

PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO PELO TRATAMENTO DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL SORO EM AnSBBR OPERADO EM CONDIÇÃO TERMOFÍLICA

Isabela Mehi Gaspari Augusto ¹; Giovanna Lovato ²; Roberta Albanez ²;
José Alberto Domingues Rodrigues ²; Suzana Maria Ratusznei ²

¹ Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor(a) da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *A estratégia de partida de reatores biológicos é de fundamental relevância para determinação do patamar de estabilidade operacional. Para verificar a influência da estratégia de partida na produtividade de hidrogênio, efetuou-se a fermentação de soro lácteo sob condição termofílica (55°C) em reator anaeróbio operado em bateladas alimentadas sequenciais com biomassa imobilizada (AnSBBR) e recirculação da fase líquida. Na primeira estratégia, o inóculo passou por tratamento térmico (HST – Heat Shock Treatment) e o AnSBBR foi operado a 55°C com 7000 mgDQO.L⁻¹. Na segunda estratégia, o inóculo não passou por tratamento térmico e o AnSBBR foi operado com aumento gradual (5°C) da temperatura (30°C a 55°C) em três condições de concentração de substrato: 5000; 9000 e 12375 mgDQO.L⁻¹. Na terceira estratégia, as condições de operação foram as mesmas da segunda estratégia, porém houve um aumento gradual da concentração de substrato (1000 mgDQO.L⁻¹). O sistema apresentou melhor desempenho para a terceira estratégia, na qual a adaptação da biomassa ocorreu sem tratamento térmico, com rampa de aquecimento e aumento gradual de concentração de substrato. Obteve-se uma máxima produção de 1211±106 mLH₂.ciclo⁻¹, produtividade de 143 molH₂.m³.d⁻¹ e rendimento por carga aplicada de 4,3 molH₂.kgDQO⁻¹. Ademais, o reator demonstrou-se robusto, não necessitando de lavagem entre condições de mesmo conjunto de ensaios.*

Introdução

O tratamento anaeróbio de efluentes agroindustriais vem apresentando grande notoriedade, devido a vantagens em relação a outros processos de tratamento de águas residuárias. Ao comparar um processo anaeróbio com um aeróbio evidenciam-se a tolerância a elevadas cargas orgânicas, a baixa produção de sólidos, o baixo consumo de energia e baixos custos de implantação (Chernicharo, 2007).

Dentre os resíduos agroindustriais usualmente tratados por processos fermentativos, o soro de leite se destaca por sua elevada carga orgânica (70.000 mgDQO.L⁻¹), grande volume gerado e biodegradabilidade (99%) (Malaspina et.al., 1996). Por possuir tais características, o lançamento inadequado desse efluente em corpos aquáticos causa sérios impactos ambientais.

Segundo Calli e Yukselen, a produção 1 kg de queijos consome 10 litros de leite, gerando 9 litros de soro. O soro gerado apresenta um alto valor nutricional retendo 55% das proteínas do leite, sendo composto principalmente por lactose (70-72%), proteína (8-10%) e sais minerais (12-15%) (Calli e Yukselen, 2002; Ottaviano et al., 2017). Quando adicionado em produtos lácteos e na ração animal, nestas circunstâncias o soro configura-se como um subproduto agroindustrial. Contudo, devido ao seu elevado volume de produção, o excedente é caracterizado como resíduo, necessitando de um tratamento adequado.

O soro é gerado desde produções artesanais até em escala industrial, sendo necessário que o tratamento desse efluente seja simples e possa ser aplicados em diferentes escalas de tamanho. Por isso, o reator AnSBBR (*Anaerobic Sequencing Biofilm Batch Reactor*) destaca-se por sua operação simples, por apresentar flexibilidade de escala, além desse processo permitir o controle da qualidade do efluente (Lovato et. al, 2015)

O biogás gerado nos processos de tratamento anaeróbio de efluentes apresenta-se como recurso renovável - colaborando com a não dependência de fonte de energia fóssil – e uma opção de aumento da oferta e da geração descentralizada de energia (Arcadis Tetraplan, 2012). Sendo normalmente composto por metano e dióxido de carbono, o biogás que contenha majoritariamente hidrogênio e dióxido de carbono é obtido com condições específicas de processo. A produção de hidrogênio requer um tempo de processo menor, a fim de não permitir que as reações espontâneas de formação de metano ocorram. Além disso, o tipo de suporte inerte, no caso do reator AnSBBR, também é determinante para a composição do biogás obtido.

O hidrogênio é um combustível que apresenta um elevado poder calorífico 142 kJ.g^{-1} e uma queima limpa, por liberar apenas água e energia ao reagir com o oxigênio. (Sinha e Pandey, 2011). Segundo Markets e Markets (2018), o mercado global de geração de hidrogênio que atingia o patamar de US\$ 135,5 bilhões em 2018, passará para US\$ 199,1 bilhões até 2023. Contudo, 90% do hidrogênio é produzido pelos processos de reforma a vapor e o craqueamento do gás natural ou frações leves do petróleo, e também pela eletrólise da água. Esses métodos consomem energia proveniente da queima combustíveis fósseis, ou seja, não proveniente de fontes renováveis (Das e Veziroğlu, 2001).

Segundo Cheong e Hansen (2017), ao tratar águas residuárias provenientes do processamento de alimentos é mais vantajoso utilizar condições termofílicas (55°C) que condições mesofílicas (35°C), isto porque além de apresentar uma maior velocidade de produção de hidrogênio, os efluentes já são descarregados em altas temperaturas. Ao comparar o emprego de condições termofílicas e mesofílicas para produção de hidrogênio utilizando soro de leite, o estudo de Kargi et al. (2012) obteve maior produção cumulativa e rendimento de gás hidrogênio no processo realizado a 55°C , a justificativa dos resultados considerou a hipótese da eliminação em altas temperaturas de bactérias que promovem reações de consumo de hidrogênio.

Expostas estas premissas, o estudo da fermentação de soro lácteo sob condição termofílica (55°C) em AnSBBR com recirculação da fase líquida visando a produção de biohidrogênio apresenta significativa relevância. Uma vez que este tratamento se configura como opção potencial para geração de combustível renovável de alto poder calorífico e queima limpa, além de promover a economia no processo de tratamento da água residuária, aumentando assim a viabilidade de sua implementação (Arcadis Tetraplan, 2012; Sinha e Pandey, 2015).

O estudo da estratégia de partida do biorreator é notório para compreender as condições que levam a patamares mais elevados de produção de hidrogênio. Assim, avaliou-se a influência da estratégia de partida do biorreator e da carga orgânica na produção de biogás, na produtividade e no rendimento molar de hidrogênio, na eficiência de conversão de matéria orgânica (DQO e carboidratos) e na estabilidade operacional do processo. Ademais, buscou-se determinar a máxima carga orgânica aplicada ao reator sem que houvesse queda em sua performance.

Material e Métodos

Biorreator AnSBBR

O biorreator utilizado foi do tipo AnSBBR com recirculação da fase líquida e consistiu em um cilindro de acrílico de 540 mm de altura, 100 mm de diâmetro externo e 3,5 mm de espessura de parede resultando em volume total de 3,0 L de meio líquido.

Grânulos de polietileno de baixa densidade (PEBD), proveniente do processo de reciclagem do plástico, foram utilizados como suporte inerte de imobilização da biomassa. Estes foram acondicionados entre telas de aço Inox – 314, dividindo o reator em 4 estágios de 540 mm de altura, o que evitou a compactação do leito. Na parte superior e na inferior do

reator haviam compartimentos de 50 mm de altura destinados à distribuição da água residuária e a coleta de biogás (H_2 , CH_4 e CO_2), respectivamente.

O sistema de recirculação foi composto por reservatório lateral e bomba diafragma. O reservatório consistiu em um frasco cilíndrico de acrílico de 300 mm de altura, 100 mm de diâmetro externo e 3,5 mm de espessura de parede, totalizando um volume de 2,0 L, sendo o volume de meio contido de 1,0 L. A bomba diafragma utilizada foi da marca ProMinent® modelo Beta/5 (capacidade máxima $32 L.h^{-1}$). Uma bureta de 100 mL foi interligada ao sistema de recirculação, sendo realizadas, periodicamente, medições da vazão de recirculação.

O volume total de meio reacional, resultante da soma do volume de meio contido no reator (2,0 L) e no reservatório lateral (1,0 L) foi de 3,0 L. A alimentação e descarga foram realizadas por bombas tipo diafragma da marca ProMinent® modelo Beta/4 (capacidade máxima de $2,1 L.h^{-1}$) e modelo Concept C com capacidade de até $23 L.h^{-1}$, respectivamente. O sistema de carga, descarga e recirculação foi automatizado por temporizadores da marca Logica® modelo Grasslin. O sistema completo foi mantido em incubadora B.O.D da marca Marconi® modelo MA 415, que permitiu o ajuste e controle da temperatura. O esquema do biorreator e seus periféricos é mostrado na Figura 1.

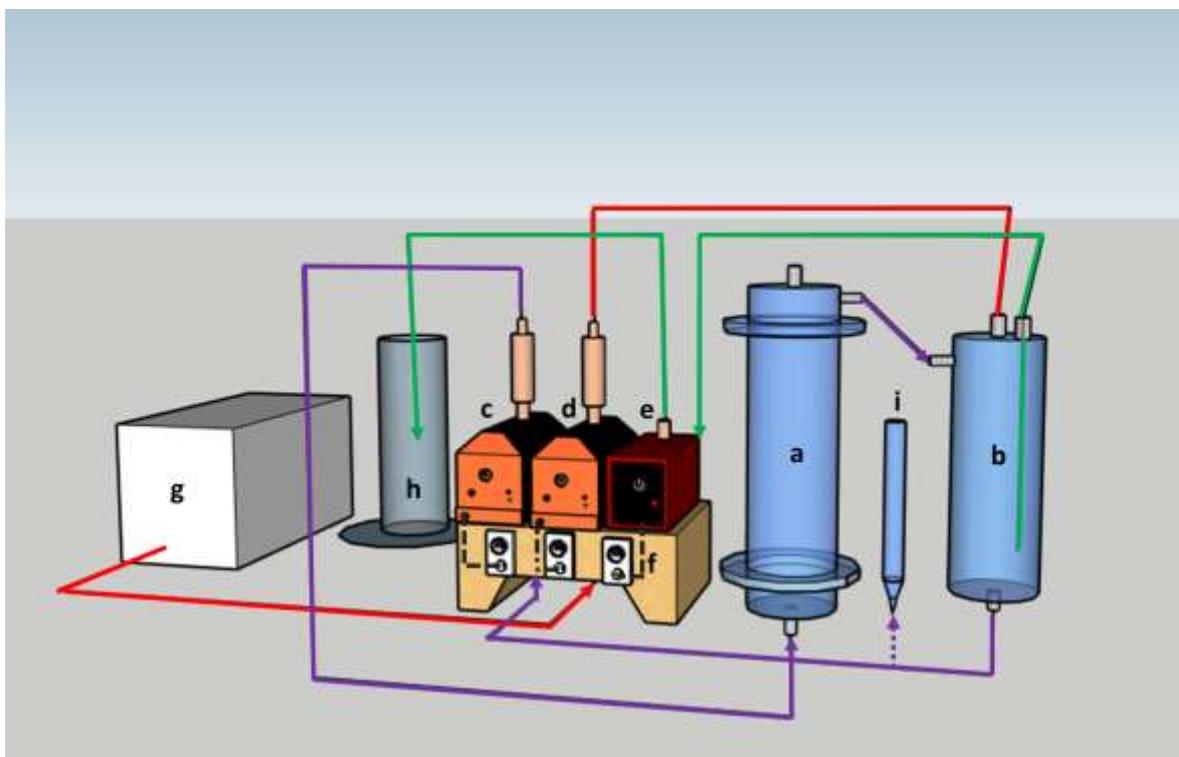


Figura 1 – Esquema do sistema operacional utilizado no ensaio

[Notação: a – reator; b – reservatório lateral; c - bomba de recirculação; d – bomba de alimentação; e – bomba de descarga; f – conjunto de temporizadores; h – proveta para amostragem do efluente; g – reservatório de água residuária; i – bureta de medição da vazão de recirculação; --- ligação elétrica; — ligação hidráulica (alimentação); — ligação hidráulica (descarga); — ligação hidráulica (recirculação).]

O afluente do processo foi preparado com soro de leite comercial em pó, parcialmente desmineralizado, da marca Polly®, com composição de secos de 86 % de carboidratos, 12 % de proteínas, 1 % de gordura, 1 % de sódio, e sendo a umidade de 1,50 a 1,90 % (Mensen, 2015). O soro foi reconstituído com água de torneira, sendo necessária a suplementação de nutrientes com adição de ureia e solução proposta por Del Nery (1987) de composição: $11,5 mg.L^{-1}$ de ureia/ CH_4N_2O ; $0,5 mg.L^{-1}$ de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$; $2,5 mg.L^{-1}$ de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $0,25 mg.L^{-1}$ de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$; $0,04 mg.L^{-1}$ de $CoCl_2 \cdot 2H_2O$; $2,06 mg.L^{-1}$ de $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; $0,036$

mg.L⁻¹ de SeO₂, 5,36 mg.L⁻¹ de KH₂PO₄; 1,3 mg.L⁻¹ de K₂HPO₄; e 2,7 mg.L⁻¹ de Na₂HPO₄·H₂O. Além disso, a alcalinidade do afluente foi ajustada com adição de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), conforme a necessidade de corrigir o pH do meio reacional.

Análises Físico-Químicas

O monitoramento do reator consistiu na amostragem periódica do afluente e do efluente do reator e posterior análise de matéria orgânica, carboidratos, alcalinidade, ácidos voláteis totais e séries de sólidos através dos métodos propostos por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1995), Ripley et al. (1986) e Dubois et al. (1956). Os compostos intermediários do metabolismo anaeróbico e a composição do biogás foram analisados por cromatografia gasosa e a produção volumétrica de biogás foi medida com um medidor de gás Ritter® modelo MilligasCounter.

Entende-se por estabilidade operacional do sistema o período no qual as variáveis monitoradas do efluente apresentam reduzida variação entre os ciclos analisados. Contudo ressalta-se que reator mantém seu caráter transiente, ou seja, durante o tempo de reação, há variação de concentrações, produções, pH e outras variáveis no meio reacional

Procedimento Experimental

As condições e a duração dos ensaios implementadas no biorreator foram expressas na Tabela 1, em que C_{SA} é a concentração de matéria orgânica do afluente. A coluna denominada Inóculo refere-se ao tratamento térmico realizado no inóculo, a coluna denominada rampa refere-se ao aumento gradual de temperatura e da concentração do afluente.

Em todos os ensaios, o tempo de ciclo foi de 3 h, o volume alimentado/d Descarregado foi de 1,0 L; sendo que a alimentação ocorreu na primeira 1 h 30 min de cada ciclo e a descarga durou 10 min. A vazão de recirculação da fase líquida foi de 5,55 mL.s⁻¹.

O inóculo utilizado foi o lodo proveniente do tratando água residuária de abatedouro de aves (sólidos totais de 62 g.L⁻¹ e sólidos voláteis totais de 51g.L⁻¹). No ensaio 0 foi realizado tratamento térmico no inóculo (HST – *Heat Shock Treatment*) adaptado de Kim et al. (2006), que consistiu em aquecimento a 90°C por 10 min e resfriamento em banho de gelo até 25°C, e nos demais ensaios utilizou-se o lodo sem tratamento, ou seja, inóculo cru. O intuito do tratamento foi selecionar as bactérias acidogênicas, a fim de evitar reações indesejadas como a conversão de hidrogênio em metano.

Tabela 1 - Resumo das condições experimentais implementadas.

Ensaio	C _{SA} (mgDQO.L ⁻¹)	Carga Orgânica (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	Inóculo	Rampa		NaHCO ₃ DQO	Duração (d)
				Aquecimento	C _{SA}		
0	7.000	24,0	HST	Não	Não	0% - 5%	18
I	5.625	15,0	Cru	Sim	Não	2% - 3%	25
II	9.000	24,0	Cru	---	Não	4%	25
III	12.375	33,0	Cru	---	Não	5% - 6,5%	18
IV	5.625	15,0	Cru	Sim	Sim	0% - 5%	28
V	9.000	24,0	Cru	---	Sim	5%	22
VI	12.375	33,0	Cru	---	Sim	5% - 6%	18

A estratégia de adaptação da biomassa com rampa de aquecimento e aumento gradual de concentração de substrato entre os ensaios é esquematizada na Figura 2. Para o ensaio 0 a temperatura do sistema foi mantida em 55°C e a concentração de substrato do afluente em 7000 mgDQO.L⁻¹ (Figura 2a). Para os ensaios de I a III, realizou-se aumento gradual de 5°C na temperatura de aquecimento partindo da temperatura de 30°C até 55°C, já a concentração

de substrato aumentou de $5625 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ a $12375 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, sem que houvesse aumento gradual de concentração entre os ensaios (Figura 2b). Já para os ensaios IV a VI, adotou-se estratégia análoga a dos ensaios I a III, havendo, contudo, um aumento gradual de $1000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ da concentração de substrato entre os ensaios (Figura 2c).

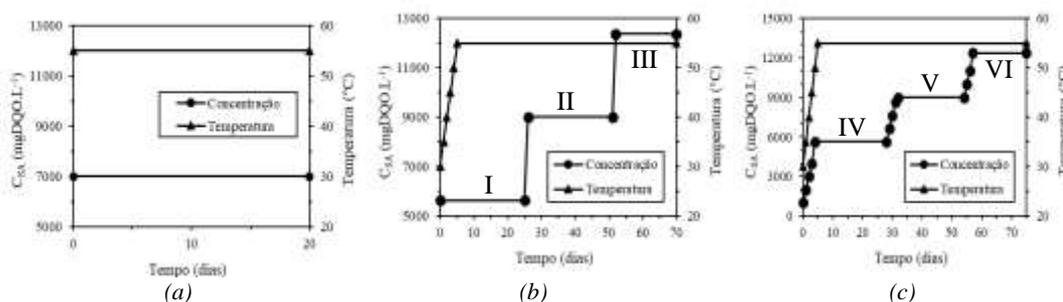


Figura 2 - Esquema da estratégia de rampa de aquecimento e de concentração de afluente para (a) o ensaio 0, (b) os ensaios I a III e (c) os ensaios IV a VI (c)

Resultados e Discussão

Os principais resultados dos ensaios são apresentados nas Figuras 3, 4 e 5 e na Tabela 2, em que C_{SA} é a concentração de matéria orgânica no afluente em termos de DQO, C_{SF} é a concentração de matéria orgânica no efluente filtrado em termos de DQO, C_{SNF} é a concentração de matéria orgânica no efluente não filtrado em termos de DQO, $COVA$ é a carga orgânica volumétrica aplicada em termos de DQO, $COVR$ é a carga orgânica volumétrica removida em termos de DQO, V_a é o volume alimentado/descarregado por ciclo, AVT é a concentração de ácidos voláteis totais, ε_{SF} é a eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO para amostras filtradas, ε_{CF} é a eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de carboidratos para amostras filtradas, PrM é a produtividade molar, $RMCA$ é o rendimento entre hidrogênio produzido e matéria orgânica aplicada, $RMCR$ é o rendimento entre hidrogênio produzido e matéria orgânica removida, V_G é o volume de biogás produzido por ciclo, V_{H_2} é o volume de hidrogênio produzido por ciclo e H_2 é a qualidade do biogás (porcentagem de hidrogênio).

Nas Figuras 3 e 4 e na Tabela 2 constata-se que houve uma baixa remoção de matéria orgânica em termos de DQO (de 23 a 29%). Isto deve-se ao fato de que na produção de hidrogênio a maior parcela da matéria orgânica é utilizada para a formação dos ácidos voláteis, substâncias com alto índice de DQO. Na Figura 5 e na Tabela 2, é perceptível a elevada quantidade de ácidos voláteis produzidos, mostrando a eficiência do reator ao produzir esses compostos, que podem ser utilizados por reatores biológicos voltados para a produção de metano. Os compostos intermediários produzidos e identificados por cromatografia gasosa foram: etanol, ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico.

Em termos de eficiência de remoção de carboidratos (lactose) (Figuras 3 e 4 e Tabela 2), observa-se que há grande variabilidade de seus valores, contudo, destaca-se que nos períodos de estabilidade do reator a eficiência foi sempre superior a 50% (exceto no ensaio 0). Comparando-se o conjunto de ensaios I a III e de IV a VI, constata-se que no último conjunto a flutuação nos valores de remoção de lactose foi menor, exceto no início do ensaio IV.

A produção de biogás e biohidrogênio pode ser verificada na Figura 6. A produção de biogás foi elevada em especial no ensaio com alta carga orgânica aplicada (ensaio VI) e a estabilidade do processo foi avaliada principalmente pela variação na produção de biohidrogênio.

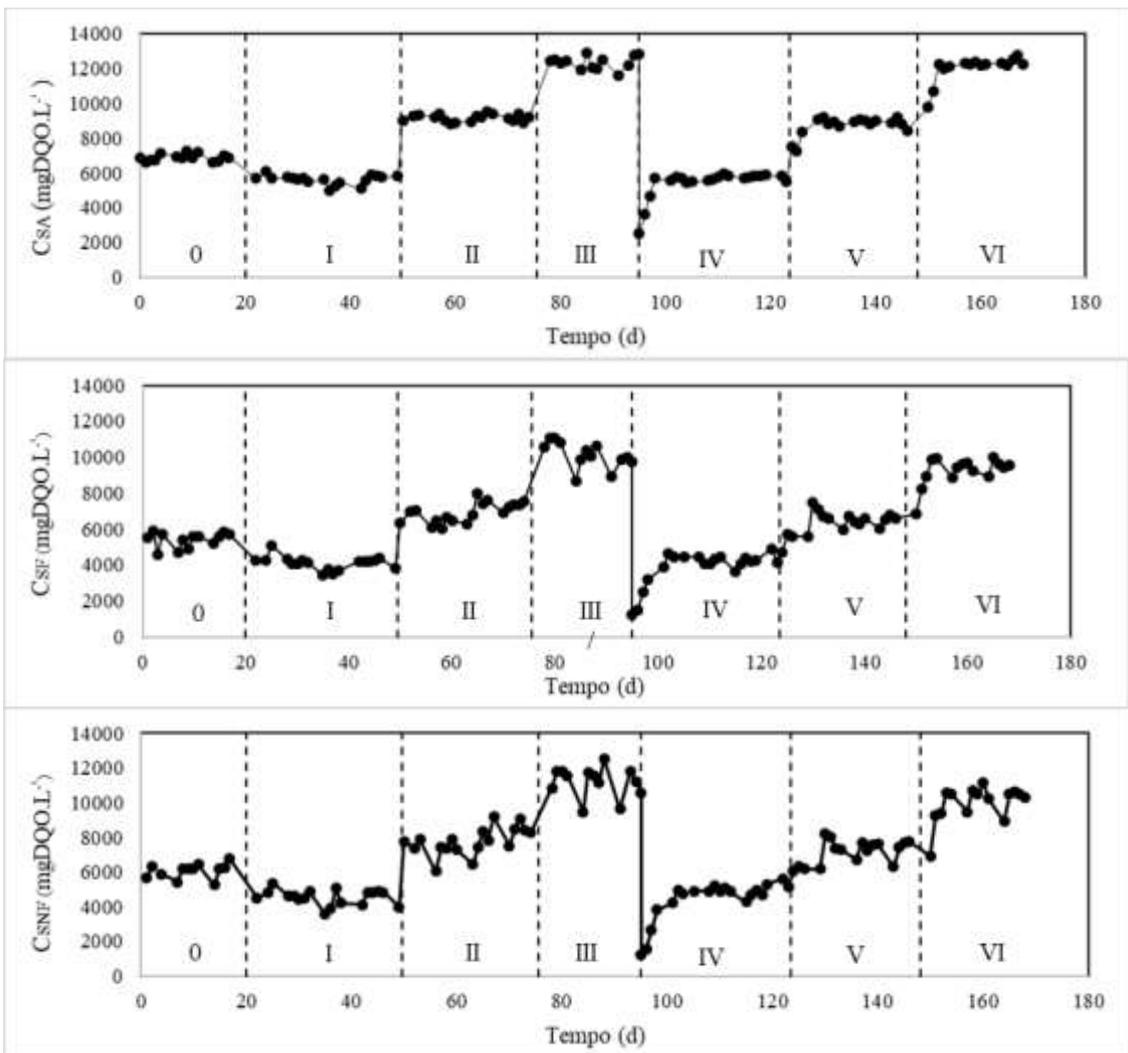


Figura 3 – Concentração de matéria orgânica (DQO) do afluente, efluente filtrado e não filtrado

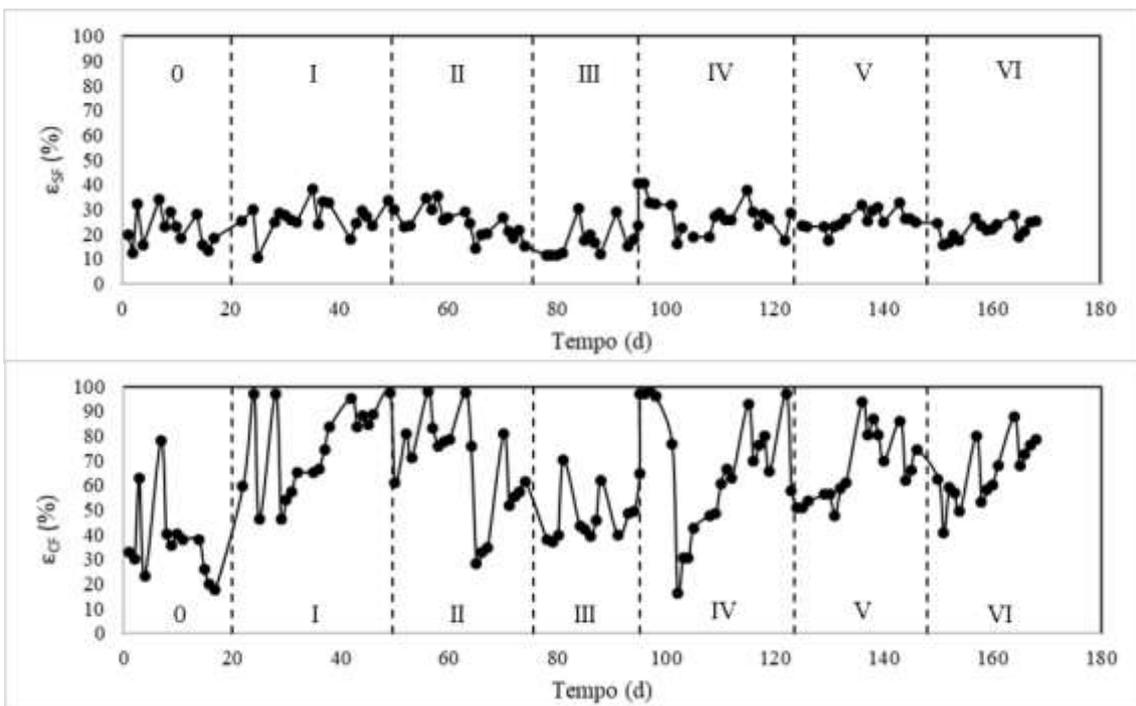


Figura 4 – Eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO e carboidratos) no efluente filtrado

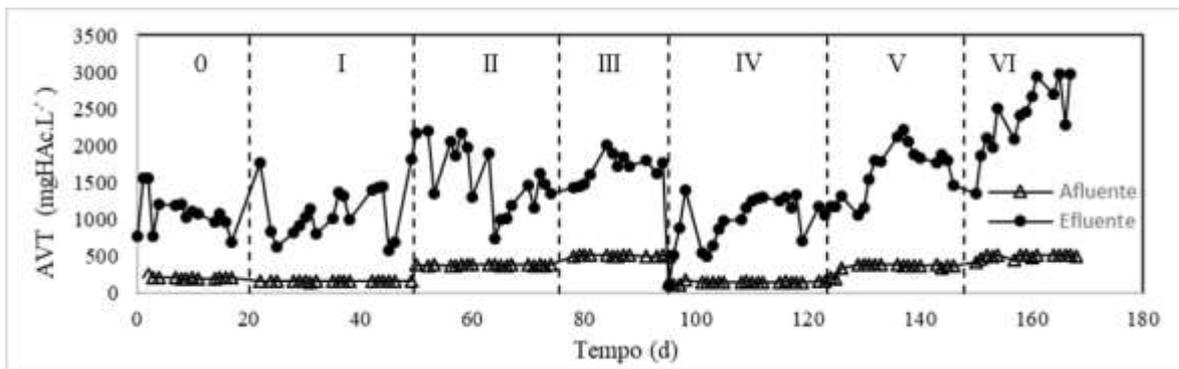


Figura 5 – Concentração de ácidos voláteis totais no afluente e efluente

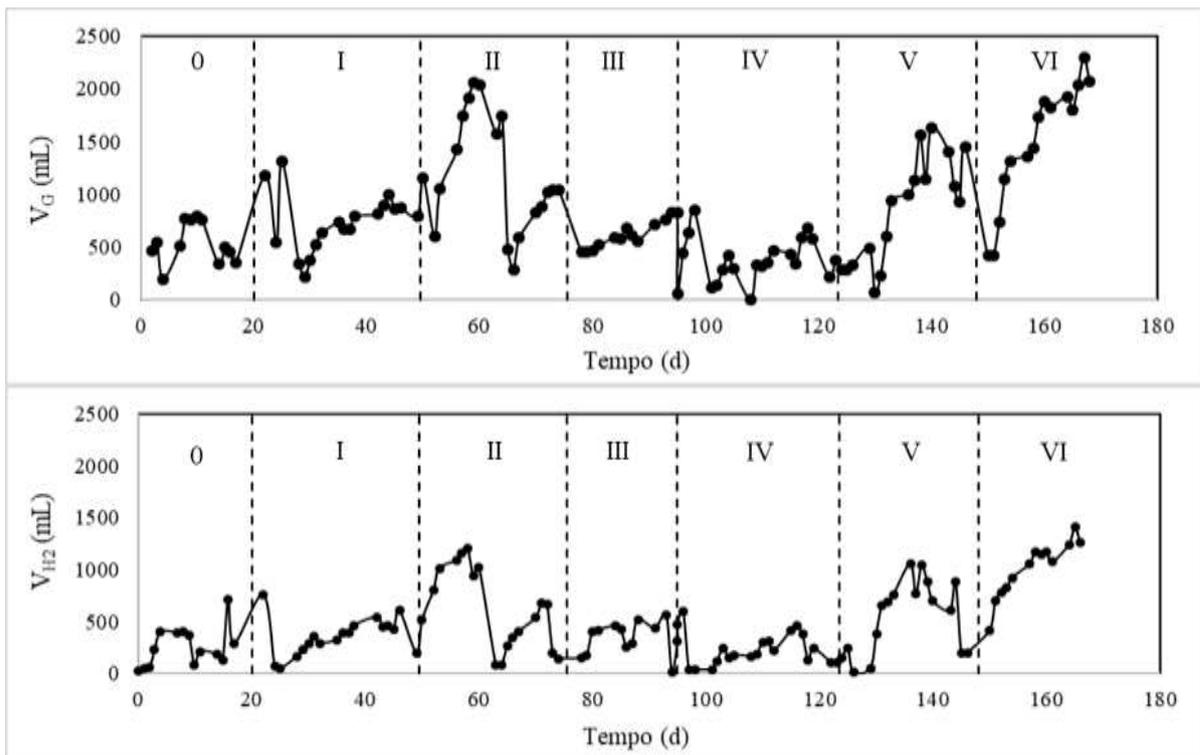


Figura 1 – Volume de biogás e de biohidrogênio por ciclo

Nos períodos de estabilidade de todos os ensaios, exceto no ensaio 0, as qualidades médias de hidrogênio no biogás foram superiores a 50%. O controle de pH realizado adicionando-se bicarbonato ao afluente foi capaz de manter a faixa do pH do efluente entre 4,0 e 4,5.

Observa-se que o ensaio 0 não atingiu estabilidade operacional, a produção de biogás apresentou alta variabilidade sendo o desvio padrão superior a 40% da média. Ademais esse ensaio apresentou baixos índices de eficiência de remoção de carboidrato ($39 \pm 16\%$), baixa produtividade ($29,8 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) e baixo rendimento por carga orgânica convertida e por carga orgânica aplicada ($5,7$ e $1,3 \text{ molH}_2 \cdot \text{kgDQO}^{-1}$, respectivamente).

Examinando os resultados do conjunto de ensaios de I a II, constata-se que embora o volume de hidrogênio produzido e a produtividade tenham aumentado do ensaio I para o ensaio II, ocorreu uma queda nos valores de rendimentos. Se observado apenas o rendimento por carga removida, poderia se supor que a causa seria uma menor porcentagem de remoção

Tabela 2 - Principais resultados e índices de desempenho dos ensaios 0 a VI

Parâmetros	Ensaio													
	Sem rampa e HST		Rampa de temperatura						Rampa de temperatura e concentração					
	0		I		II		III		IV		V		VI	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
COVA _s	23,5	—	14,7	—	24,6	—	32,1	—	15,5	—	23,0	—	33,5	—
COVR _s	—	5,2	—	4,1	—	5,0	—	6,7	—	4,4	—	6,2	—	7,8
V _A	1,5±0,1	—	1,0±0,1	—	1,0±0,1	—	1,0±0,1	—	1,0±0,0	—	1,0±0,1	—	1,0±0,1	—
AVT	207±4	1095±96	162±3	1225±325	380±8	1382±199	511±8	1805±135	153±7	1257±71	372±3	1993±166	511±11	2676±272
pH	7,4±0,1	4,8±0,1	7,1±0,1	4,3±0,1	7,4±0,1	4,1±0,1	7,4±0,1	4,3±0,1	7,2±0,1	4,3±0,1	7,3±0,1	4,4±0,0	7,5±0,1	4,4±0,1
C _S	6929±209	6102±469	5640±277	4686±356	9144±203	8359±558	12413±363	10833±747	5735±117	4846±372	8916±224	7419±476	12382±199	10345±639
ε _{ST}	—	23±7	—	27±5	—	21±4	—	21±5	—	29±5	—	28±3	—	23±3
C _C	5806±417	3609±859	5165±142	748±309	8392±370	3360±1022	11423±628	5748±1559	5295±384	1428±633	8044±614	2308±755	11578±356	3368±1210
ε _{CT}	—	39±16	—	86±6	—	61±11	—	50±10	—	74±12	—	76±8	—	71±10
PrM	—	29,8	—	53,9	—	62,1	—	58	—	39,2	—	112	—	143
RMCA	1,3	—	3,7	—	2,5	—	1,8	—	2,5	—	4,9	—	4,3	—
RMCR	—	5,7	—	13,1	—	12,3	—	8,7	—	8,9	—	17,9	—	18,3
V _G	—	610±176	—	857±70	—	962±102	—	740±94	—	491±126	—	1438±190	—	1976±176
V _{H₂}	—	289±114	—	448±52	—	525±148	—	480±59	—	332±91	—	926±121	—	1211±106
H ₂	—	46±6	—	52±2	—	54±10	—	65±7	—	67±3	—	64±1	—	61±1

Notação [COVA/COVR (gDQO.L⁻¹.d⁻¹); V_A (L); AVT (mgHAc.L⁻¹); pH (u); C_S (mgDQO.L⁻¹); C_C (mgLactose.L⁻¹); ε_{ST}/ ε_{CT} (%); PrM (molH₂.m⁻³.d⁻¹); RMCR/ RMCA - (molH₂.kgDQO⁻¹); V_G (mL.ciclo⁻¹); V_{H₂} (mL.ciclo⁻¹); H₂ (%)]

Os dados da Tabela 2 referem-se a média dos ensaios considerando apenas o período de estabilidade do biorreator verificado pela estabilidade da produção de hidrogênio, garantindo-se a utilização mínima de 5 amostras, exceto para o ensaio 0 em que a operação do biorreator não apresentou estabilidade.

de DQO no ensaio II, mas ao observar o rendimento por carga aplicada, realmente constata-se que houve uma queda na quantidade de hidrogênio produzido por massa de matéria orgânica aplicada.

Ao analisar o ensaio II e o ensaio III percebe-se que além da queda no volume de hidrogênio, houve uma piora no processo em termos de rendimento e produtividade. O aumento da carga orgânica ter sido acompanhado por uma piora nos indicadores de desempenho do processo é um indício de um possível quadro de inibição pela presença de excesso de substrato, reforçado pela observação anterior entre os ensaios I e III.

Ao comparar o ensaio I e o ensaio IV percebe-se que o desempenho do reator no ensaio I foi melhor que no ensaio IV isto é observado pelo maior volume de biohidrogênio (448 ± 52 contra 332 ± 91 mLH₂.ciclo⁻¹), produtividade ($53,9$ contra $39,2$ molH₂.m⁻³.d⁻¹) e rendimento por carga orgânica removida ($13,2$ contra $8,9$ molH₂.kgDQO⁻¹).

Contudo, ao analisar os conjuntos de ensaio I a III e IV a VI, observa-se que apesar do primeiro ensaio do conjunto IV-VI apresentar um desempenho pior, nos demais ensaios (V e VI) o sistema apresentou melhor desempenho em produção de gás, remoção de carboidratos, rendimentos e produtividades.

No ensaio VI de COVA $33,5$ gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e de concentração de 12382 ± 199 mgDQO.L⁻¹ e 11578 ± 356 mgLactose.L⁻¹, obteve-se os melhores valores de desempenho: produção de hidrogênio de 1211 ± 106 mLH₂.ciclo⁻¹, eficiência de remoção de carboidrato apreciável de $71 \pm 11\%$, produtividade de 143 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e rendimento por carga orgânica removida de $18,3$ molH₂.kgDQO⁻¹ e por carga aplicada de $4,3$ molH₂.kgDQO⁻¹.

A fim de avaliar se o desempenho do biorreator era compatível com outros estudos da literatura, comparou-se o rendimento obtido por Kargi et al. (2012), conforme mostrado na Tabela 3. Verifica-se que o rendimento de hidrogênio por carga orgânica removida do presente trabalho foi superior.

Tabela 3 – Comparação do rendimento obtido com a literatura

Reator	Modo de operação	Concentração de substrato	Rendimento	Referência
Frasco (150 mL)	Batelada	10,7 gLactose.L ⁻¹	1,55 molH ₂ .molLactose ⁻¹	Kargi et al. (2012)
Reator bancada (3 L)	Batelada alimentada	11,6 gLactose.L ⁻¹	2,79 molH ₂ .molLactose ⁻¹	Presente trabalho (ensaio VI)

Conclusões

O tratamento térmico do inóculo por *Heat Shock Treatment* não foi efetivo. No ensaio no qual este tratamento foi utilizado o biorreator não atingiu a estabilidade operacional e seus parâmetros desempenho apresentaram baixos valores.

O controle de pH realizado adicionando-se bicarbonato ao afluente foi capaz de manter a faixa do pH do efluente entre 4,0 e 4,5.

Nos períodos de estabilidade de todos os ensaios, exceto no ensaio 0, as médias de remoção de carboidratos foram superiores a 50% e as qualidades médias de hidrogênio no biogás foram superiores a 50%.

O sistema apresentou melhor desempenho e maior estabilidade quando foi utilizada a estratégia de adaptação da biomassa sem tratamento térmico (HST), com rampa de aquecimento e aumento gradual de concentração de substrato entre os ensaios. Os melhores resultados foram obtidos para COVA $33,5$ gDQO.L⁻¹.d⁻¹ com 12382 ± 199 mgDQO.L⁻¹ e 11578 ± 356 mgLactose.L⁻¹, para a qual obteve-se uma produção de hidrogênio de 1211 ± 106 mLH₂.ciclo⁻¹, eficiência de remoção de carboidrato apreciável de $71 \pm 11\%$, produtividade

de 143 molH₂.m⁻³.d⁻¹ e rendimento por carga orgânica removida de 18,3 molH₂.kgDQO⁻¹ e por carga aplicada de 4,3 molH₂.kgDQO⁻¹.

Referências Bibliográficas

- Arcadis Tetraplan. (2012). Estudo sobre o Potencial de Geração de Energia a partir de Resíduos de Saneamento (lixo, esgoto), Visando Incrementar o Uso de Biogás como Fonte Alternativa de Energia Renovável. *Ministério do Meio Ambiente*.
- Calli, B.; Yukselen, M.A. (2002). Anaerobic Treatment by A Hybrid Reactor. *Environmental Engineering Science*, **19(3)**, 143-150.
- Cheong, D.-Y.; Hansen, C.L. (2007). Feasibility of Hydrogen Production in Thermophilic Mixed Fermentation by Natural Anaerobes. *Bioresource Technology*, **98(11)**, 2229–2239.
- Chernicharo, C.D.L. (2007). Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Reatores Anaeróbios. *Editora UFMG, Belo Horizonte*.
- Das, D.; Veziroğlu, T.N. (2001). Hydrogen Production by Biological Processes: A Survey of Literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, **26(1)**, 13-28.
- Del Nery, V. (1987). Utilização de Lodo Anaeróbio Imobilizado em Gel no Estudo de Partida de Reatores de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo. *Universidade de São Paulo*.
- Dubois, M.; Gilles, K.A.; Hamilton, J.K.; Rebers, P.A.; Smith, F. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Anal. Chem.*, **28**, 350–356.
- Kargi, F.; Eren, N.S.; Ozmihci, S. (2012). Bio-hydrogen Production from Cheese Whey Powder (CWP) Solution: Comparison of Thermophilic and Mesophilic Dark Fermentations. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37(10)**, 8338-8342.
- Kim, S.H.; Han, S.K.; Shin, H.S. (2006). Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16S rDNA-based analysis of the microbial community in a continuous fermenter. *Process Biochem.*, **41**, 199–207.
- Lovato, G.; Ratusznei, S.M; Rodrigues, J.A.D. (2015). Geração de Bioenergia (H₂ e CH₄) com Resíduos Industriais (Glicerol e Vinhaça) Integrando o Processo Produtivo Agroindustrial (Biodiesel e Álcool) com a Valorização de Resíduos e Adequação Ambiental. *Química & Derivados*, **556**, 32-34.
- Malaspina, F.; Cellamare, C.M.; Stante, L.; Tilche, A. (1996). Anaerobic Treatment of Cheese Whey With a Downflow-Upflow Hybrid Reactor. *Bioresource Technology*, **55(2)**, 131-139.
- Markets e Markets (2018). Hydrogen Generation Market by Generation, Application (Petroleum Refinery, Ammonia Production, Methanol Production, Transportation, Power Generation), Technology (Steam Reforming, Water Electrolysis, & Others), Storage, and Region - Global Forecast to 2023. *Market Research Report*.
- Mensen J.F.R (2015). Controle da Qualidade: Análises Físico-Químicas do Leite e Derivados em uma Indústria de Beneficiamento de Leite. Trabalho de Conclusão de Curso. *Universidade Federal do Paraná*.
- Ottaviano, L.M.; Ramos, L.R.; Botta, L.S.; Varesche, M.B.; Silva, E.L. (2017). Continuous Thermophilic Hydrogen Production from Cheese Whey Powder Solution in an Anaerobic Fluidized Bed Reactor: Effect of Hydraulic Retention Time and Initial Substrate Concentration. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 4848–4860.
- Ripley, L.E.; Boyle, W.C.; Converse, J.C. (1986). Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. *Water*, **58**, 406–411.
- Sinha, P.; Pandey, A. (2011). An Evaluative Report and Challenges for Fermentative Biohydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 7460-7478.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995) 19th ed. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA.