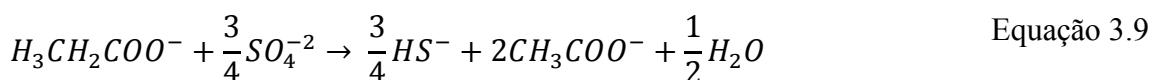


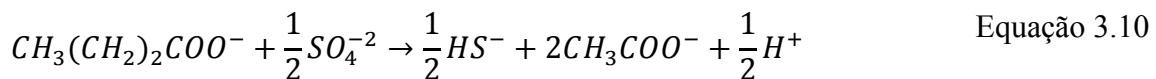


A metanogênese compreende a etapa final da digestão anaeróbia na qual os produtos de todas as etapas anteriores é finalmente convertido em metano. A etapa é conduzida pelas arquéias acetoclásticas (utilizam acetato como substrato) e/ou hidrogenotróficas (utilizam H₂ e CO₂ como substratos). As reações relativas a essas etapas estão descritas nas Equações 3.6 e 3.7:



A etapa sulfetogênica ocorre somente quando a digestão anaeróbia se dá na presença de sulfato como acceptor de elétrons exógeno da oxidação da matéria orgânica pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS), que utilizam o sulfato. Dentre os doadores de elétrons para redução de sulfato destacam-se o H₂, lactato, propionato, acetato, etanol e alguns alcoóis. A utilização de hidrogênio, do propionato e butirato (principais subprodutos associados a produção de hidrogênio) As reações relativas a redução de sulfato estão descritas nas Equações 3.8 e 3.9.





3.3. Produção de H₂

A digestão anaeróbia é uma sequencia de reações que, como visto no item anterior, algumas dessas reações geram hidrogênio. Desta forma as rotas em que se obtém a produção máxima de hidrogênio a partir de açucares são descritas na Tabela 3.1

Tabela 3.1 - Rendimento máximo de açúcar a hidrogênio em processos fermentativos

Rota metabólica		ΔG_0
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 4H_2$		-- 51,54 kcal.mol ⁻¹
Glicose	Ácido acético	
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$		-- 68,03 kcal.mol ⁻¹
Glicose	Ácido Butírico	
$C_{12}H_{22}O_{12} + 5H_2O \rightarrow 4C_2H_4O_2 + 4CO_2 + 8H_2$		-- 103,08 kcal.mol ⁻¹
Sacarose	Ácido acético	
$C_{12}H_{22}O_{12} + 5H_2O \rightarrow 4C_4H_8O_2 + 4CO_2 + 4H_2$		-- 136,06 kcal.mol ⁻¹
Sacarose	Ácido Butírico	
$C_5H_{10}O_5 + 3H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 3CO_2 + 6H_2$		-- 41,36 kcal.mol ⁻¹
Xilose	Ácido acético	
$C_5H_{10}O_5 + 2H_2O \rightarrow \frac{1}{2}C_4H_8O_2 + 3CO_2 + 5H_2$		-- 49,63 kcal.mol ⁻¹
Xilose	Ácido Butírico	

Fonte: (Maitinguer, 2009).

As rotas que levam ao rendimento máximo de hidrogênio são as que geram os subprodutos ácido acético e butírico. Essas reações ocorrem na etapa da acidogênese.

Portanto, é na etapa fermentativa da digestão anaeróbia que ocorre a produção de hidrogênio, que será consumido nas etapas posteriores. Assim, o desafio da produção de hidrogênio e ácidos orgânicos voláteis via digestão anaeróbia é criar mecanismos para interromper a digestão anaeróbia na etapa da acidogênese.

Vários estudos abordam os processos de inibição das arqueias metanogênicas e acúmulo de gás hidrogênio. Parâmetros que podem ser ajustados para prevalecer a formação de comunidades acidogênicas e inibir as metanogênese são, o pH, a temperatura, a configuração do reator, o inóculo, o substrato, a suplementação do meio com macro nutrientes como Nitrogênio e Fósforo, e nutrientes traços como ferro, níquel, cobalto e zinco, o material suporte em casos de reatores de leito fixo e o tempo de detenção hidráulica. (Hawkes *et al.*, 2007; Hallenbeck e Ghosh, 2009). A seguir será feito um resumo dos principais estudos que avaliaram a influência do material suporte em reatores de leito fixo.

3.4. Materiais Suporte como matriz de imobilização da biomassa

Existem vários estudos com reatores de biomassa anaeróbia acidogênica aderida em diversos meio suportes para a produção de hidrogênio e a obtenção de ácidos orgânicos de cadeia molecular curta, a partir de carboidratos facilmente fermentescíveis como a glicose e a sacarose. A escolha do material suporte adequado para a imobilização da biomassa ativa tem recebido grande atenção no projeto de biorreatores, pois oferece vantagens como aumento no tempo de detenção celular e resistência à toxicidade do meio na biomassa. No entanto, estudos sobre os processos anaeróbios acidogênicos, no tocante à imobilização da biomassa, utilizando pentoses como fonte de carbono ainda se encontram em estágio incipiente. Considerando os trabalhos que utilizaram hexoses como substrato, os materiais suportes mais comumente utilizados nestes estudos foram a argila expandida (Chang, Lee e Lin, 2002;

Fernandes, 2008; Leite *et al.*, 2008; Barros *et al.*, 2010), carvão ativado (Chang, Lee e Lin, 2002; Lee *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2007) e espuma de poliuretano (Fernandes, 2008; Godoi, 2010). A Tabela 3.2 enumera os principais resultados obtidos em biorreatores anaeróbios acidogênicos estudados na literatura.

Tabela 3.2 - Principais resultados obtidos em estudos com diferentes materiais utilizados como meio suporte em biorreatores acidogênicos.

Y_{\max} (mol H ₂ ·mol de substrato ⁻¹)	Substrato	Material Suporte	Geometria	Diâmetro equivalente (mm)	Rugosidade (%)	Densidade (g.cm ⁻³)	Reator	Referência
	Concentração (g.L ⁻¹)	Tipo						
0,33	17,8	Sacarose	Argila Expandida	Esfera	2.	-	0,61	Fixed-bed bioreactors (Chang, Lee e Lin, 2002)
2,52	4,0	Glicose	Argila Expandida	Esfera	2,6-	18,1	1,50	AFBR (Barros et al., 2010)
6,55	0,89	Sacarose	Argila Expandida	Esfera	10	-	-	RALF (Fernandes, 2008)
2,48	2,0	Glicose	Argila Expandida	Esfera	4,8-6,3	-	1,00	Packed-bed bioreactor (Leite et al., 2008)
2,07	17,8	Sacarose	Carvão Ativado	Cilindro	4	-	0,49	Fixed-bed bioreactors (Chang, Lee e Lin, 2002)
3,9	17,8	Sacarose	Carvão Ativado	Cilindro	3-4			Packed-bed bioreactor (Lee et al., 2003)
1,19	10,0	Glicose	Carvão Ativado	Esfera	0,5-0,8	-	1,45	AFBR (Zhang et al., 2007)
6,75	0,89	Sacarose	Carvão vegetal	Cilindro	10	-	-	RALF (Fernandes, 2008)
3,4	17,8	Sacarose	Espuma de poliuretano	Cilindro	540	-	-	RALFO (Godoi, 2010)
6,99	0,89	Sacarose	Espuma de poliuretano	Cilindro	10	-	-	RALF (Fernandes, 2008)
1,87	4,0	Glicose	PET	-	2,2	10,23	1,25	AFBR (Barros et al., 2011)
2,15	4,0	Glicose	Pneu	-	2,8-3,35	18	1,14	AFBR (Barros et al., 2011)
1,04	18,7	Glicose	POE	Esfera	1,5	-	1,10	AFBR (Wu, Chang e Chang, 2007)
0,44	17,8	Sacarose	POE	Esfera	1,5	-	1,10	Packed-bed bioreactor (Wu, Chang e Chang, 2007)
0,56	18,7	Frutose	POE	Esfera	1,5	-	1,10	AFBR (Wu, Chang e Chang, 2007)
0,58	18,7	Frutose	POE	Esfera	1,5	-	1,10	Packed-bed bioreactor (Wu, Chang e Chang, 2007)
0,64	17,8	Sacarose	POE	Esfera	1,5	-	1,10	AFBR (Wu, Chang e Chang, 2007)
0,70	18,7	Glicose	POE	Esfera	1,5	-	1,10	Packed-bed bioreactor (Wu, Chang e Chang, 2007)
1,90	4,0	Glicose	Poliestireno	Cilindro	2	14,6	1,05	AFBR (Barros et al., 2010)
4,98	35,7	Sacarose	Silicone gel	Esfera	2-3	-	1,14	AFBR (Lin, Wu e Chang, 2006)

Sendo que as siglas de reatores significam:

AFBR - anaerobic fluidized bed reactors, reatores anaeróbios de leito fluidificado.

Fixed-bed bioreactors - biorreatores de leito fixo.

RALF - reatores anaeróbios de leito fixo.

RAFO - reatores anaeróbios de leito fixo ordenado.

Packed-bed bioreactor - biorreatores de leito empacotado.

Dentre os estudos na produção de hidrogênio e ácidos voláteis por processos anaeróbios levantados, destaca-se o trabalho de Fernandes (2008), que avaliou a produção de hidrogênio em reatores de leito fixo contendo como material suporte argila expandida, carvão vegetal e espuma de poliuretano. O trabalho concluiu que os materiais apresentaram similaridade nos resultados de produção de hidrogênio e indicou o uso de espuma de polietileno devido ao caráter operacional, já que nos reatores de argila e carvão houve o rebaixamento do leito e entupimento das saídas. Com este material suporte foram verificadas diferentes porosidades do leito a fim de reduzir e controlar o crescimento celular por meio de arraste microbiano. Os reatores foram operados com porosidade de 50%, 71% e 91%, sendo que as produções de hidrogênio foram 4,38, 3,76 e 4,20 mol de $H_2 \cdot mol\ glicose^{-1}$ respectivamente. Vale ressaltar que o sistema operando com 91% de porosidade do leito produziu hidrogênio por um período mais longo.

Godoi (2010) também usou material suporte de espuma de poliuretano, porém com uma disposição ordenada do leito por meio de hastes de fixação de modo a minimizar a existência de interstícios. A proposta de ordenamento do leito é devido à necessidade de evitar a acumulação da biomassa no reator. O autor concluiu que a espuma de poliuretano não foi o material mais adequado para produção de hidrogênio, já que não proporcionou maior estabilidade no rendimento de produção de hidrogênio durante o tempo de operação que outros materiais. Mesmo com o leito ordenado a

biomassa e os polímeros extracelulares produzidos se acumularam no leito obstruindo as saídas de efluente, o que ocasionou problemas técnicos na operação do sistema. Neste reator a conversão máxima foi de 3,4 mol de $H_2\cdot mol$ de glicose⁻¹ sendo que os principais produtos intermediários produzidos foram etanol, ácido acético e butírico, com produção média de 189,4 mg·L⁻¹, 321,3 mg·L⁻¹, 231,4, mg·L⁻¹ respectivamente.

Lee *et al.*, (2003) testaram a produção de hidrogênio a partir de glicose em reatores de leito fixo contendo como meio suporte carvão ativado. Os autores compararam o desempenho dos reatores com o leito de porosidade de 70%, 80% e 90%, sendo que o maior desempenho obtido foi o leito de porosidade de 90%, com uma conversão de 3,9 mol de $H_2\cdot mol$ de glicose⁻¹, enquanto o carvão de porosidade 70% com uma conversão de 1,3 mol de $H_2\cdot mol$ de glicose⁻¹, em um mesmo tempo de detenção hidráulico. Como subprodutos desse processo, foram produzidos ácido butírico (11.000 mg O₂·L⁻¹) e ácido propiônico (6.000 mg O₂·L⁻¹), além de uma quantidade menor de ácido acético(2.000 mg O₂·L⁻¹), ácido valérico (1.000 mg O₂·L⁻¹),, e etanol (1.000 mg O₂·L⁻¹), também foram detectados.

Os trabalhos de Barros *et al.*, (2010) e Barros *et al*, (2011) estudaram diferentes materiais suportes em reatores anaeróbios de leito fluidificado, todos alimentados com glicose 4 g·L⁻¹ como fonte de carbono, mantidos a 30°C, com tempo de detenção hidráulico de 2 horas, e de mesmas dimensões, 9 cm de altura, 5,3 centímetros de diâmetro interno com volume total de 4182cm³. Nestes estudos foram avaliados pneu, argila expandida, poliestireno e PET, sendo os que a argila expandida e o pneu apresentaram maior conversão do substrato em hidrogênio, com 2,52 e 2,15 $H_2\cdot mol$ de glicose⁻¹, respectivamente. Vale ressaltar que este trabalho não abordou as influências de certas características pelas quais estes materiais suportes poderiam ser diferenciados como granulometria, geometria e porosidade do material.

As características físicas dos materiais de imobilização podem ser preponderantes na aderência das comunidades de microorganismos, como mostra o trabalho de Ortega *et al.*, (2001), que estudaram a aplicação de espumas cerâmicas para a imobilização da biomassa anaeróbia. Neste estudo foram analisados os seguintes materiais: argila expandida, espuma cerâmica de alumina, de caulim e ainda borracha de etileno-propileno (EPR), em biorreatores diferenciais. Foram analisadas as seguintes características dos materiais, potencial zeta, densidade, porosidade, diâmetro do poro e permeabilidade. O material que apresentou maior concentração se sólidos suspensos totais foi a cerâmica de alumina, que obteve seu crescimento após 35 dias de operação apresentando uma concentração de aproximadamente $23 \text{ mg SST}\cdot\text{mL reator}^{-1}$. A cerâmica de caulim apresentou $17 \text{ mg SST}\cdot\text{mL reator}^{-1}$ e a argila e a borracha apresentaram $7 \text{ mg SST}\cdot\text{mL reator}^{-1}$. Este estudo concluiu que biofilmes formados nos materiais cerâmicos foram mais densos que nos demais, apresentaram grande diversidade microbiana, que favorece o processo de degradação anaeróbia, e ainda apresentaram maior taxa de colonização. Observa-se que este estudo estava direcionado para a conversão de matéria orgânica complexa em metano, embora os mesmos princípios possam estar envolvidos em um processo acidogênico voltado à produção de hidrogênio.

Considerando a importância da imobilização da biomassa na biotecnologia, a disposição e o reaproveitamento de resíduos como o bagaço de cana de açúcar e ainda a produção de energia e subprodutos como os ácidos voláteis de processos anaeróbios, este projeto propõe um estudo fundamental na obtenção dos parâmetros de transferência de massa e cinéticos aparentes e intrínsecos, no bioprocessamento anaeróbio com biomassa acidogênica do licor de pentoses oriundo do bagaço de cana de açúcar. O projeto avalia a espuma de poliuretano, o carvão ativado e a argila expandida, cada um em duas

granulometrias diferentes como material suporte para a imobilização da biomassa para este processo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente projeto popôs duas etapas para estudar a influência da matriz de imobilização da biomassa em um biorreator de leito fixo. A primeira etapa consistiu em realizar uma batelada de maior tempo de operação para que se estabilize biomassa em biorreatores contendo diferentes materiais suportes. Nesta etapa foi avaliada a produção de biogás e ácidos orgânicos voláteis. A segunda etapa consistiu em uma sequencia de bateladas para obter os parâmetros de transferência de massa e cinéticos a partir dos perfis de consumo do substrato, variando-se a velocidade intersticial.

A seguir serão descritos os materiais utilizados como matrizes de imobilização, as condições de operação de cada etapa e o modelo proposto para a obtenção dos parâmetros de transferência de massa cinéticos.

4.1. Materiais Suporte

Neste projeto foram avaliados como matriz de imobilização da biomassa a Espuma de Poliuretano, o carvão ativado, e a argila expandida. Todos os materiais foram avaliados em duas granulometrias diferentes. A Figura 4.1 apresenta uma fotografia dos materiais suportes em suas diferentes granulometrias.



Figura 4.1 – Materiais utilizados para a imobilização da biomassa.

Desta maneira foram operados seis reatores distintos. As características quanto ao leito e suas respectivas denominações de cada reator são apresentadas na Tabela 4.1

Tabela 4.1 – Características dos reatores conforme tipo de material e granulometrias utilizados.

Material Suporte	Diâmetro equivalente ϕ (mm)	Porosidade do Leito (ϵ)	Nº de biopartículas	Reator
Espuma de Poliuretano	11,3	0,33	18	ESP - I
Espuma de Poliuretano	4,0	0,42	101	ESP - II
Carvão Ativado	15,0	0,26	10	CAR - I
Carvão Ativado	6,0	0,35	24	CAR - II
Argila Expandida	10,0	0,28	28	ARG - I
Argila Expandida	5,0	0,24	75	ARG - II

4.2. Planejamento Experimental

A primeira etapa teve como objetivo a estabilização da biomassa nos materiais suporte e a avaliação da produção de biogás. Para isso foi realizada uma batelada com um volume útil de 300 mL de licor de pentoses diluído para a concentração de $10.700 \pm 1.970 \text{ mg.O}_2\text{.L}^{-1}$ em termos de DQO. Desta maneira, foi possível a medir a produção de gás. Esta batelada durou, aproximadamente, 120 horas.

A segunda etapa teve como objetivo avaliar os parâmetros de transferência de massa e cinéticos. Esta etapa consistiu de 5 bateladas variando-se a velocidade intersticial do líquido no material suporte, a concentração em termos de DQO do licor de foi de aproximadamente $1.000 \text{ mg.O}_2\text{.L}^{-1}$ com 300 mL de volume útil. Nesta etapa, como não se buscou medir a produção de gás, foi utilizada uma concentração de matéria orgânica baixa, para considerar a difusividade efetiva da xilose sendo a difusividade em água a diluição infinita. Cada batelada durou aproximadamente 25 horas.

4.3. Obtenção dos Parâmetros de Transferência de massa e Cinéticos.

A fim de compreender os fenômenos de transferência de massa e as rotas metabólicas utilizadas pelas comunidades microbianas em biorreatores anaeróbios acidogênicos tratando o licor de pentoses, são necessários experimentos que acessem os parâmetros de transferência de massa e cinéticos. O cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k_s , Equação 4.1) é função direta da velocidade intersticial (v_i , Equação 4.2) e pode ser obtido de acordo com a Equação 4.3 (Ryu, Kim e Taguchi, 1984 adaptado por Zaiat, Vieira e Foresti, 1996) para biopartículas relativas à comunidades anaeróbias.

$$\frac{dC_S^{bulk}}{dt} = \frac{k_s \cdot V_L}{n \cdot A_p} \cdot (C_S^{bulk} - C_S^{int})$$

Equação 4.1

$$v_i = \frac{Q}{\varepsilon \cdot A}$$

Equação 4.2

$$k_s = \frac{\alpha \cdot (v_i)^\beta \cdot V_L}{n \cdot A_p}$$

Equação 4.3

Nas quais:

C_S^{bulk} – Concentração média de substrato na fase líquida (mg Carboidratos Totais·L⁻¹);

C_S^{int} – Concentração de substrato na interface da biopartícula (mg Carboidratos Totais L⁻¹);

t – Tempo (h);

k_s – Resistência a transferência de massa na fase líquida (cm·h⁻¹);

n – Número de biopartículas no biorreatore;

A_p – Equivalente esférico da área superficial da biopartícula (cm³);

V_L – Volume total do meio líquido no biorreatore (cm³)

v_i – Velocidade intersticial (superficial) do meio líquido no leito de biopartículas (cm·h⁻¹);

ε – Porosidade do leito

Q – Vazão de meio líquido no biorreator ($\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$);

A – Área de secção transversal do biorreator (cm^3);

α, β – Constantes físicas de calibração do modelo relacionadas com as características da biopartícula.

Outro parâmetro de fundamental importância é a difusividade efetiva do substrato na biopartícula (D_e). Embora existam valores descritos na literatura para substâncias puras e o valor médio para misturas possa ser utilizado como uma aproximação válida. Devido às baixas concentrações de substrato nas quais a biopartícula está submetida, este parâmetro foi considerado como sendo a difusividade efetiva da glicose diluída infinitamente em água ($0,75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) (Zaiat, Passig e Foresti, 2000).

A modelagem cinética realizada a partir do modelo estabelecido por Monod (Equação 4.4) em sistemas que operam com a biomassa imobilizada permite o cálculo somente dos parâmetros aparentes (Equação 4.5), visto que os fenômenos de transferência de massa podem ser limitantes na velocidade do consumo de substrato. Desta forma, para uma condição hidrodinâmica específica, o grau de influência pela transferência de massa na cinética da reação bioquímica pode ser descrito pela Equação 4.6.

$$r = r_{\max} \frac{C_S}{K_m + C_S}$$

Equação 4.4

$$r_{obs} = r_{\max}^{app} \frac{C_S^{bulk}}{K_S^{app} + C_S^{bulk}}$$

Equação 4.5

$$\eta = \frac{r_{obs}}{r}$$

Equação 4.6

Nas quais:

r – Velocidade específica de consumo de substrato ($\text{mg O}_2\cdot\text{mg SVT}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$);

r_{obs} – Velocidade específica aparente de consumo de substrato ($\text{mg O}_2\text{ mg SVT}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$);

r_{\max} – Velocidade máxima específica de consumo de substrato ($\text{mg O}_2\cdot\text{mg SVT}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$);

r_{max}^{app} – Velocidade máxima específica aparente de consumo de substrato (mg O₂·mg SVT⁻¹·h⁻¹);

C_S – Concentração de substrato (mg O₂·L⁻¹);

Km – Constante de meia saturação (mg O₂·L⁻¹);

K_S^{app} – Constante de meia saturação aparente (mg O₂·L⁻¹);

η – Grau de influência da resistência à transferência de massa externa na velocidade de consumo de substrato.

Considerando que a resistência a transferência de massa externa tende a ser inversamente proporcional à velocidade intersticial (v_i), para altos valores de v_i , r_{obs} tende à r . No entanto, não é possível atingir altos valores de v_i em biorreatores sem que haja um carreamento da biomassa. Zaiat, Vieira e Foresti (1997) propuseram uma metodologia para estabelecer o valor dos parâmetros cinéticos intrínsecos em valores de v_i nos quais a biomassa se mantém íntegra no biorreatore, pela relação entre os parâmetros cinéticos aparentes e o números de Biot (Equação 4.7) pela variação de v_i . O cálculo do módulo de Thiele observado (Equação 4.8) permite verificar se a transferência de massa interna é desprezível (quando $\phi_{obs} < 0,3$, de acordo com Bailey, Bailey e Ollis, 1986). Somente quando as transferências de massa interna e externa forem desprezíveis os parâmetros cinéticos aparentes serão os parâmetros intrínsecos.

$$Bi = \frac{k_S \cdot R_p}{D_e}$$

Equação 4.7

$$\phi_{obs} = \frac{\lim_{Bi \rightarrow 0} r_{obs}(Bi) \cdot X \cdot R_p^2}{D_e \cdot R_p \cdot 9}$$

Equação 4.8

Nas quais:

Bi – nº de Biot

k_S – Resistência a transferência de massa na fase líquida (cm·h⁻¹);

R_p – Raio equivalente esférico da biopartícula (cm);

D_e – difusividade efetiva do substrato na biopartícula (D_e)

ϕ_{obs} – Módulo de Thiele

r_{obs} – Velocidade específica aparente de consumo de substrato (mg O₂ mg SVT⁻¹·h⁻¹);

X – Concentração de biomassa (mg SVT·L⁻¹).

4.4. Configuração dos biorreatores

A Figura 4.2 detalha o modelo de biorreator utilizado nos ensaios. O interior do biorreator foi preenchido com os diferentes materiais suportes nas diferentes granulometrias como descritos no item **4.1 Materiais Suporte**.

Os biorreatores diferenciais consistem de um tubo cilíndrico de vidro com um volume útil de 15,8 mL (sendo 2,4 cm de comprimento e 2,9 cm de diâmetro) acoplados a um frasco de armazenamento de meio através de uma bomba peristáltica.

O frasco de armazenamento foi mantido sob agitação através de um agitador magnético. Na primeira etapa o frasco se manteve na câmara a 30°C. Na segunda etapa câmara do frasco de armazenamento foi mantido a 5°C para garantir que a reação ocorresse somente no biofilme. Os reatores foram mantidos em uma câmara mesofílica a 30°C. Na primeira etapa a vazão de recirculação foi mantida constante em 22 mL·min⁻¹, enquanto que na segunda etapa se variou a vazão para a obtenção de diferentes velocidades intersticiais.

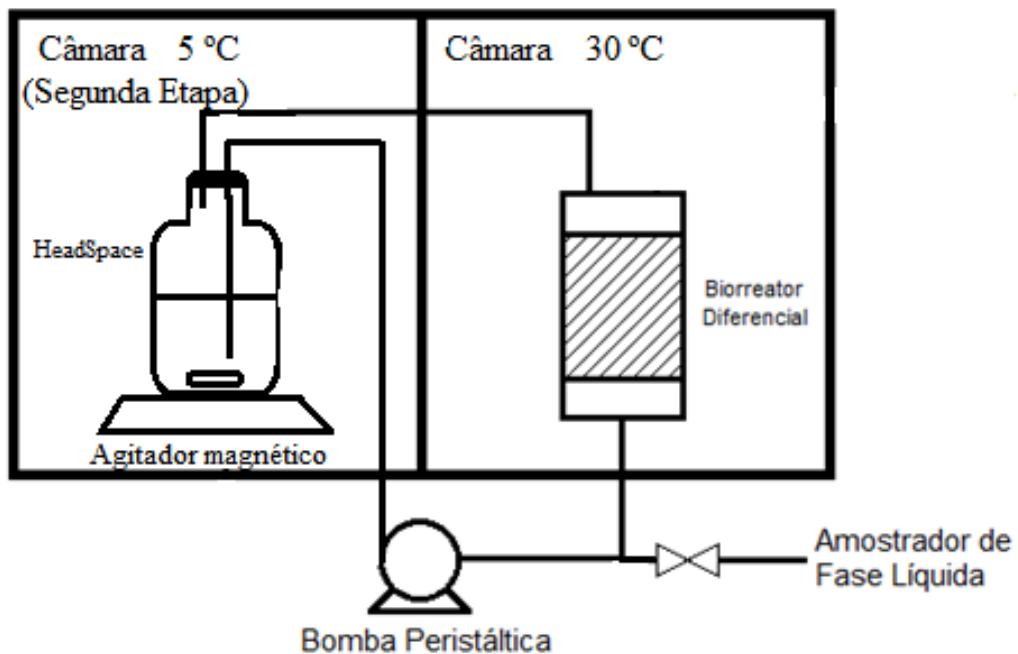


Figura 4.2- Configuração dos biorreatores diferenciais

O frasco de armazenamento constitui-se de um frasco Duran com 350 mL de Headspace e 300 mL de volume útil com licor de pentoses diluído de acordo com cada etapa. Foi adicionado ao licor de pentoses o meio de nutrientes de acordo com Maintinguier (2009) adaptado de Del Nery (1987). A Tabela 4.2 apresenta a concentrações dos componentes do meio.

Tabela 4.2 – Composição do meio de Nutrientes.

Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)
Sulfato de níquel (NiSO ₄ . 6H ₂ O)	0,50
Sulfato de ferro (II) (FeSO ₄ .7H ₂ O)	2,50
Cloreto de ferro (III) (FeCl ₃ .6H ₂ O)	0,25
Cloreto de cobalto (CoCl ₂ .6.H ₂ O)	0,04
Cloreto de cálcio (CaCl ₂ .6H ₂ O)	2,06
Dióxido de selênio (SeO ₂)	0,14
Fosfato de potássio monobásico (KH ₂ PO ₄)	5,36
Fosfato de potássio dibásico (K ₂ HPO ₄)	1,30
Fosfato de sódio dibásico (Na ₂ HPO ₄)	2,70

Fonte: Maintinguier, 2009 adaptado de Del Nery, 1987

O pH do meio foi ajustado para 6,5 e também foram adicionados 500 mg.L⁻¹ de bicarbonato de sódio para conferir uma maior capacidade tamponante ao meio.

4.5. Inóculo

O inóculo utilizado nos experimentos foi proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB) que trata efluentes da avícola Dacar S.A., sediada em Tietê, SP. Este inóculo foi selecionado com base nas características populacionais, compreendendo uma diversidade muito grande de organismos anaeróbios acidogênicos. O inóculo foi submetido a um pré-tratamento, no qual foi mascerado e então tratado com uma solução concentrada de HCl (3 M) atingindo um pH = 3,0, e mantido nessas condições, em temperatura ambiente, pelo período de 24 horas. Após este período, o pH foi novamente ajustado para 6,0 com uma solução de NaOH.

Após o pré-tratamento cada material utilizado como matriz de imobilização foi imerso no lodo durante 24 horas. Após retirado do excesso de lodo os materiais foram transferidos para os reatores.

4.6. Licor de Pentoses

O Licor de pentoses foi feito conforme procedimento estabelecido por Betancur e Pereira (2010), no qual o bagaço seco é tratado com uma solução de H₂SO₄ 1% v/v em uma relação mássica de 1:9, e então autoclavado sob a pressão de 1,1 atm a 120 °C por 20 minutos. Por prensagem e filtração, o resíduo sólido foi separado do resíduo líquido. Em seguida foi realizada a caracterização do licor de pentoses utilizado nos experimentos. Através de análises, o hidrolisado apresentou 9.000 mg carboidratos totais·L⁻¹, e 18.900 mg O₂·L⁻¹ de concentração de matéria orgânica em termos de DQO. Com base nesta caracterização, a licor de pentoses foi diluído com água destilada para que a alimentação dos reatores fossem sempre constante de aproximadamente 10.000 mg O₂·L⁻¹ e de 1.000 mg O₂·L⁻¹ em termos de DQO na primeira e segunda etapa respectivamente.

4.7. Análises Fisico-Químicas

As análises fisico-químicas foram efetuadas periodicamente. Todas as análises de amostra líquida foram filtradas em membrana 0,45 µm, exceto os sólidos voláteis totais. Os métodos utilizados nas análises de Carboidratos Totais, DQO, pH, composição do biogás, produção volumétrica do biogás, sólidos voláteis totais e concentração de ácidos orgânicos voláteis estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Métodos de análises

Parâmetro	Método	Referência
Carboidratos Totais	Espectrofotometria	(Dubois <i>et al.</i> , 1956)
Demando Química de Oxigênio (DQO)	Espectrofotometria	(Apha, 1998)
pH	Potenciométrico	(Apha, 1998)
Sólidos Voláteis Totais (SVT)	Gravimétrico	(Apha, 1998)
Composição do Biogás	Cromatografia gasosa (CG)	Item 4.8
Produção Volumétrica do Biogás	Manometria	Item 4.9
Ácidos Orgânicos Voláteis	Cromatografia líquida (HPLC)	Item 4.10

4.8. Composição do Biogás

A composição do biogás (CH₄, CO₂, N₂ e H₂) foi realizado por cromatografia gasosa (Shimadzu® GC, 2010) com uma coluna capilar Carboxen® 1010 (30 m x

0,53 mm x 0,3 μm) e um detector de condutividade térmica (TCD), usando argônio como gás de arraste e ar comprimido sintético como make-up em $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As temperaturas do injetor e do detector foram 220 e 230°C, respectivamente. A temperatura aplicada ao forno constituiu em um programa com rampa inicial de 40°C por 2 minutos seguida de elevação até 60°C a uma taxa de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e então até 95°C a $25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura de 95°C foi mantida durante 5 minutos até as extremidades de execução. O Volume Injetado do biogás foi 100 μL .

4.9. Produção Volumétrica do Biogás

O volume de biogás produzido foi obtido a partir da relação entre pressão e volume para gases ideias nas CNTP. A medida da variação da pressão do biogás produzido foi realizada por um manômetro digital. A determinação da pressão foi cumulativa, pois a pressão do headspace foi aliviada para a pressão atmosférica após cada medição para que o sistema não fosse submetido a altas pressões e se mantivessem na faixa de medição do aparelho. Desta forma o método utilizado foi o do esvaziamento pontual do biogás, por meio do cálculo volume equivalente e da produção volumétrica equivalente, respectivamente conforme a Equação 4.9 e Equação 4.10

$$V_{T\alpha} = \left(\frac{P \cdot V_H}{T} \cdot \frac{T_{CNTP}}{P_{CNTP}} \right) \cdot X_\alpha \quad \text{Equação 4.9}$$

$$\Gamma_\alpha = \sum_{i=0}^n {}^{i+1}V_{T\alpha} - {}^iV_H \cdot {}^iX_\alpha \quad \text{Equação 4.10}$$

Nas quais

α – Gás (CH₄, CO₂, N₂ ou H₂)

V_{ta} – Volume total do gás α equivalente na CNTP (L)

V_H – Volume do headspace (atm)

T – Temperatura do sistema (K)

P - Pressão absoluta do headspace (atm)

T_{CNTP} – Temperatura na CNTP (273 K)

P_{CNTP} – Pressão na CNTP (1 atm)

X_α – fração molar do gás α

Γ_α – Produção Volumétrica do gás α equivalente (L)

Os dados obtidos de produção volumétrica foram ajustados ao modelo de sigmoide dupla dose-resposta simples, apresentado na Equação 4.11.

$$H(t) = \frac{H_{\max}}{1 + 10^{(l-t) \cdot p}} \quad \text{Equação 4.11}$$

Nas quais:

$H(t)$ – Produção acumulada do gás até o instante “ t ” (mL)

H_{\max} – Produção máxima do gás (mL)

l – Tempo para atingir a velocidade máxima de produção (Horas)

t – Tempo percorrido do experimento (horas)

p – Velocidade média de produção de H_2 na fase de crescimento exponencial (mL.h^{-1})

4.10. Ácidos Orgânicos Voláteis

A composição da fase líquida foi determinada por cromatografia líquida em um cromatógrafo HPLC Shimadzu® modular com sistema de bombeamento (LC-10AD), forno (CTO-20A), controlador (SCL-10A) e um fotodetector de matriz de diodo (PDA – *Photo diode array*) ajustado para ler comprimentos de onda entre 190 e 370 nm (UV) com passo de 1 nm. Um cromatograma mostrou leituras registradas no comprimento de onda

205 nm. A fase fixa compreendeu uma coluna Bio-Rad Aminex® HPX-87H 3000 x 7,8 mm operada a temperatura constante de 55°C. O efluente foi composto por H₂SO₄ a concentração 0,005 mol.L⁻¹, e 1 mL de amostra a um taxa de fluxo de 0,5 mL.min⁻¹. O volume de efluente injetado foi de 100 µL. As amostras foram analisadas para a determinação de ácidos orgânicos voláteis. A identificação dos picos e a integração foram realizadas por meio do software Shimadzu Class-CP® versão 5.032. As concentrações foram expressas em termos de DQO (mg O₂.L⁻¹) e normalizadas pela concentração de matéria orgânica dissolvida, assumindo que somente tais ácidos compusessem toda a matéria orgânica efluente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos em cada etapa. Na primeira etapa foram obtidos dados referentes ao biogás gerado em cada um dos reatores operados em batelada com volume útil de 300 mL. A produção volumétrica de gases foi ajustada a sigmoide dupla dose-resposta simples para a obtenção da produção máxima do gás. Também foram ajustados os dados referentes ao decaimento do substrato à equação de decaimento de primeira ordem para a obtenção do parâmetro cinético de primeira ordem, $K_1^{\text{app, máx.}}$.

Na segunda etapa são apresentados, por reator, os dados obtidos e os ajustes realizados para a obtenção dos parâmetros de transferência de massa (k_S).

5.1. Primeira Etapa - Ensaios de Produção de Hidrogênio em Batelada

A Tabela 5.1 reapresenta as siglas que representam cada reator de acordo com o material suporte de biomassa e granulometria.

Tabela 5.1 – Denominação dos reatores de acordo com o material utilizado como matriz de imobilização para biomassa

Material Suporte	Espuma de Poliuretano	Espuma de Poliuretano	Carvão Ativado	Carvão Ativado	Argila Expandida	Argila Expandida
Diâmetro equivalente φ(mm)	11,3	4	15	6	10	5
Sigla do Reator	ESP-I	ESP - II	CAR – I	CAR – II	ARG – I	ARG - II

A Tabela 5.2 apresenta os principais parâmetros da condição inicial e resultados obtidos de cada reator.

Tabela 5.2 – Principais Resultados obtidos no ensaio de produção de hidrogênio.

Reator	ESP -I	ESP - II	CAR - I	CAR - II	ARG -I	ARG - II
Tempo [Horas]	117	92	120	117	120	120
Volume Útil [mL]	300	300	300	300	300	300
Sólidos Voláteis Totais [mg.L ⁻¹]	2017	1933	788	1567	628	847
Concentração de Carboidratos totais inicial [mg.L ⁻¹]	5550	5550	6257	5550	6257	6257
Concentração de Carboidratos totais final [mg.L ⁻¹]	753	838	850	1768	1942	470
Consumo de Carboidratos totais	86%	85%	86%	68%	69%	92%
DQO Inicial [mg O ₂ .L ⁻¹]	8904	8904	12500	8904	12500	12500
DQO Final [mg O ₂ .L ⁻¹]	6819	7210	7860	7030	7740	8160
Remoção de DQO	23%	19%	37%	21%	38%	35%
pH Inicial	6,60	6,60	6,58	6,60	6,58	6,58
pH Final	4,74	4,78	4,06	4,97	4,06	4,02
Volume total de H ₂ Produzido - Hmáx [mL]	26,6 ± 1,9 (6)	24,6 ± 0,8 (5)	14,1 ± 0,2 (3)*	20,3 ± 0,5 (6)	17,7 ± 0,1 (4)	11,5 (2)*
Volume Total de CO ₂ Produzido	56,7 ± 3,6 (6)	67,7 ± 4,3 (5)	75,2 (2)*	59,8 (1)	67,4 ± 6,3 (5)*	64,4 (1)*
Rendimento Molar Máximo Y _{máx} (mo H ₂ mol substrato ⁻¹)	0,192	0,188	0,168	0,371	0,166	0,056
Rendimento Molar Médio Y _{méd} (mol H ₂ . mol substrato ⁻¹)	0,109	0,120	0,057	0,112	0,089	0,021
Ácido Acético [mg.L ⁻¹]	2246,70	2220,94	1010,22	1856,16	2039,17	2111,2
Ácido Butírico [mg.L ⁻¹]	724,71	893,28	122,74	213,76	254,35	208,49
Ácido Succínico [mg.L ⁻¹]	348,19	349,85	72,84	404,87	99,21	120,15
Ácido Propiônico [mg.L ⁻¹]	70,84	81,16	139,41	53,81	185,97	89,85
Ácido Fórmico [mg.L ⁻¹]	69,49	79,54	53,97	60,84	41,00	50,75
Ácido Lático [mg.L ⁻¹]	15,86	0	1100,01	24,37	2081,24	2331,54

Os valores representam a média ± desvio padrão (nº de amostras.)

* - Dados não se ajustaram ao modelo dose-resposta

A Figura 5.1 apresenta os gráficos com a variação temporal das variáveis concentração de substrato e produção volumétrica de gases em cada um dos reatores.

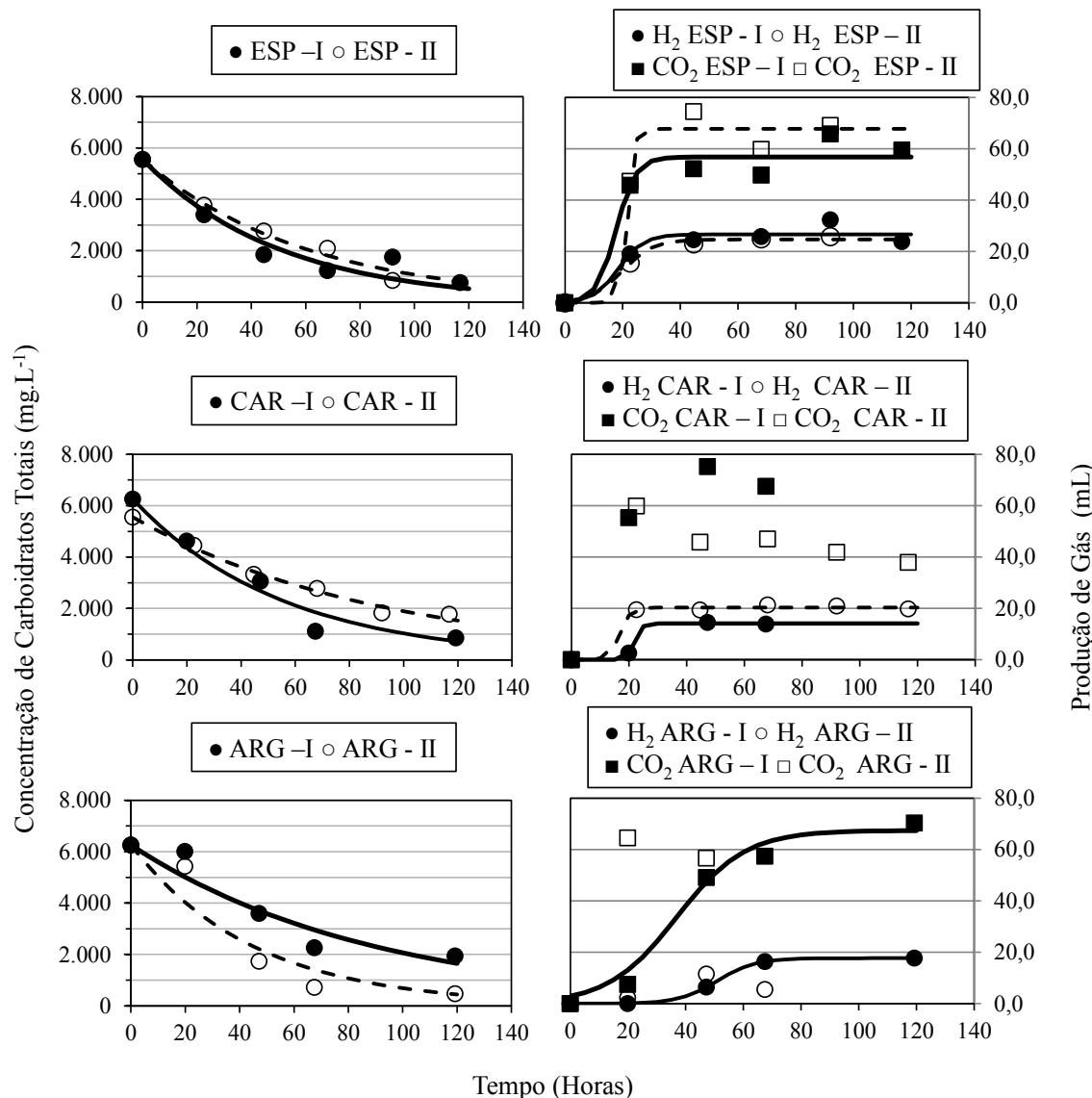


Figura 5.1 – Decaimento da concentração de Substrato e produção de gases

Os dados de consumo de substrato foram ajustados a uma curva de decaimento de primeira ordem conforme a Equação 5.1.

$$C = C_r + (C_0 - C_r) \cdot e^{-K_1^{APP} \cdot t} \quad \text{Equação 5.1}$$

Na qual

C – É a concentração de substrato no tempo t

C_0 – É a concentração inicial de substrato

C_r – É a concentração final residual de substrato

K_1^{APP} - É a constante de decaimento de primeira ordem

O parâmetro C_0 foi forçado para o valor de concentração de carboidratos totais medido inicialmente, e o C_r foi forçado a zero admitindo que todo o substrato é consumido se o ensaio prolonga-se. A Tabela 5.3 apresenta os valores das constantes de decaimento e os parâmetros da sigmoide dupla dose-resposta simples produção de H_2 .

Tabela 5.3 – Constante de decaimento de primeira ordem e parâmetros da sigmoide dupla dose-resposta simples produção de H_2

Reator	K_1^{APP} (h^{-1})	R^2	H_{max} [mL]	l [h]	p [$mL.h^{-1}$]	R^2
ESP - I	$0,020 \pm 0,002$	0,934	$26,6 \pm 2,0$	$18,6 \pm 8,4$	$0,099 \pm 0,201$	0,880
ESP - II	$0,016 \pm 0,001$	0,981	$24,6 \pm 0,819$	$19,874 \pm 1,8$	$0,082 \pm 0,045$	0,984
CAR -I	$0,018 \pm 0,000$	0,964	$14,1 \pm 0,193$	*	*	-
CAR - II	$0,011 \pm 0,002$	0,989	$20,3 \pm 0,468$	$191,28 \pm 0,2$	$7,730 \pm 20,314$	0,987
ARG -I	$0,011 \pm 0,002$	0,940	$17,7 \pm 0,114$	$50,946 \pm 0,07$	$0,246 \pm 0,003$	0,9998
ARG -II	$0,022 \pm 0,004$	0,925	-	-	-	-

* - Dependência entre as variáveis l e p

Os ajustes apresentaram valores satisfatórios de correlação estatística ($R^2 > 0,90$), apenas os ajustes da sigmoide dupla dose-resposta simples dos reatores CAR- I e ARG – II não convergiram, e a curva do reator ESP – I apresentou $R^2 < 0,90$ pois a produção de hidrogênio ocorreu durante as primeiras 20 horas, e assim os pontos amostrais não mediram os pontos de inflexão da curva. O reator ARG –II apresentou o maior K_1^{APP} , porém apesar do substrato ter sido rapidamente consumido houve pouca produção de hidrogênio. O reator ESP – I obteve maior produção volumétrica de hidrogênio e também apresentou alto K_1^{APP} em relação aos demais.

A Tabela 5.4 mostra os parâmetros da sigmoide dupla dose-resposta simples para a produção de CO_2

Tabela 5.4 – parâmetros da sigmoide dupla dose-resposta simples produção de CO₂

Reator	H _{max} [mL]	l [hora]	p [mL.h ⁻¹]	R ²
ESP - I	56,7 ± 3,6	17,7 ± 17,3	0,12 ± 0,45	0,903
ESP - II	67,7 ± 4,3	*	*	-
CAR -I	75,2	-	-	-
CAR - II	59,8	-	-	-
ARG -I	67,4 ± 63	36,9 ± 7,7	0,04 ± 0,01	0,951
ARG -II	64,4	-	-	-

* - Dependência entre as variáveis l e p

Somente os reatores ESP – I e ARG –II apresentaram boa correlação estatística, os demais reatores os parâmetros do modelo não convergiram, pois os pontos de amostras ocorram depois do tempo de máxima produção do gás (primeiras 20 horas). Nota-se que o reator ESP-I obteve a menor produção total de CO₂, em relação aos demais, indicando que as rotas metabólicas de consumo de substrato nos demais reatores levaram a produção de CO₂ sem a produção de H₂.

A partir dos dados de produção volumétrica de hidrogênio e consumo de substrato foi calculado o rendimento molar da produção de hidrogênio. A Figura 5.2 apresenta a variação temporal do rendimento molar de produção de hidrogênio nos reatores.

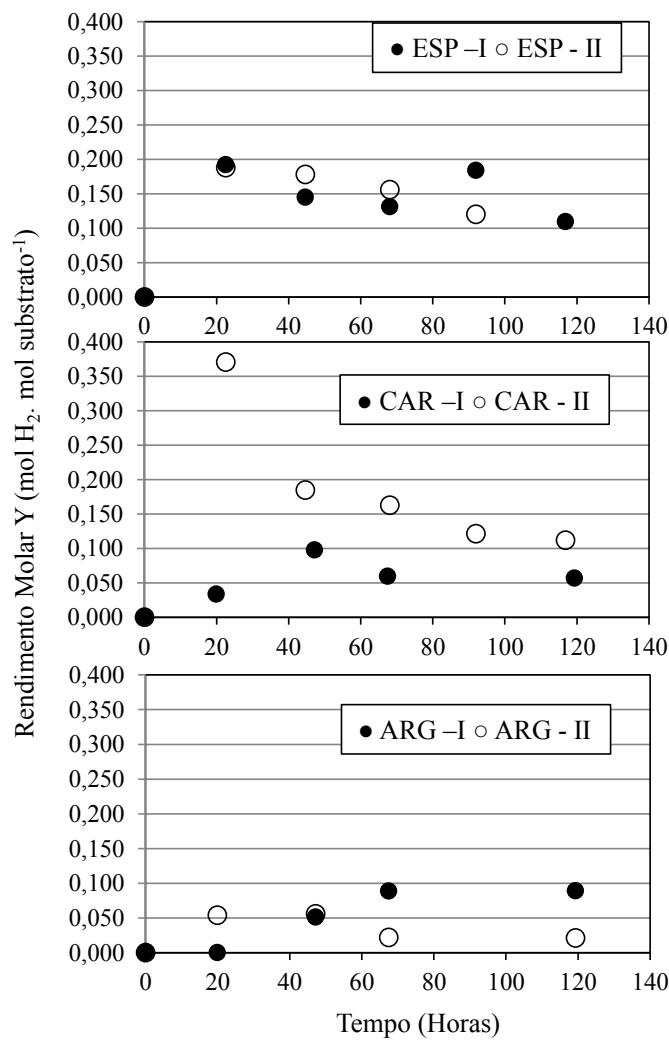


Figura 5.2- Rendimentos molares

Os reatores contendo espuma como material suporte para a biomassa apresentaram rendimentos médios similares na produção de hidrogênio 0,109 e 0,120 mol H₂. mol substrato⁻¹ para os reatores ESP-I e ESP-II, respectivamente. Destaca-se o reator CAR-I que nas primeiras 20 horas houve um pico na produção de hidrogênio obtendo o maior rendimento molar dentre os reatores (Y_{máx} = 0,371 mol H₂. mol substrato⁻¹), porém a produção do gás cessou e o rendimento caiu para próximo do que apresentaram os reatores contendo espuma. Os reatores contendo Argila Expandida apresentaram os piores rendimento e produções de hidrogênio: 0,089 e 0,021 mol H₂. mol substrato⁻¹ para os reatores ARG-I e ARG-II respectivamente.

5.2. Segunda Etapa – Obtenção dos Parâmetros transferência de massa e cinéticos

A seguir são apresentados os resultados obtidos nas cinco bateladas realizadas em cada reator. Para cada batelada a vazão da bomba peristáltica variou de 3 a 22 mL·min⁻¹ obtendo assim diferentes velocidades intersticiais do meio líquido ao biofilme. Os dados obtidos de consumo de substrato foram normalizados de maneira que todos apresentassem a mesma concentração inicial, estipulada como a média entre todas as concentrações iniciais dos reatores (Concentração inicial média = 620 ± 122 mg·L⁻¹ de Carboidratos totais).

Cada perfil de consumo de substrato foi ajustado a um decaimento de primeira ordem e obtido um K_1^{APP} pela Equação 5.1. Os coeficientes volumétricos de transferência de massa na fase líquida ($k_s a$), sendo ‘a’ área de contato na interface líquido-sólido (Equação 5.2) foram estimados para cada v_i . Foi considerado que a velocidade de transferência de massa na fase líquida é muito baixa e limitante para o processo. Dessa forma a velocidade global de reação pode ser expressa pela Equação 5.3. Na qual $k_s a$ é equivalente ao parâmetro cinético de primeira ordem aparente (K_1^{APP}).

$$a = \frac{n \cdot A_p}{V_L} \quad \text{Equação 5.2}$$

$$\frac{dC_S^{\text{bulk}}}{dt} = k_s a \cdot C_S^{\text{bulk}} \quad \text{Equação 5.3}$$

Nas quais:

C_S^{bulk} – Concentração média de substrato na fase líquida (mg Carboidratos Totais·L⁻¹);

k_s – Resistência a transferência de massa na fase líquida (cm·h⁻¹);

n – Número de biopartículas no biorreator;

A_p – Equivalente esférico da área superficial da biopartícula (cm²);

a - área de contato na interface líquido-sólido

V_L – Volume total do meio líquido no biorreator (cm³)

5.2.1. ESP – I

Neste item serão apresentados os resultados obtidos para o reator contendo espuma de poliuretano na granulometria $\phi = 11.3$ mm. A Figura 5.3 apresenta o perfil de concentração de substrato na fase líquida obtido para cada velocidade intersticial deste reator.

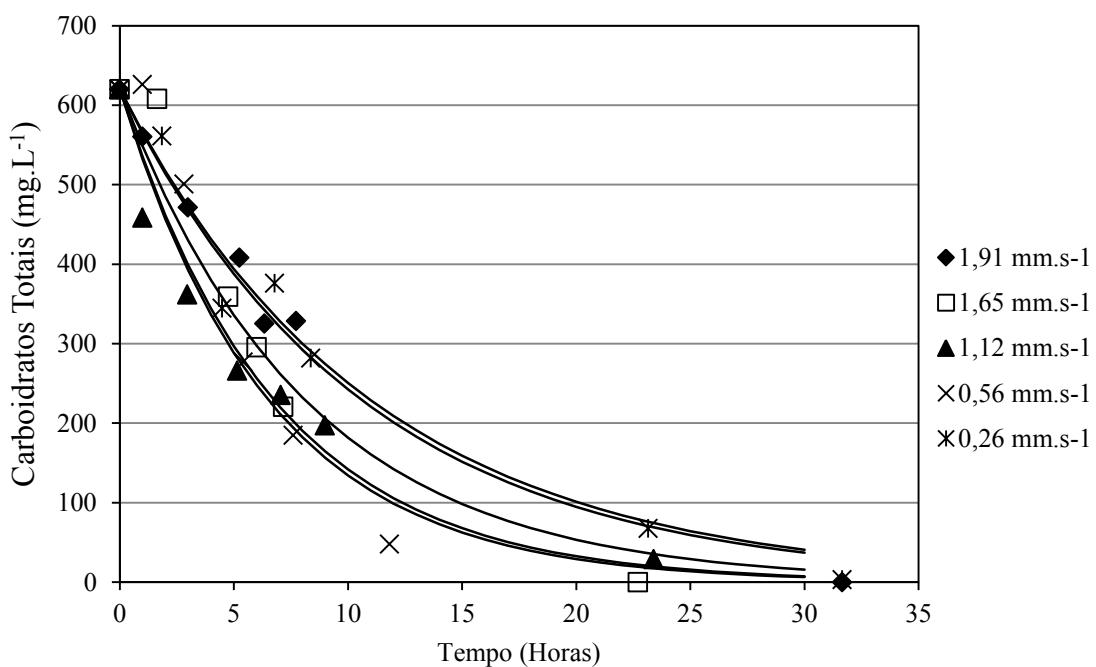


Figura 5.3 - Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida, e ajustes de decaimento de primeira ordem. (Reator de espuma de poliuretano $\phi = 11.3$ mm)

A Tabela 5.5 apresenta coeficientes volumétricos de transferência de massa na fase líquida ($k_s a$) obtidos a partir do ajuste de primeira ordem em função de v_i . Os valores do coeficiente de massa foram calculados estimando a área de contato na interface líquido-sólido pela Equação 5.4, sendo $V_L = 15$ mL, $A_p = 401$ mm² e $n = 18$. O nº de Biot foi calculado pela Equação 4.7.

Tabela 5.5 – Valores de coeficientes volumétricos de transferência de, coeficiente de transferência de massa e n° de Biot (Reator de espuma de poliuretano $\phi = 11.3$ mm)

v_i (mm.s $^{-1}$)	k_{sa} (h $^{-1}$)	R^2	$k_s \times 10^3$ (cm.hr $^{-1}$)	Bi
1,91	0,091 \pm 0,005	0,989	18,84	0,394
1,65	0,123 \pm 0,016	0,954	25,48	0,533
1,13	0,153 \pm 0,014	0,959	31,79	0,665
0,56	0,147 \pm 0,020	0,942	30,63	0,641
0,26	0,094 \pm 0,009	0,973	19,51	0,408

A Figura 5.4 mostra graficamente o comportamento do k_{sa} em função da velocidade intersticial.

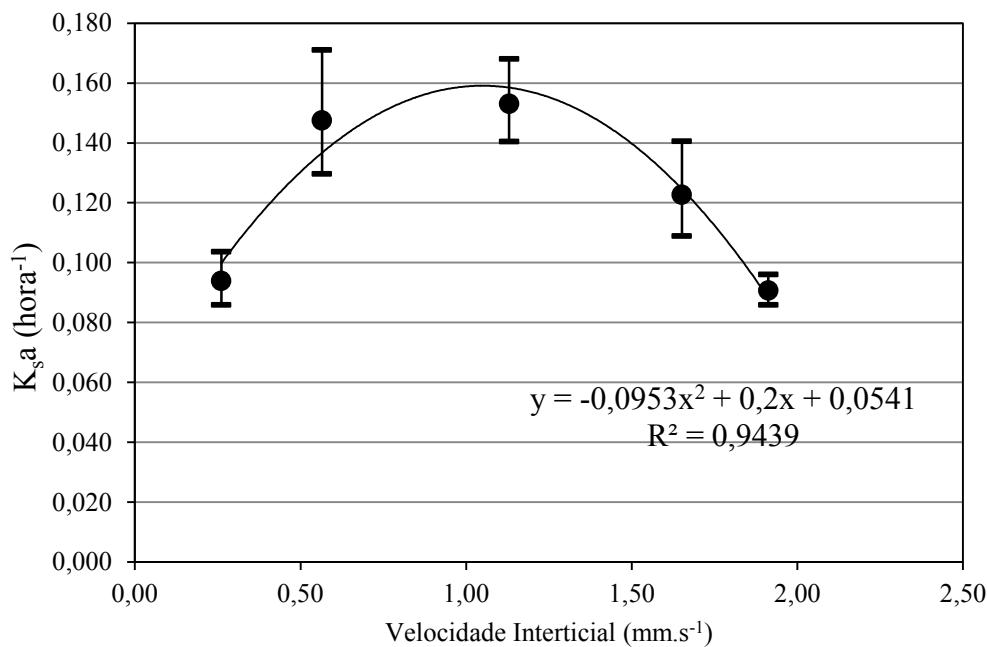


Figura 5.4 – Valores de k_{sa} obtidos experimentalmente (Reator de espuma de poliuretano $\phi = 11.3$ mm)

Verificou-se que o valor de k_{sa} se elevou até atingir um valor máximo conforme aumentou v_i . Antes de atingir o valor máximo pode se dizer que a velocidade da reação aumenta devido ao decréscimo da camada de líquido estagnada ao redor das

biopartículas. Portanto à medida que v_i aumenta diminui a resistência à transferência de massa. Porém após k_s atingir seu valor máximo ele não se mantém.

De acordo com (Bailey e Ollis, 1986), se Bi for da ordem de 100 ou maior os efeitos da resistência externa à transferência de massa não serão significativos. Os valores obtidos neste experimento foram muito baixos quando comparado com o limite proposto por esses autores. Portanto à resistência a transferência de massa na fase líquida deve ser alta no reator submetido a essas velocidades.

Portanto não se pode concluir que se obteve o ponto onde a resistência à transferência de massa é mínima. Segundo Zaiat, (1996) a velocidade de reação pode diminuir com o aumento de v_i em ocasiões em que a camada de líquido estagnada representa uma proteção para as células do biofilme, ou seja, em situações em que meio líquido contém substâncias tóxicas, inibidores ou simplesmente altas concentrações de substrato e produtos intermediários.

Apesar do licor de pentoses oriundo do bagaço de cana apresentar alguns compostos inibidores como ácido acético, furfural, hidroximetilfurfural e compostos fenólicos as concentrações utilizadas neste experimento foram baixas. Atribuiu-se a diminuição da velocidade global da reação à instabilidade do biofilme e ao arraste de biomassa nos altos valores de v_i .

O comportamento de k_{sa} foi ajustado a um polinômio de segundo grau e assim se obteve a velocidade ótima de operação do sistema $v_i = 1,05 \text{ mm.s}^{-1}$, e um $k_{sa} = 0,159 \text{ h}^{-1}$; e $k_s = 33 \cdot 10^3 \text{ cm.h}^{-1}$

5.2.2. ESP – II

Neste item serão apresentados os resultados obtidos para o reator contendo espuma de poliuretano na granulometria $\phi = 4 \text{ mm}$. A Figura 5.5 apresenta o perfil de

concentração de substrato na fase líquida obtido para cada velocidade intersticial deste reator.

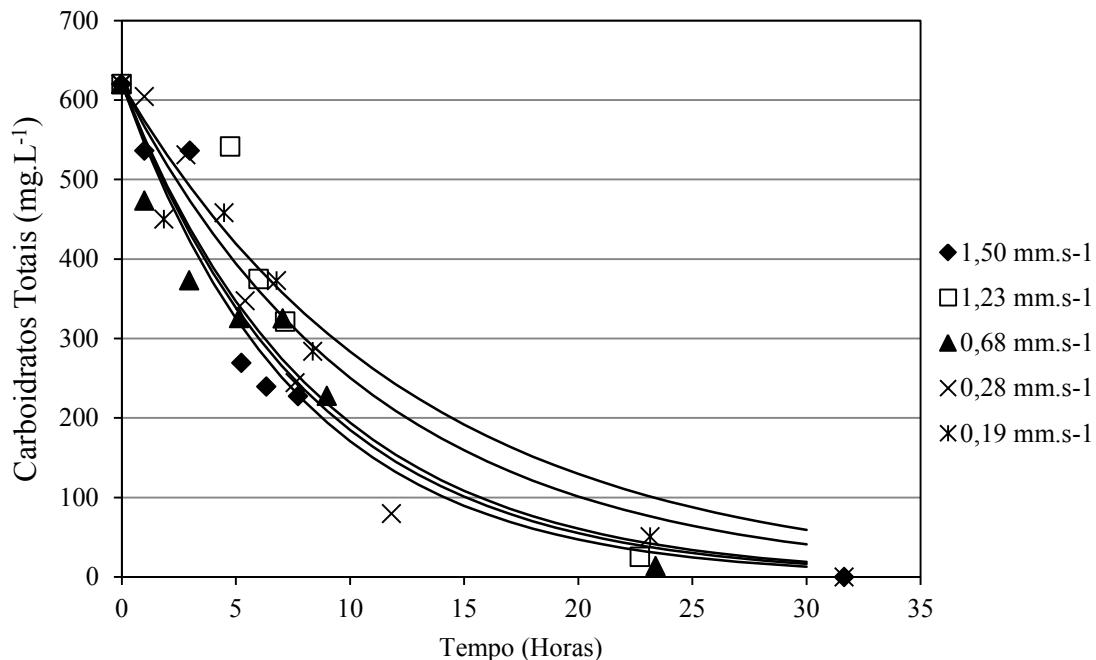


Figura 5.5 - Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida, e ajustes de decaimento de primeira ordem. (Reator de espuma de poliuretano $\phi = 4$ mm)

A Tabela 5.6 apresenta coeficientes volumétricos de transferência de massa na fase líquida (k_{sa}) obtidos a partir do ajuste de primeira ordem em função de v_i . Os valores do coeficiente de massa foram calculados estimando a área de contato na interface líquido-sólido pela Equação 5.5, sendo $V_L = 19$ mL, $A_p = 50,26$ mm 2 e $n = 101$. O n° de Biot foi calculado pela Equação 4.7.

Tabela 5.6- Valores de coeficientes volumétricos de transferência de, coeficiente de transferência de massa e nº de Biot (Reator de espuma de poliuretano $\phi = 4$ mm)

v_i (mm.s $^{-1}$)	k_{sa} (h $^{-1}$)	R^2	$k_s \times 10^3$ (cm.h $^{-1}$)	Bi
1,50	0,129 \pm 0,016	0,944	48,26	0,358
1,23	0,078 \pm 0,016	0,898	29,29	0,217
0,68	0,121 \pm 0,014	0,935	45,30	0,336
0,29	0,116 \pm 0,016	0,931	43,50	0,322
0,20	0,091 \pm 0,010	0,964	33,91	0,251

A Figura 5.6 mostra graficamente o comportamento do k_{sa} em função da velocidade intersticial.

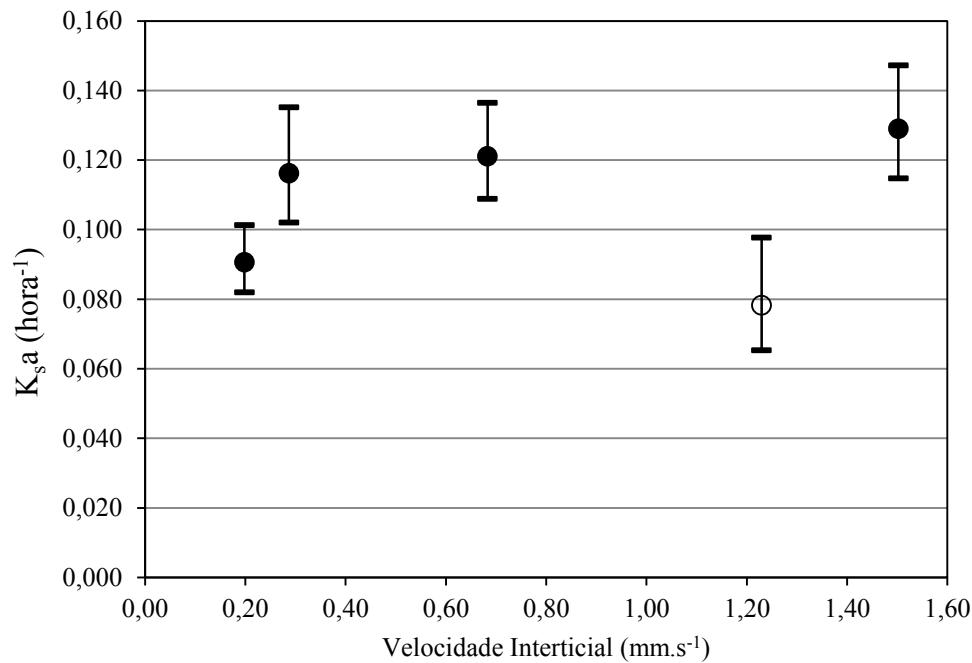


Figura 5.6 - Valores de k_{sa} obtidos experimentalmente (Reator de espuma de poliuretano $\phi = 4$ mm)

As mesmas observações feitas para o reator ESP-I no item 5.2.1 podem ser observadas para esse reator. Porém ao desconsiderar o k_{sa} obtido para $v_i = 1,23$ mm.s $^{-1}$, em que $R^2 < 0,9$, nota-se que para esse reator, apesar os valores dos coeficientes de transferência de massa tendem a aumentar, conforme o incremento de v_i , indicando que

que o biofilme permanece aderido ao material suporte quando submetidos a essas velocidades.

5.2.3. CAR – I

Neste item serão apresentados os resultados obtidos para o reator contendo carvão ativado na granulometria $\phi = 15$ mm. A Figura 5.7 apresenta o perfil de concentração de substrato na fase líquida obtido para cada velocidade intersticial deste reator.

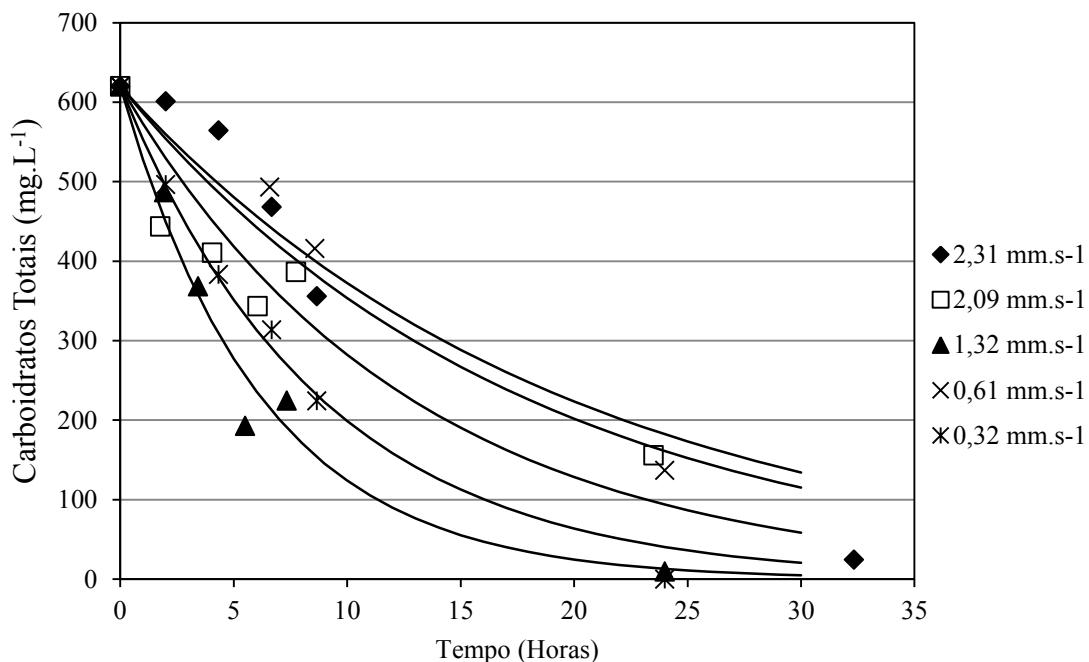


Figura 5.7 - Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida, e ajustes de decaimento de primeira ordem. (Reator de carvão ativado $\phi = 15$ mm)

A Tabela 5.7 apresenta coeficientes volumétricos de transferência de massa na fase líquida (k_{sa}) obtidos a partir do ajuste de primeira ordem em função de v_i . Os valores do coeficiente de massa foram calculados estimando a área de contato na interface líquido-sólido pela Equação 5.6, sendo $V_L = 12$ mL, $A_p = 706,8$ mm² e $n = 10$. O n^o de Biot foi calculado pela Equação 4.7.

Tabela 5.7- Valores de coeficientes volumétricos de transferência de, coeficiente de transferência de massa e nº de Biot (Reator de carvão ativado $\phi = 15$ mm)

v_i (mm.s $^{-1}$)	k_{sa} (h $^{-1}$)	R^2	$k_s \times 10^3$ (cm.h $^{-1}$)	Bi
2,32	0,056 \pm 0,010	0,935	9,53	0,265
2,10	0,079 \pm 0,013	0,837	13,37	0,371
1,32	0,161 \pm 0,014	0,974	27,34	0,759
0,62	0,051 \pm 0,006	0,961	8,66	0,240
0,32	0,114 \pm 0,006	0,990	19,31	0,536

A Figura 5.8Figura 5.6 mostra graficamente o comportamento do k_{sa} em função da velocidade intersticial.

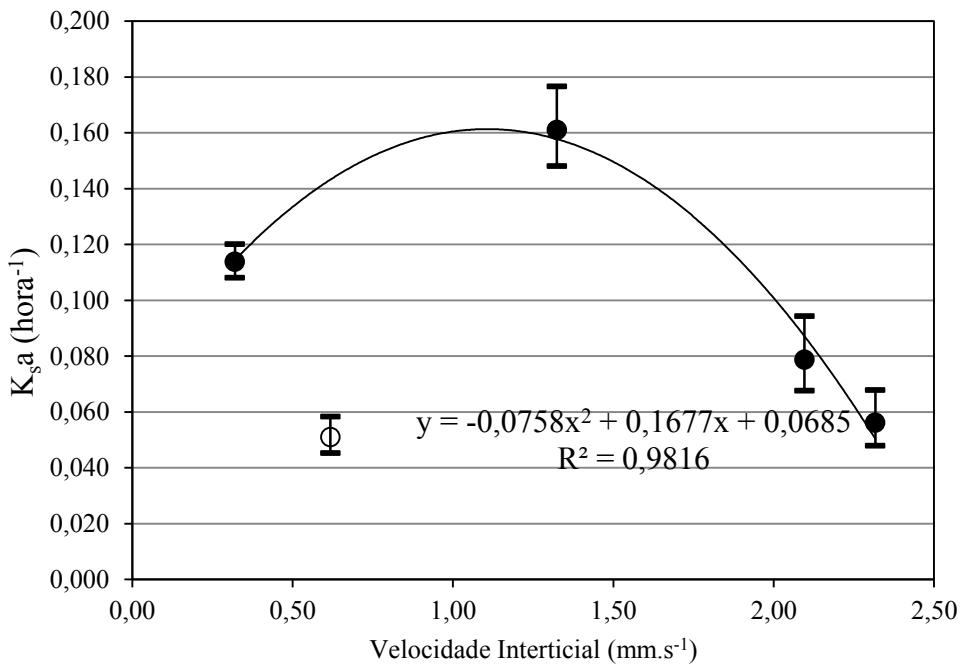


Figura 5.8– Valores de k_{sa} obtidos experimentalmente (Reator de carvão ativado $\phi = 15$ mm)

As mesmas observações feitas para o reator ESP-I no item 5.2.1 podem ser observadas para esse reator quando desconsideramos o k_{sa} obtido para $v_i = 0,62$ mm.s $^{-1}$, que aparenta estar fora da linha de tendência dos resultados obtidos nas outras bateladas. Desta forma os dados foram ajustados a um polinômio de segundo grau. Pode-se observar

a velocidade ótima de operação deste reator em $v_i = 1,11 \text{ mm.s}^{-1}$ para $k_s a = 0,161 \text{ h}^{-1}$; e $k_s = 27 \cdot 10^3 \text{ cm.h}^{-1}$

5.2.4. CAR – II

Neste item serão apresentados os resultados obtidos para o reator contendo carvão ativado na granulometria $\phi = 6 \text{ mm}$. A Figura 5.9 apresenta o perfil de concentração de substrato na fase líquida obtido para cada velocidade intersticial deste reator.

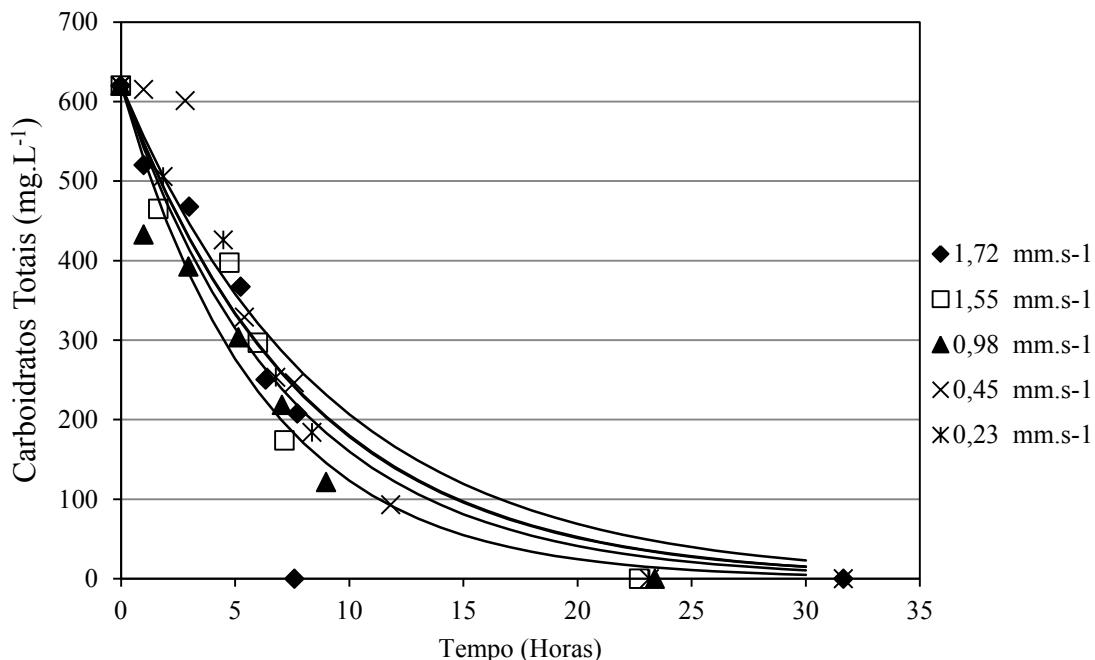


Figura 5.9 - Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida, e ajustes de decaimento de primeira ordem. (Reator de carvão ativado $\phi = 6 \text{ mm}$)

A Tabela 5.8 apresenta coeficientes volumétricos de transferência de massa na fase líquida ($k_s a$) obtidos a partir do ajuste de primeira ordem em função de v_i . Os valores do coeficiente de massa foram calculados estimando a área de contato na interface líquido-sólido pela Equação 5.7, sendo $V_L = 16 \text{ mL}$, $A_p = 113,09 \text{ mm}^2$ e $n = 24$. O n^o de Biot foi calculado pela Equação 4.7.

Tabela 5.8 Valores de coeficientes volumétricos de transferência de, coeficiente de transferência de massa e nº de Biot (Reator de carvão ativado $\phi = 6$ mm)

v_i (mm.s ⁻¹)	k_{sa} (h ⁻¹)	R^2	$k_s \times 10^3$ (cm.h ⁻¹)	Bi
1,72	0,125 \pm 0,010	0,976	73,42	0,816
1,56	0,136 \pm 0,016	0,954	79,92	0,888
0,98	0,162 \pm 0,016	0,956	95,23	1,058
0,46	0,110 \pm 0,022	0,877	64,76	0,720
0,24	0,124 \pm 0,011	0,977	72,95	0,811

A Figura 5.10 mostra graficamente o comportamento do k_{sa} em função da velocidade intersticial.

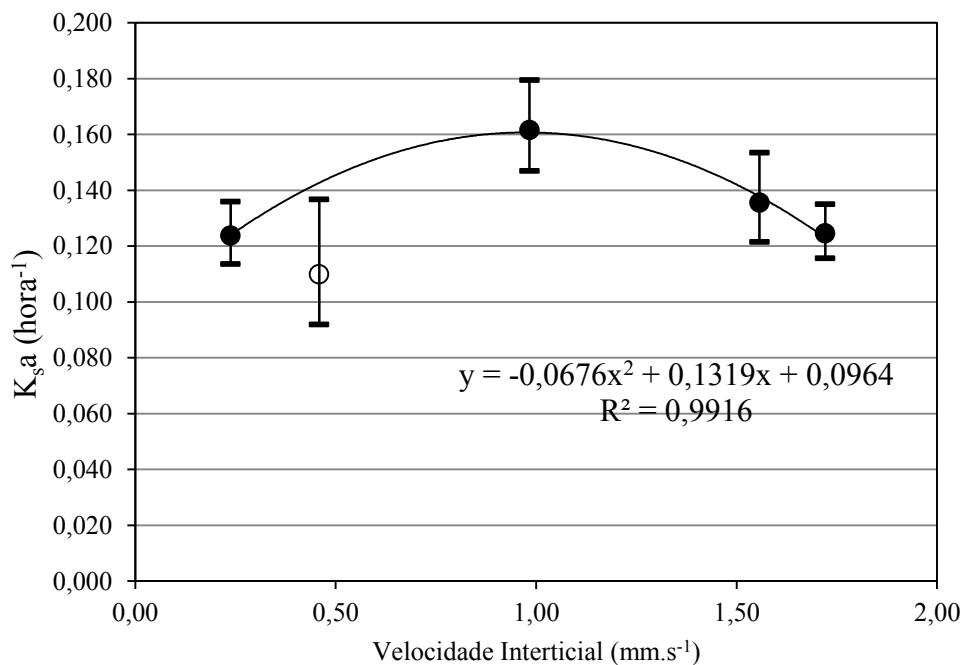


Figura 5.10 – Valores de k_{sa} obtidos experimentalmente (Reator de carvão ativado $\phi = 6$ mm)

As mesmas observações feitas para o reator ESP-I no item 5.2.1 podem ser observadas para esse reator quando desconsiderarmos o k_{sa} obtido para $v_i = 0,46$ mm.s⁻¹ que obteve um $R^2 < 0,9$. Desta forma os dados foram ajustados a um polinômio de segundo

grau. Pode-se observar a velocidade ótima de operação deste reator em $v_i = 0,97 \text{ mm.s}^{-1}$ para $k_{sa} = 0,161 \text{ h}^{-1}$; e $k_s = 95 \cdot 10^3 \text{ cm.h}^{-1}$

5.2.5. ARG – I

Neste item serão apresentados os resultados obtidos para o reator contendo espuma de poliuretano na granulometria $\phi = 4 \text{ mm}$. A Figura 5.11 apresenta o perfil de concentração de substrato na fase líquida obtido para cada velocidade intersticial deste reator.

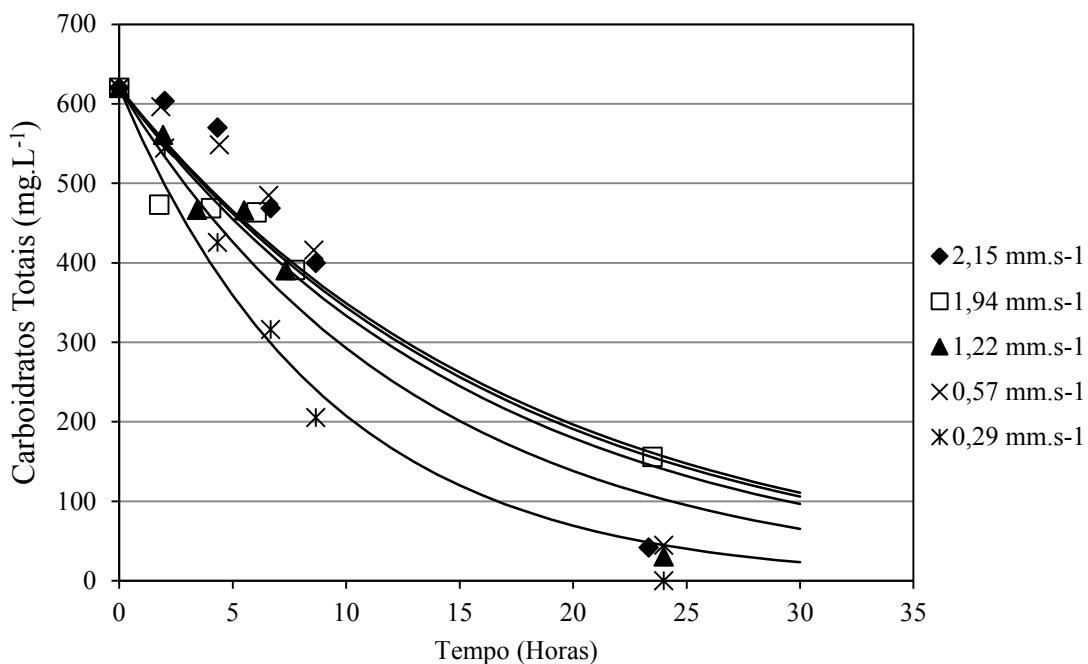


Figura 5.11- Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida, e ajustes de decaimento de primeira ordem. (Reator de argila expandida $\phi = 10 \text{ mm}$)

A Tabela 5.9 apresenta coeficientes volumétricos de transferência de massa na fase líquida (k_{sa}) obtidos a partir do ajuste de primeira ordem em função de v_i . Os valores do coeficiente de massa foram calculados estimando a área de contato na interface líquido-sólido pela Equação 5.8, sendo $V_L = 13 \text{ mL}$, $A_p = 314,5 \text{ mm}^2$ e $n = 28$. O n^o de Biot foi calculado pela Equação 4.7.

Tabela 5.9 - Valores de coeficientes volumétricos de transferência de, coeficiente de transferência de massa e nº de Biot (Reator de argila expandida $\phi = 10$ mm)

v_i (mm.s ⁻¹)	k_{sa} (h ⁻¹)	R^2	$k_s \times 10^3$ (cm.h ⁻¹)	Bi
2,15	0,059 \pm 0,012	0,892	8,71	0,161
1,95	0,062 \pm 0,008	0,919	9,16	0,170
1,23	0,075 \pm 0,009	0,956	11,09	0,205
0,57	0,057 \pm 0,011	0,904	8,49	0,157
0,30	0,109 \pm 0,010	0,975	16,18	0,300

A Figura 5.12 mostra graficamente o comportamento do k_{sa} em função da velocidade intersticial.

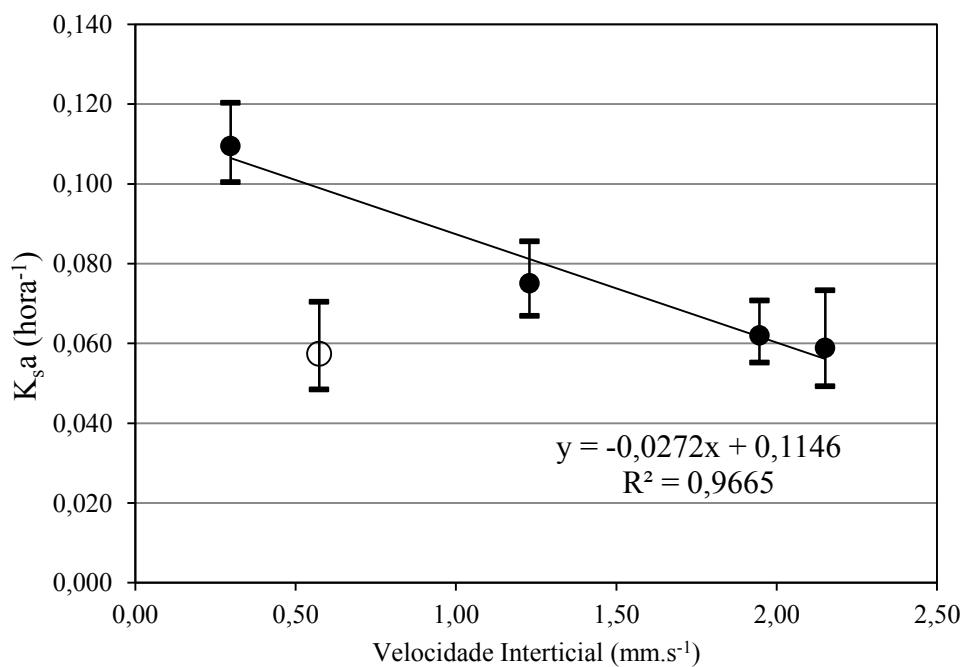


Figura 5.12 – Valores de k_{sa} obtidos experimentalmente (Reator de argila expandida $\phi = 10$ mm)

As mesmas observações feitas para o reator ESP-I no item 5.2.1 podem ser observadas para esse reator. Os valores de k_{sa} apresentaram uma tendência a diminuir com o aumento de v_i indicando que para este material suporte nas velocidades intersticiais

a que foi submetido o reator o biofilme não se mantém. Portanto a velocidade ótima de operação deste reator está abaixo de $0,3 \text{ mm.s}^{-1}$. Foi ajustada uma linha de tendência linear aos dados obtidos desconsiderando $v_i = 0,057 \text{ mm.s}^{-1}$.

5.2.6. ARG – II

Neste item serão apresentados os resultados obtidos para o reator contendo espuma de poliuretano na granulometria $\phi = 4 \text{ mm}$. A Figura 5.13 apresenta o perfil de concentração de substrato na fase líquida obtido para cada velocidade intersticial deste reator.

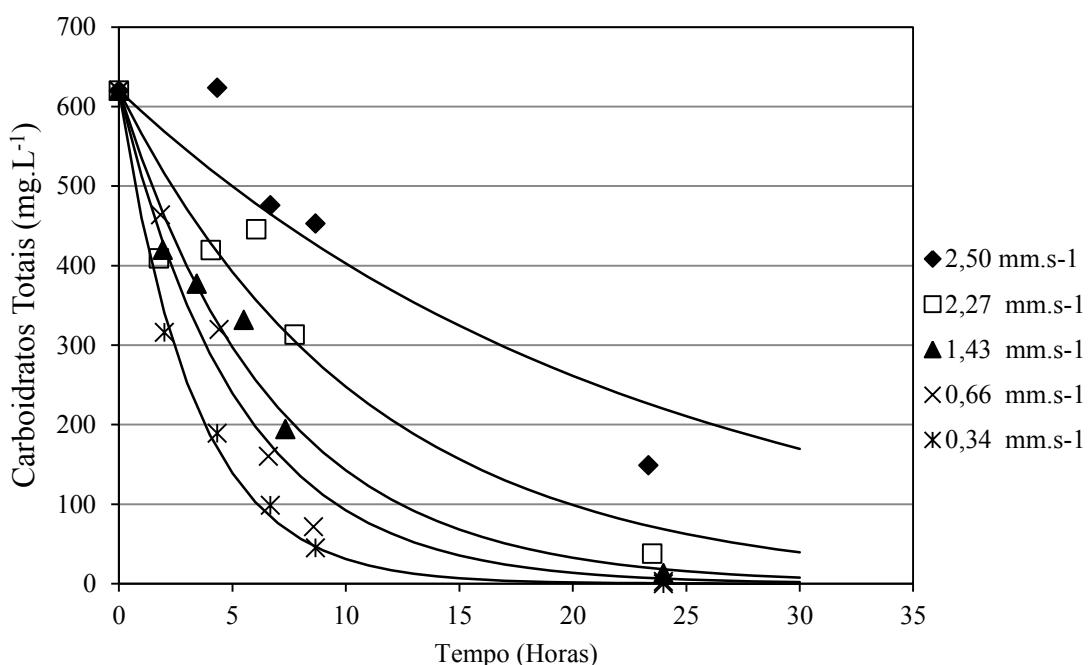


Figura 5.13 -- Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida, e ajustes de decaimento de primeira ordem. (Reator de argila Expandida $\phi = 5 \text{ mm}$)

A Tabela 5.10 apresenta coeficientes volumétricos de transferência de massa na fase líquida ($k_{s,a}$) obtidos a partir do ajuste de primeira ordem em função de v_i . Os valores do coeficiente de massa foram calculados estimando a área de contato na interface líquido-sólido pela Equação 5.9, sendo $V_L = 19 \text{ mL}$, $A_p = 50,26 \text{ mm}^2$ e $n = 101$. O n^o de Biot foi calculado pela Equação 4.7.

Tabela 5.10 - Valores de coeficientes volumétricos de transferência de, coeficiente de transferência de massa e nº de Biot (Reator de argila expandida $\phi = 5$ mm)

v_i (mm.s ⁻¹)	k_{sa} (h ⁻¹)	R^2	$k_s \times 10^3$ (cm.h ⁻¹)	Bi
2,51	0,043 \pm 0,009	0,864	8,06	0,075
2,27	0,092 \pm 0,017	0,869	17,14	0,159
1,43	0,147 \pm 0,013	0,972	27,47	0,254
0,67	0,190 \pm 0,016	0,979	35,57	0,329
0,35	0,299 \pm 0,013	0,995	55,91	0,518

A Figura 5.14 mostra graficamente o comportamento do k_{sa} em função da velocidade intersticial.

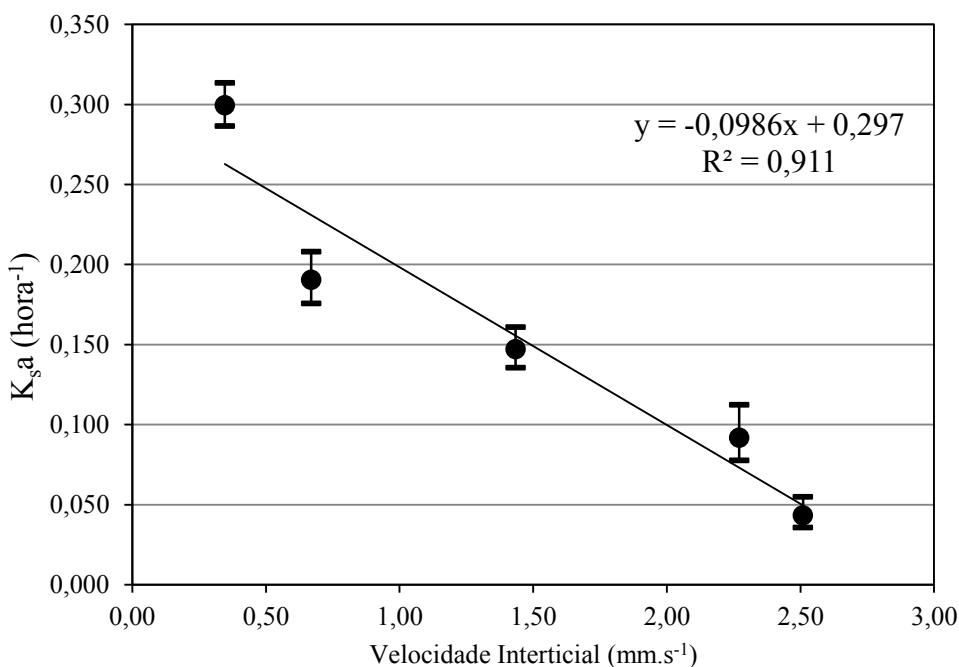


Figura 5.14- – Valores de k_{sa} obtidos experimentalmente (Reator de argila expandida $\phi = 5$ mm)

As mesmas observações feitas para o reator ESP-I no item 5.2.1 podem ser observadas para esse reator. Os valores de k_{sa} apresentaram uma tendência a diminuir com o aumento de v_i indicando que para este material suporte nas velocidades intersticiais

a que foi submetido o reator o biofilme não se mantém. Portanto a velocidade ótima de operação deste reator está abaixo de $0,35 \text{ mm.s}^{-1}$.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Tabela 6.1 resume os principais resultados obtidos nos experimentos.

Tabela 6.1 – Resumo dos principais resultados obtidos.

	ESP - I	ESP - II	CAR - I	CAR - II	ARG - I	ARG - II
Diâmetro equivalente ϕ (mm)	11,3	4	15	6	10	5
Porosidade do Leito (ϵ)	0,33	0,42	0,26	0,35	0,28	0,24
Equivalente esférico da área superficial da biopartícula A_p (mm ²);	401,15	50,27	706,86	113,10	314,16	78,54
SVT (mg.L ⁻¹)	2017	1933	788	1567	628	847
Volume total de H ₂ Produzido	26,6	24,6	14,1	20,3	17,7	11,5
Rendimento Molar Máximo $Y_{\text{máx}}$ (mol H ₂ . mol substrato ⁻¹)	0,192	0,188	0,168	0,371	0,166	0,056
Rendimento Molar Médio $Y_{\text{méd}}$ (mol H ₂ . mol substrato ⁻¹)	0,109	0,12	0,057	0,112	0,089	0,021
K_l^{APP} (h ⁻¹)	0,02	0,016	0,018	0,011	0,011	0,022
K_l^{APP} específico x 10 ⁶ (h ⁻¹ .mg SVT ⁻¹)	3,0	2,5	6,9	2,1	5,3	7,8
v_i Ótima	1,05	1,4	1,11	0,97	0,3	0,35
k_{sa} (h ⁻¹)	0,159	0,129	0,161	0,161	0,109	0,299
k_s x 10 ³ (cm.h ⁻¹)	33	48	27	95	9	56

Não foi possível determinar os coeficientes cinéticos de Monod Equação 4.4, pois o coeficiente de meia velocidade (K_m) deve ser muito alto em relação à concentração de substrato utilizado nos experimentos. Desta maneira a reação seguiu o modelo de cinética de primeira ordem, e apenas os K_l^{APP} foram determinados. Os parâmetros de transferência de massa também não puderam ser extrapolados para a condição de resistência mínima, pois os valores de k_{sa} diminuíram quando submetidos às velocidades intersticiais mais altas. Sendo assim a Figura 6.1 mostra o gráfico de barras para as velocidades ótimas observadas.

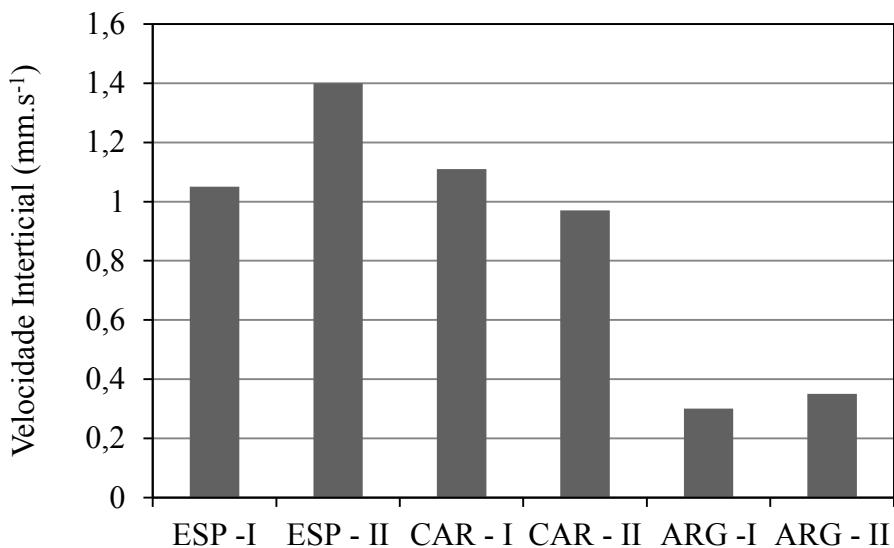


Figura 6.1 – Velocidades Intersticiais do meio líquido para o maior k_{sa} observado em cada reator

Foi observado nos reatores contendo argila expandida que qualquer acréscimo na velocidade intersticial representava um prejuízo para a velocidade global da reação. A isso se atribui que a argila expandida possui pouca capacidade de reter o biofilme quando este é submetido a altas velocidades do meio líquido. O reator contendo espuma de poliuretano na granulometria de $\phi = 4$ mm apresentou a maior capacidade de suportar altas velocidades intersticiais.

Quanto à produção de hidrogênio os reatores contendo espuma de poliuretano apresentaram maiores volumes de hidrogênio produzido. Outra evidencia que pode ser observado, é a relação do rendimento molar de hidrogênio com a porosidade do leito dos reatores (Figura 6.2)

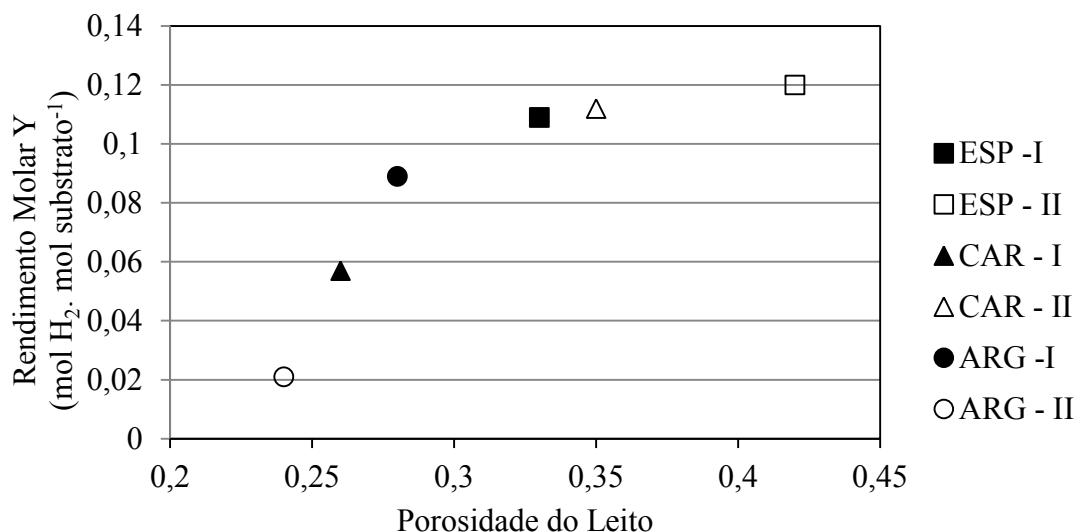


Figura 6.2 – Relação do rendimento molar médio obtido com a porosidade dos reatores

Observou-se que, quanto maior a porosidade do leito, melhor foi o rendimento da produção de hidrogênio. Este fenômeno pode ser explicado pela maior facilidade do gás hidrogênio se desprender do reator quando este possui mais vazios em seu interior. Desta maneira é favorecida sua produção já que diminui a concentração do gás no meio líquido desfavorecendo seu consumo.

7. CONCLUSÕES

Dentre os materiais estudados como matriz de imobilização para biomassa a espuma de poliuretano apresentou melhores resultados quanto a produção total de hidrogênio (26,6 e 24,6 mL para $\phi = 11,4$ e 4 mm respectivamente).

Quanto ao rendimento molar de hidrogênio o reator de espuma de poliuretano ($\phi = 4\text{mm}$) apresentou o mais alto valor ($0,12 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol substrato}^{-1}$). Além disso, verificou-se existir uma correlação positiva entre o rendimento molar na produção do H_2 e a porosidade do leito reator.

Os ensaios em bateladas variando-se a velocidade intersticial mostraram que a resistência à transferência de massa diminui até uma velocidade ótima de operação. Quando velocidades maiores que a ótima é alcançada há a diminuição da velocidade global da reação devido ao arraste das células presentes no biofilme. O reator contendo espuma de poliuretano $\phi = 4\text{mm}$ também apresentou maior capacidade de manutenção do biofilme alcançando a velocidade intersticial ótima de reação em $1,4 \text{ mm.s}^{-1}$.

Os reatores contendo argila expandida apresentaram os piores desempenhos quando a produção volumétrica de hidrogênio, rendimento molar e manutenção do biofilme.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** Washington, DC, USA: American Public Health Association (APHA)/ American Water Works Association / Water Environment Federation 1998.
- BAILEY, J.; BAILEY, J.; OLLIS, D. F. **Biochemical Engineering Fundamentals.** McGraw-Hill Science/Engineering/Math; 2 Sub edition, 1986.
- BARROS, A. R. et al. Biohydrogen production in anaerobic fluidized bed reactors: Effect of support material and hydraulic retention time. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 8, p. 3379-3388, Apr 2010. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000277463600024>.
- _____. Performance evaluation and phylogenetic characterization of anaerobic fluidized bed reactors using ground tire and pet as support materials for biohydrogen production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 4, p. 3840-3847, Feb 2011. ISSN 0960-8524.
- BETANCUR, G. J. V.; PEREIRA, N., JR. Sugar cane bagasse as feedstock for second generation ethanol production. Part II: Hemicellulose hydrolysate fermentability. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 13, n. 5, Sep 15 2010.
- CHANG, J. S.; LEE, K. S.; LIN, P. J. Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 11-12, p. 1167-

1174, Nov-Dec 2002. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000178788000007 >.

CHERNICHARO, C. A. L. Reatores Anaeróbios – Princípio do tratamento biológico de águas residuária. 2^a. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG., 1997.

DAS, D.; VEZIROGLU, T. N. Advances in biological hydrogen production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 21, p. 6046-6057, 2008.

DEL NERY, V. Utilização de lodo anaeróbio imobilizado em gel no estudo da partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo. 1987. (Dissertação (mestrado)). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, São Carlos.

DUBOIS, M. et al. COLORIMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF SUGARS AND RELATED SUBSTANCES. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956 1956.

FANGKUM, A.; REUNGSANG, A. Biohydrogen production from sugarcane bagasse hydrolysate by elephant dung: Effects of initial pH and substrate concentration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 14, p. 8687-8696, 2011.

FERNANDES, B. S. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo.** 2008. (Tese de Doutorado). **Departamento de Hidráulica e Saneamento,** Universidade de São Paulo, EESC - Escola de Engenharia de São Carlos.

FORESTI, E. et al. Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: (Ed.). **Tratamento de esgotos sanitários e disposição controlada no solo.** Rio de Janeiro: PROSAB, 1999. cap. Cap 2, p.29-52.

GODOI, L. A. G. **Produção de Hidrogênio a partir de sacarose em reator anaeróbio de leito fixo ordenado tendo espuma de poliuretano como material suporte.** 2010. (Trabalho de Graduação). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, EESC - Escola de Engenharia de São Carlos.

HALLENBECK, P. C.; GHOSH, D. Advances in fermentative biohydrogen production: the way forward? **Trends in Biotechnology**, v. 27, n. 5, p. 287-297, 2009.

HAWKES, F. R. et al. Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 2, p. 172-184, 2007.

KAPDAN, I. K.; KARGI, F. Bio-hydrogen production from waste materials. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, n. 5, p. 569-582, 2006.

KUMAR, P. et al. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 3713-3729, Apr 2009.

LEE, K. S. et al. H-2 production with anaerobic sludge using activated-carbon supported packed-bed bioreactors. **Biotechnology Letters**, v. 25, n. 2, p. 133-138, Jan 2003. ISSN 0141-5492. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000180344400008>.

LEITE, J. A. C. et al. Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 2, p. 579-586, Jan 2008. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000253791300011>.

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, n. 15, p. 2200-2210, Dec 2006. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000243291800007>.

MAINTINGUER, S. I. **Obtenção e caracterização filogenética de consórcio bacteriano utilizado em reator anaeróbio em batelada aplicado a produção de hidrogênio**. 2009. (Tese de Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo

MARTIN, C. et al. Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilising *Saccharomyces cerevisiae*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 31, n. 3, p. 274-282, Aug 2 2002.

MAZIERO, P. et al. Structural features of lignin obtained at different alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 61-69, Jan 2012.

ORTEGA, F. S. et al. **Use of ceramic foams produced via gelcasting in bioreactor for anaerobic treatment of wastewater**. Cerâmica: Associação Brasileira de Cerâmica. 47: 199-203 p. 2001.

PATTRAA, S. et al. Bio-hydrogen production from the fermentation of sugarcane bagasse hydrolysate by *Clostridium butyricum*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 19, p. 5256-5265, Oct 2008.

RYU, D. D. Y.; KIM, H. S.; TAGUCHI, H. INTRINSIC FERMENTATION KINETIC-PARAMETERS OF IMMOBILIZED YEAST-CELLS. **Hakkokogaku Kaishi-Journal of the Society of Fermentation Technology**, v. 62, n. 3, p. 255-261, 1984 1984. ISSN 0385-6151. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1984SX87800005>.

SILVA, A. J. et al. Evaluation of support materials for the immobilization of sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea. **Anaerobe**, v. 12, n. 2, p. 93-98,

Apr 2006. ISSN 1075-9964. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000236244200008>.

SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. In: (Ed.), 1996. cap. 3, p.25.

SUZUKI, Y. On hydrogen as fuel gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 7, n. 3, p. 227-230, 1982.

VARGAS BETANCUR, G. J.; PEREIRA, N., JR. Sugar cane bagasse as feedstock for second generation ethanol production. Part I: Diluted acid pretreatment optimization. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 13, n. 3, May 15 2010.

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, n. 7, p. 1165-1171, Jul 2007. ISSN 1359-5113. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000248470800019>.

ZAIAT, M. **Desenvolvimento de reator anaeróbico horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias**. 1996. 157 (Tese de Doutorado). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP.

ZAIAT, M.; PASSIG, F. H.; FORESTI, E. A mathematical model and criteria for designing horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactors for wastewater

treatment. **Bioresource Technology**, v. 71, n. 3, p. 235-243, Feb 2000. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000083703000005>.

ZAIAT, M.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E. Liquid-phase mass transfer in fixed-bed of polyurethane foam matrices containing immobilized anaerobic sludge. **Biotechnology Techniques**, v. 10, n. 2, p. 121-126, Feb 1996. ISSN 0951-208X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1996TU73800011>.

_____. Intrinsic kinetic parameters of substrate utilization by immobilized anaerobic sludge. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 53, n. 2, p. 220-225, Jan 20 1997. ISSN 0006-3592. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1997WB07200013>.

ZHANG, Z.-P. et al. Biohydrogen production in a granular activated carbon anaerobic fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 2, p. 185-191, Feb 2007.