

## PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REATOR ANAERÓBIO A PARTIR DE EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DE COCO

*HYDROGEN PRODUCTION IN ANAEROBIC REACTOR USING COCONUT PROCESSING WASTEWATER*

**Juliana Silva Martins<sup>1</sup>, Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Engenheira Ambiental e Sanitária, Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Alagoas, E-mail: juliana.s.martins@hotmail.com

<sup>2</sup>Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Professor Adjunto do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Alagoas, E-mail: eduardo.lucena@uol.com.br.

### RESUMO

O hidrogênio é uma fonte alternativa de energia, já que é de origem renovável e sua combustão gera apenas oxigênio e água. O processo biológico fermentativo é uma forma sustentável de produzir hidrogênio, pois pode utilizar como substratos diversos tipos de resíduos agroindustriais ricos em carboidratos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi aplicar o resíduo agroindustrial do processamento do coco em reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF) para a produção biológica de hidrogênio. O reator foi operado sob aumento progressivo da taxa de carregamento orgânico (TCO), variando o tempo de detenção hidráulica (TDH). Obtiveram-se os maiores rendimentos de hidrogênio e porcentagem de hidrogênio no biogás no TDH de 2 h, os quais foram de 2,45 mol H<sub>2</sub>/mol glicose e 33,82%. A maior produção de hidrogênio, por sua vez, ocorreu no TDH de 1 h e foi de 0,57 L/h/L.

**Palavras-chave:** Processamento do coco, produção de hidrogênio, acidogênese, reator anaeróbio, leito fluidificado.

### ABSTRACT

Hydrogen is an alternative energy source since it is from renewable origin and its combustion generates only oxygen and water. The fermentative biologic process is a sustainable way to produce hydrogen because it can utilize as substratum several types of agroindustrial wastewater rich in carbohydrates. Therefore, the aim of this study was to apply the agroindustrial wastewater from coconut processing in fluidized bed anaerobic reactor (FBAR) to produce hydrogen biologically. Reactor was operated under progressive increase of organic loading rate, varying the hydraulic detention time (HDT). The greatest hydrogen yield and percentage of hydrogen in biogas was attained at HDT of 2 h, which were 2.45 mol H<sub>2</sub>/mol glucose and 33.82%. The highest hydrogen production, in its turn, was verified at HDT of 1 h and was 0.57 L/h/L.

**Keywords:** Coconut processing, hydrogen production, acidogenesis, anaerobic reactor, fluidized bed.

### 1 – INTRODUÇÃO

A crescente conscientização ambiental e a necessidade de diminuição da dependência em relação às fontes fósseis têm conduzido ao desenvolvimento de tecnologias de geração de fontes renováveis. Nesse sentido, a produção biológica de hidrogênio tem sido apontada como uma boa alternativa. Entre os vários processos biológicos que vêm sendo empregados para produzir hidrogênio, os fermentativos apresentam a vantagem de poder utilizar resíduos agroindustriais como substrato, o que os torna atrativos sob os pontos de vista ambiental e econômico.

Os resíduos agroindustriais são gerados no processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, produção de açúcar e álcool, dejetos de animais, entre outros. Esses resíduos apresentam, em geral, grande concentração de material orgânico (MATOS, 2005), de modo que seu lançamento em corpos hídricos pode provocar decréscimo significativo na concentração de oxigênio dissolvido, causando a morte dos animais aquáticos aeróbios por asfixia e a eutrofização de rios e lagos em decorrência dos nutrientes contidos nos descartes. Ademais, pode também haver exalação de odores fétidos e gases agressivos.

No Brasil, a cadeia da agroindústria do coco abrange desde as plantações de coqueiro até a produção de derivados alimentícios. Trata-se de um segmento comercialmente importante e presente em diversas regiões do país. Segundo estimativas do IBGE (2016), a produção de coco no Brasil em 2015 foi de, aproximadamente, 1,8 bilhões de frutos. Diversos resíduos sólidos resultam do processamento do coco, tais como cascas, aparas, brotos, rejeitos da polpa e coco seco derramado (CALLADO; PAULA JR., 1999). Há também a geração de volumes significativos de resíduos líquidos, os quais são, em sua maioria, águas de lavagem de equipamentos.

Segundo Callado e Paula Jr. (1999), em uma indústria que processa 50.000 frutos de coco por dia a fim de produzir leite de coco, coco ralado, água de coco, óleo para sabão e ração animal, o consumo médio de água é de 17,0 m<sup>3</sup>/h, acarretando uma vazão média de efluente líquido de 10,2 m<sup>3</sup>/h, o que corresponde a 60% do total. Em indústrias que visam gerar óleo de coco virgem –mais comuns em países estrangeiros–, de acordo com Triptetchkul *et al.* (2010), 80% da água utilizada vira resíduo nas formas de soro de leite e água de lavagem.

Os resíduos líquidos oriundos do processamento do coco são geralmente encaminhados a um tratamento simplificado para a retirada de óleos, graxas e sólidos em

suspensão, com posterior correção para pH neutro. Depois dessas etapas, o resíduo é despejado na rede pública coletora de esgoto. Sendo assim, o aproveitamento dos rejeitos pode diminuir o impacto causado por seu descarte e, ao mesmo tempo, contribuir para a geração de subprodutos de valor agregado.

Conforme os números de produção mencionados pode-se afirmar que o resíduo líquido agroindustrial proveniente do processamento do coco é uma matriz interessante para ser aplicada em estudos. Ele apresenta características bem definidas, tais como valores elevados de DQO –Demanda Química de Oxigênio–, DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio–, sólidos suspensos e teor de óleos e graxas, e baixo pH –este último em razão da presença dos ácidos orgânicos existentes no coco. Além disso, a copra do coco –nome pelo qual é também conhecida a polpa do coco– é rica em carbono orgânico biodegradável, o que pode favorecer a produção de hidrogênio (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004; WHITE, 2011).

Uma vez que os resíduos agroindustriais são ricos em matéria orgânica, eles se tornam potenciais substratos para a produção de hidrogênio. Em termos energéticos, a utilização do gás hidrogênio apresenta vantagens em comparação à utilização dos combustíveis fósseis convencionais, a saber: a combustão do hidrogênio com o oxigênio produz somente vapor d'água; a combustão do hidrogênio em automóveis é 50% mais eficiente do que a da gasolina; em relação a combustíveis convencionais, o hidrogênio apresenta maior rendimento de energia, o qual é de 122 kJ/g (VAN GINKEL; SUNG; LAY, 2001). O hidrogênio pode ser obtido por meio de processos biológicos que apresentam os seguintes pontos positivos: altas velocidades de produção de hidrogênio; não há necessidade de energia solar; baixos custos de implantação do processo (DAS; VEZIROGLU, 2001).

O tratamento biológico de águas residuárias em reatores anaeróbios de leito fluidificado (RALF) converte os poluentes orgânicos (DQO e DBO) em uma pequena quantidade de lodo e uma grande quantidade de biogás (hidrogênio, metano e dióxido de carbono), restando uma fração de difícil degradação. Trata-se de um campo de pesquisa que deve ser explorado na busca por um manejo adequado de efluentes e por sistemas de tratamento que promovam benefícios na redução de seu poder poluente.

O RALF está inserido no grupo dos sistemas de alta taxa. Os sistemas de alta taxa têm como principal característica a capacidade de reter grandes quantidades de biomassa por elevado período de tempo, mesmo com a aplicação de baixos valores de tempo de detenção hidráulica (TDH). Os reatores desse grupo podem ser classificados de acordo com o tipo de crescimento de biomassa, podendo ser reatores de crescimento microbiano disperso ou de crescimento microbiano aderido. O RALF corresponde ao sistema de alta taxa com crescimento microbiano aderido. Nesse reator são realizadas a expansão e a fluidificação do leito, as quais permitem a diminuição de problemas de entupimento e os aumentos da retenção de biomassa e do contato com o substrato, de modo que o

TDH exigido é reduzido em relação ao reator de leito fixo (MCINERNEY, 1999; ZHANG *et al.*, 2007; REIS, 2010).

Diversos estudos empregaram RALF para a produção de hidrogênio em razão das vantagens que o processo anaeróbio fluidificado do meio possibilita (WU; LIN; CHANG, 2003; ZHANG *et al.*, 2007; AMORIM *et al.*, 2009; BARROS *et al.*, 2011; AMORIM *et al.*, 2014).

Tendo em vista o contexto descrito, o presente trabalho busca uma alternativa energética sustentável obtida por meio do aproveitamento do resíduo agroindustrial do processamento do coco suplementado com glicose. Para tanto, foi empregado RALF destinado à produção de hidrogênio a partir do referido resíduo.

## 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

A água residuária agroindustrial proveniente do processamento do coco foi obtida em uma indústria alimentícia em processamento do coco seco localizada no município de Maceió-Alagoas. A coleta do efluente foi realizada com frequência de uma vez por semana, antes que esse fosse conduzido para a estação de tratamento de efluentes da indústria, sendo armazenado em recipientes de 10 e 20 L que foram mantidos em freezer a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para alimentação do reator, o resíduo foi descongelado sob temperatura ambiente e acrescido de 2 g/L de glicose a fim de suplementar seu conteúdo de carboidratos.

### 2.1 Caracterização do resíduo

Os métodos de caracterização do efluente industrial foram executados em conformidade com Dubois *et al.* (1956) para carboidratos, Dilallo; Albertson (1961) para ácidos voláteis totais e Ripley; Boyle; Converse (1986) para alcalinidade. Para os demais parâmetros, as análises foram realizadas de acordo com APHA (1998).

### 2.2 Material suporte

O material suporte escolhido para oferecer adesão à biomassa no RALF foi a argila expandida (cinasita) em decorrência de seu bom desempenho em trabalhos anteriores (SHIDA, 2008; LEITE *et al.*, 2008; AMORIM *et al.*, 2014), por sua facilidade de aquisição e pelo seu baixo custo.

A argila expandida adquirida foi triturada e peneirada para que sua granulometria fosse reduzida à faixa entre 2,8 e 3,35 mm. Em seguida, foi lavada e colocada em um recipiente contendo água para o teste de seleção das partículas de argila. Por meio desse teste, as partículas de argila selecionadas como material suporte para o RALF foram as que apresentaram densidade maior em comparação à da água.

### 2.3 Inóculo

Os microrganismos anaeróbios usados na inoculação do RALF foram obtidos a partir da fermentação natural da água residuária do processamento do coco. O procedimento de inoculação do reator foi adaptado do

trabalho de Leite *et al.* (2008). Por meio desse procedimento, o efluente coletado na indústria (em uma quantidade de 15 L) ficou exposto ao ambiente por 72 horas e a seguir foi suplementado com 30 g de glicose e bombeado para o RALF, passando a recircular durante 48 horas entre um barrilete e o reator a fim de promover o contato do material suporte com os micro-organismos. De acordo com Amorim (2009), a velocidade mínima de fluidificação para a argila expandida é de 1,24 cm/s. Essa velocidade foi considerada como base para regular a vazão da bomba de recirculação. Sendo assim, a vazão de recirculação foi de 32 cm<sup>3</sup>/s, correspondendo a uma velocidade de recirculação de 1,45 cm/s. Após a inoculação do sistema, o RALF foi alimentado com água residuária do processamento do coco suplementada com 2 g de glicose por litro de água residuária.

#### 2.4 Reator anaeróbio de leito fluidificado

O RALF empregado no presente estudo foi construído em acrílico transparente, com altura de 190 cm, diâmetro interno de 5,3 cm, espessura de 5 mm e volume total de 4192 cm<sup>3</sup>. Esse reator foi equipado com um separador gás-líquido que permitiu a realização das análises das frações gasosa e líquida, as quais foram coletadas separadamente.

#### 2.5 Instalação e operação do reator

O RALF foi preenchido com a argila expandida até uma altura de 90 cm de sua base, correspondendo a uma massa de 1,150 kg e a um volume de 743,33 mL do conteúdo do reator. Ao reator foram acopladas duas bombas: uma para recirculação do efluente e outra para alimentação do reator.

O reator foi operado continuamente, sob temperatura ambiente. A variação da temperatura foi acompanhada por um termômetro que registrou valores entre 26 e 32 °C.

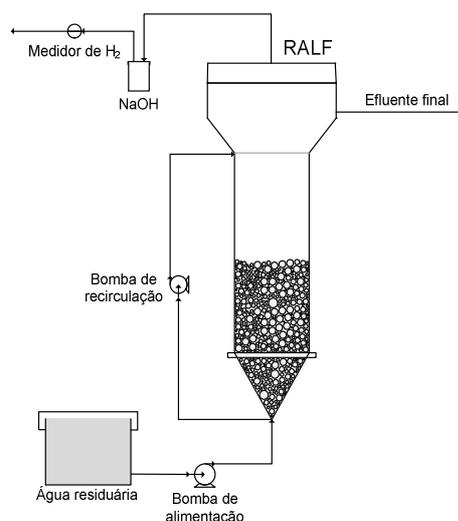
Durante a operação do reator, avaliou-se o efeito da taxa de carregamento orgânico (TCO) por meio da variação progressiva do tempo de detenção hidráulica (TDH) ao qual o reator foi submetido. Dessa forma, analisaram-se os desempenhos quanto à produção de hidrogênio utilizando o efluente do processamento do coco no RALF. O tempo de operação do reator foi de 186 dias. A vazão em cada fase experimental foi estabelecida em função do TDH correspondente, sendo calculada pela razão entre o volume útil do reator e o TDH. O RALF foi operado com volume útil de 3448,67 mL. Os dados médios de vazão, TDH e TCO operados em cada fase experimental podem ser visualizados na Tabela 1.

O esquema de instalação e operação do reator anaeróbio de leito fluidificado para a produção de hidrogênio e metano pode ser observado na Figura 1.

Tabela 1 – Vazão, TDH e TCO adotados em cada fase experimental no RALF

Fase	Tempo operação (d)	TDH (h)	Vazão (mL/h)	TDH real (h)	TCO real (kg/m <sup>3</sup> /d)
1	24	7	496,80 ± 22,3	6,91 ± 0,32	28,41 ± 7,8
2	36	6	569,33 ± 11,3	6,02 ± 0,12	36,48 ± 13,8
3	45	4	855,40 ± 9,0	4,00 ± 0,04	47,65 ± 15,9
4	67	2	1.713,49 ± 20,0	2,00 ± 0,02	83,76 ± 46,5
5	13	1	3.433,64 ± 21,3	1,00 ± 0,01	253,60 ± 73,9

Figura 1 – Esquema de instalação e operação do RALF



#### 2.6 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram realizadas periodicamente. O monitoramento do reator foi avaliado a partir de diversos parâmetros, a saber: DQO, pH, sólidos, alcalinidade, ácidos voláteis totais, carboidrato (glicose) e conteúdo do biogás. As metodologias e frequências de medição dos parâmetros e realização das análises estão apresentadas na Tabela 2. Além dos parâmetros citados na Tabela 2, a temperatura, a altura do leito e a vazão do reator também foram monitoradas, todos com frequência diária.

Tabela 2 – Frequências das análises para monitoramento dos reatores

Análises	Frequência	Metodologia
pH	5x semana	APHA: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998)
DQO	2x semana	
Sólidos (SST, SSF e SSV)	2x semana	
Ácidos voláteis totais	2x semana	Dilallo; Albertson (1961)
Alcalinidade	2x semana	Ripley <i>et al.</i> (1986)
Carboidrato	2x semana	Dubois <i>et al.</i> (1956)
Conteúdo do biogás	2x semana	MilliGascounter (Ritter); Cromatografia gasosa (SHIMADZU GC-2010 Plus)

As taxas de produção de hidrogênio foram medidas por meio de um MilliGas-Counter da Ritter (Type TG1, Ritter Inc., Germany). Entre o reator e o medidor volumétrico MilliGas-Counter, acoplou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 5 mol/L para que o CO<sub>2</sub> presente no biogás fosse retido. O procedimento de medição da vazão volumétrica do biogás foi baseado no trabalho de Peixoto (2008) e realizado por meio da quantificação da vazão do gás medido pelo MilliGas-Counter por 10 vezes consecutivas, registrando-se seu volume e tempo correspondentes. A média aritmética das vazões medidas nas 10 vezes foi considerada.

A composição do biogás (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) produzido durante a produção fermentativa do RALF foi monitorada em função do tempo por meio da técnica de cromatografia gasosa, em conformidade com o método aplicado por Maintinguer *et al.* (2008).

### 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os principais resultados dos parâmetros analisados para avaliação do desempenho do

reator anaeróbio de leito fluidificado empregado na presente pesquisa.

#### 3.1 Caracterização do efluente

Na Tabela 3 é apresentada a caracterização do efluente do processamento do coco. Pode-se notar que o resíduo mostrou variação significativa em algumas de suas características, o que ocorre em razão de se tratar de um resíduo gerado em uma indústria que fabrica diferentes produtos derivados do coco –leite de coco, coco seco e coco úmido. Os resultados de caracterização obtidos refletem situações em que a indústria fabrica um produto específico ou realiza a higienização de seus maquinários, o que explica as variações observadas para o efluente final.

A opção pelo efluente gerado em uma indústria de processamento de coco é justificada pelo fato desse resíduo apresentar características mais realísticas em comparação àquelas do efluente produzido sinteticamente, de modo que o efluente sintético poderia não representar com segurança a água residuária obtida do processo industrial real.

Tabela 3 – Caracterização do efluente do processamento do coco

Parâmetro	Unidade	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
pH	–	5,45	4,45	7,23	0,75
DQO	mg/L	6454,74	2997,05	11014,96	2101,07
DBO	mg/L	2869,36	2742,75	3034,64	980,55
Carboidrato/glicose	mg/L	1555,70	996,43	2356,97	436,61
Nitrogênio total	mg/L	18,12	12,78	26,97	5,71
Alcalinidade intermediária	mg CaCO <sub>3</sub> /L	52,80	6,34	147,84	40,58
Alcalinidade parcial	mg CaCO <sub>3</sub> /L	16,66	0,00	76,03	25,44
Ácidos voláteis totais	HAc (mg/L)	165,97	67,90	362,11	102,78
Ácidos graxos/óleos	mg/L	1919,00	1100,00	2485,00	570,73
Sólidos suspensos voláteis	mg/L	1777,29	628,00	3626,00	1101,36
Sólidos suspensos fixos	mg/L	46,43	22,00	72,00	19,06

#### 3.2 Monitoramento do RALF

Na Tabela 4 são apresentados os resultados médios e de desvio padrão dos parâmetros monitorados ao longo da operação do RALF.

Os dados indicam que o pH não sofreu grande variação. O pH efluente médio de operação do RALF oscilou em torno de 4,00, permanecendo dentro da faixa que, segundo a literatura (VAN GINKEL; SUNG; LAY, 2001; FAN *et al.*, 2004; AMORIM, 2009; AMORIM *et al.* 2014), é favorável para a produção de hidrogênio.

Na Tabela 4 pode-se perceber que o aumento da concentração de carboidratos afluente e/ou a diminuição do TDH coincidem com a redução da eficiência de conversão de carboidratos. Tal fato pode ser observado no TDH de 6 h, que alcançou a maior média das concentrações de carboidratos afluente (3620,22 mg/L), e nos valores de TDH de 2 e 1 h, que têm maior fluxo de alimentação de carboidratos por menor tempo de permanência no reator. Essa constatação demonstra que a sobrecarga de carboidratos pode ser prejudicial para o sistema.

A DQO apresentou variação significativa em seus valores por se tratar de um resíduo oriundo de uma

indústria na qual os parâmetros de produção comumente variam em função do tipo de derivado alimentício a ser produzido. Tal variação é demonstrada pelos valores elevados de desvio padrão.

A eficiência média de remoção de DQO apresentou valores bastante similares para as diferentes fases, variando entre 42% (valores de TDH de 7 e 2 h) e 48% (valores de TDH de 4 e 1 h). Esses valores foram superiores àquele que teoricamente é encontrado na acidogênese, na qual 30% da DQO inicial são convertidos a hidrogênio (McCARTY, 1964; CHERNICHARO, 1997; POULSEN, 2003).

Por meio do parâmetro SSV, foi possível estimar a quantidade de biomassa desprendida das partículas do material suporte, a qual pode ser liberada juntamente com o efluente do reator. Os valores médios de SSV afluente e efluente não mostraram grande variação entre as diferentes fases de operação. Nesse sentido, os valores de SSV médios associados ao afluente variaram de 1089 (TDH de 2 h) a 2192 mg/L (TDH 1 h). Já os valores de SSV médios do efluente oscilaram entre 201 (TDH de 7 h) a 344 mg/L (TDH de 1 h). Tais valores indicam que não houve grande perda de biomassa, pois apontam para a provável produção

de polímeros pela população de micro-organismos presente no reator, o qual foi capaz de garantir a aderência da biomassa ao material suporte.

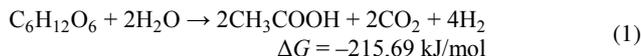
Na Tabela 4, observa-se que há uma relação entre a composição do biogás e a diminuição do TDH. Quando o TDH diminuiu de 7 para 2 h, o percentual de hidrogênio no biogás aumentou de 17,55 a 33,82%, enquanto a próxima diminuição até o TDH de 1 h acarretou um decréscimo desse percentual para 27,05%, o que se aproxima de uma estagnação, já que a diminuição foi de cerca de somente 6%. O percentual do metano diminuiu gradativamente até chegar à produção nula quando o TDH diminuiu de 7 para 1 h.

Segundo Chen; Lin; Chang (2001), o arraste das metanogênicas se dá pelo fato de sua velocidade específica máxima de crescimento ( $\mu_{\text{máx}} = 0,0167 \text{ h}^{-1}$ ) ser significativamente inferior em comparação àquela dos microrganismos acidogênicos ( $\mu_{\text{máx}} = 0,0830 \text{ h}^{-1}$ ). Sendo assim, menores valores de TDH inviabilizam a reprodução e a manutenção das condições de equilíbrio das metanogênicas, fazendo com que essas arqueias sejam carregadas para fora do reator. Ademais, o gás carbônico alcançou maiores valores de porcentagem no biogás produzido pelo RALF, atingindo médias maiores que 49% em todas as fases de operação.

### 3.3 Produção e rendimento de hidrogênio

A eficiência de conversão do substrato em hidrogênio consiste no número de mol de hidrogênio produzidos em relação à quantidade teórica que seria obtida caso houvesse a conversão de todo o substrato para a produção de hidrogênio. Esse critério foi empregado por Cappelletti (2009), Reis (2010) e Amorim (2012). A partir da reação de produção do ácido acético (Equação (1)), pode-se

observar que a produção teórica máxima de hidrogênio é de 4 mol H<sub>2</sub>/mol glicose.



Na Tabela 4 podem ser observados os valores médios e por fase da taxa de produção de hidrogênio, do rendimento de hidrogênio e da eficiência de conversão em hidrogênio do resíduo do processamento do coco suplementado com glicose. Uma vez que a produção de hidrogênio é de 4 mol H<sub>2</sub>/mol glicose em razão da estequiometria da Equação (1), esse valor foi considerado o máximo de rendimento de hidrogênio. Nesse sentido, as Figuras 2 e 3 mostram a variabilidade da taxa de produção e do rendimento de hidrogênio em função dos valores de TDH, respectivamente.

Figura 2 – Diagrama de caixa para os valores da taxa de produção de H<sub>2</sub>

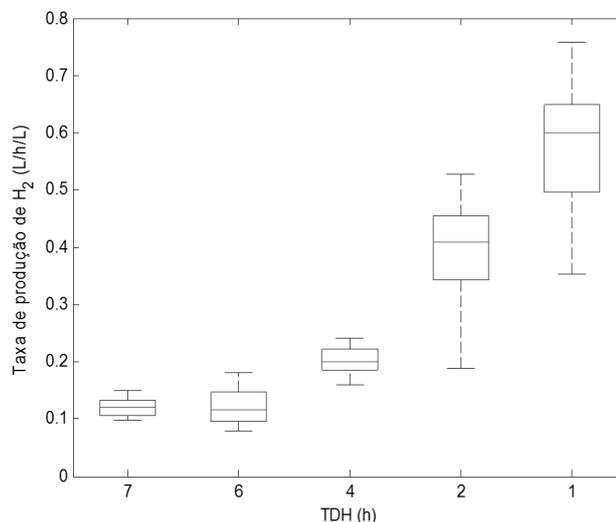
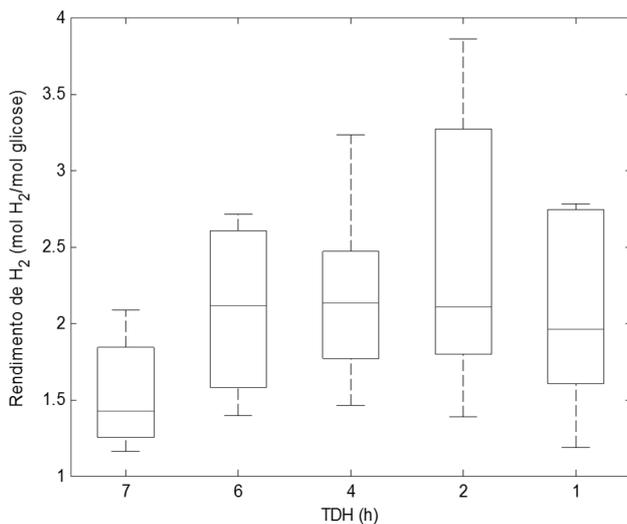


Tabela 4 – Resultados médios e de desvio padrão dos parâmetros analisados em função do TDH

Parâmetro		TDH = 7 h	6 h	4 h	2 h	1 h
pH	AF	4,80 ± 0,53	4,17 ± 0,43	4,35 ± 0,44	4,30 ± 0,55	4,72 ± 0,35
	EF	3,80 ± 0,41	3,77 ± 0,24	4,04 ± 0,25	3,95 ± 0,34	4,33 ± 0,15
Carboidrato (mg/L)	AF	3.030 ± 740	3.620 ± 441	3.184 ± 855	3.432 ± 855	3.176 ± 484
	EF	766 ± 321	1.264 ± 734	604 ± 276	1.006 ± 308	1.303 ± 258
Eficiência de conversão (%)		74 ± 12	65 ± 20	80 ± 9	69 ± 11	59 ± 7
DQO (mg/L)	AF	8.177 ± 2.736	9.149 ± 3.544	7.950 ± 2.908	8.687 ± 3.568	10.102 ± 2.973
	EF	4.511 ± 856	4.790 ± 1.666	3.938 ± 1.451	4.536 ± 915	5125 ± 1.470
Eficiência de remoção da DQO (%)		42 ± 12	45 ± 17	48 ± 19	42 ± 20	48 ± 10
SSV (mg/L)	AF	2.145 ± 716	1.382 ± 900	1.595 ± 973	1.089 ± 828	2.192 ± 681
	EF	201 ± 63	276 ± 86	274 ± 60	270 ± 69	344 ± 80
Biogás – H <sub>2</sub> (%)		17,55 ± 2	27,06 ± 10	30,59 ± 11	33,82 ± 9	27,05 ± 11
Biogás – CH <sub>4</sub> (%)		33,20 ± 4	15,20 ± 9	5,80 ± 7	3,21 ± 10	0
Biogás – CO <sub>2</sub> (%)		49,26 ± 6	57,74 ± 19	63,61 ± 17	62,97 ± 12	72,95 ± 11
Taxa de produção (L/h/L)		0,12 ± 0,02	0,12 ± 0,03	0,20 ± 0,03	0,41 ± 0,08	0,57 ± 0,12
Rendimento (mol H <sub>2</sub> /mol glicose)		1,53 ± 0,36	2,08 ± 0,78	2,20 ± 0,71	2,45 ± 0,84	2,09 ± 0,61

Pode-se observar na Tabela 4 que a maior taxa de produção de hidrogênio média ocorreu na fase correspondente ao TDH de 1 h (0,57 L/h/L), enquanto os menores valores de HPR estão associados aos valores de TDH de 7 e 6 h (0,12 L/h/L). Observando-se a Figura 2, nota-se que a HPR cresce quando o TDH decresce de 7 para 1 h. Tendência similar foi verificada por Amorim (2009), Barros (2009) e Amorim (2012). Tal comportamento pode ter ocorrido devido ao aumento de 497 mL/h (TDH de 7 h) para 3434 mL/h (TDH de 1 h) da vazão de alimentação. De acordo com Chen; Lin; Chang (2001), o aumento da vazão de alimentação promove condições favoráveis à reprodução dos microrganismos acidogênicos e desfavoráveis à reprodução das arqueias metanogênicas, as quais tendem a ser eliminadas do reator.

Figura 3 – Diagrama de caixa para os valores do rendimento de H<sub>2</sub>



O rendimento de hidrogênio exibido na Figura 3 se comportou de forma semelhante em comparação a estudos anteriores de produção de hidrogênio, nos quais se observou o aumento do rendimento de hidrogênio até determinado ponto. Neste estudo, tal ponto consistiu na passagem do TDH de 7 (1,53 mol H<sub>2</sub>/mol glicose) para o de 2 h (2,45 mol H<sub>2</sub>/mol glicose). Em seguida, constatou-se um decréscimo ao reduzir o TDH para 1 h (2,09 mol H<sub>2</sub>/mol glicose). Essa constatação pode ser atribuída às

sobrecargas causadas pela elevada TCO da fase correspondente ao TDH de 1 h (253,60 kg/m<sup>3</sup>/d) ou por limitações cinéticas.

Resíduos líquidos agroindustriais de sorgo sacarino, soro de queijo, oliva e manipueira foram usados como substratos em trabalhos anteriores (ANTONOPOULOU *et al.*, 2008; VENETSANEAS *et al.*, 2009; KOUTROULI *et al.*, 2009; AMORIM *et al.*, 2014, respectivamente) a fim de gerar hidrogênio em diferentes tipos de reatores e temperaturas de operação. Antonopoulou *et al.* (2008), Koutrouli *et al.* (2009) e Venetsaneas *et al.* (2009) empregaram reatores tanques contínuos agitados à temperatura de 35 °C. Amorim *et al.* (2014), por sua vez, conduziram a produção de hidrogênio em RALF à temperatura ambiente de 28 °C. A comparação entre resultados mostra que o rendimento máximo de hidrogênio obtido neste trabalho foi maior em relação aos alcançados nos trabalhos citados, ao passo que a composição de hidrogênio no biogás foi similar. Quanto à taxa de produção máxima de hidrogênio foram verificados valores superiores neste trabalho em relação a Antonopoulou *et al.* (2008) e Koutrouli *et al.* (2009). Discussões comparativas mais detalhadas podem ser encontradas em Martins (2015).

### 3.4 Ácidos orgânicos voláteis e álcoois (metabólitos)

Na Tabela 5 são apresentadas as concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do reator. Observou-se a presença de ácido acético (HAc), ácido butírico (HBU), ácido propiônico (HPr), ácido capríco (HCA) e etanol (EtOH). Todos os metabólitos mencionados foram detectados em todas as fases operacionais às quais o RALF foi submetido. O ácido acético foi encontrado em maiores concentrações em todas as fases, seguido do ácido propiônico. Os demais metabólitos se apresentaram em concentrações menores em comparação às desses dois ácidos.

As somas das concentrações molares dos metabólitos aumentaram –de 14,29 até 30,88 mM– com a diminuição do TDH de 7 a 2 h. Em seguida, constatou-se um decréscimo dessa soma ao se reduzir o TDH para 1 h (11,25 mM).

Tabela 5 – Concentrações dos metabólitos líquidos detectados durante a operação do reator

TDH (h)	HAc		HBU		HPr		HCA		EtOH	
	mg/L	mM	mg/L	mM	mg/L	mM	mg/L	mM	mg/L	mM
7	524,96	8,74	44,07	0,50	303,87	4,10	11,72	0,10	38,74	0,84
6	938,65	15,63	33,86	0,38	70,76	0,96	11,96	0,10	38,73	0,84
4	753,44	12,55	70,31	0,80	319,74	4,32	9,86	0,08	38,69	0,84
2	1.237,75	20,61	98,84	1,12	605,52	8,17	14,95	0,13	38,70	0,84
1	304,24	5,07	143,26	1,63	269,05	3,63	10,07	0,09	38,68	0,84

Os ácidos acético, Equação (1) e butírico, Equação (2) são considerados indicadores da produção de hidrogênio. Esses ácidos apresentaram suas maiores e menores concentrações nos valores de TDH de 2 h

(1.237,75 mg/L e 20,61 mM) e 1 h (143,26 mg/L e 1,63 mM), respectivamente. O TDH de 2 h exibiu o mais elevado rendimento de hidrogênio e a maior participação de hidrogênio na composição do biogás. Em contrapartida,

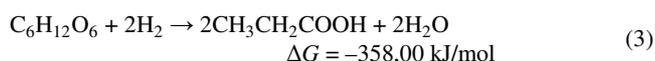
o TDH de 1 h está associado à maior taxa de produção de hidrogênio.



Em seu estudo, Shida (2008) usou glicose como substrato e obteve valores de produção de ácido acético entre 0,30 (TDH de 8 h) e 0,49 g/L (TDH de 2 h). Por comparação ao presente trabalho, verifica-se que resultados qualitativamente similares foram alcançados quanto à produção de ácido acético, pois esse parâmetro variou de 0,52 (TDH de 7 h) a 1,24 mg/L (TDH de 2 h), o que evidencia aumento do conteúdo de HAC no efluente do RALF como consequência da diminuição do TDH entre os valores mencionados. Entretanto, o decréscimo do TDH para 1 h provocou a redução da produção de HAC, tendência que condiz com o comportamento observado para o rendimento de hidrogênio.

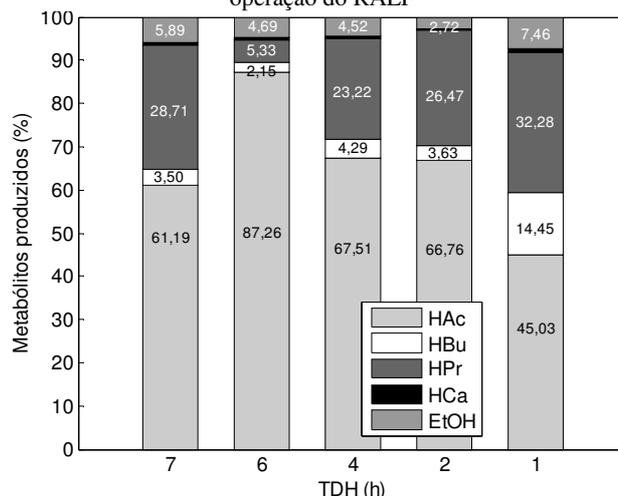
As concentrações do etanol em todas as fases se mantiveram praticamente constantes (39 mg/L e 0,84 mM). O ácido caprótico, por sua vez, apresentou os menores valores de concentração em todas as fases de operação em relação aos outros metabólitos, chegando à concentração máxima de 14,95 mg/L (0,13 mM) no TDH de 2 h. Os efeitos desses dois metabólitos sobre a geração de hidrogênio não puderam ser definidos com precisão no presente estudo.

O ácido propiônico foi o segundo metabólito mais presente durante os experimentos, com maior concentração no TDH de 2 h (605 mg/L e 8,17mM) e menor no TDH de 6 h (70,76 mg/L e 0,96 mM). Essa ocorrência pode ser justificada pelo fato da rota metabólica que gera esse ácido ser mais favorável em relação às demais possíveis, conforme evidenciado por seu maior valor da energia livre de Gibbs (Equação (3)). Ademais, apesar da elevada quantidade de ácido propiônico verificada no TDH de 2 h, a produção de hidrogênio não foi inibida, haja vista que o maior rendimento de hidrogênio aconteceu nesse TDH.



Na Figura 4 podem ser observadas as porcentagens de cada metabólito produzido (exceto as do HCa, que não foram incluídas por serem pouco expressivas). Tais porcentagens foram obtidas por meio do quociente da concentração molar do metabólito em questão pela soma das concentrações molares de todos os metabólitos detectados no efluente do RALF. Verificam-se picos de máximo e mínimo associados ao HAC e ao HPr, respectivamente, no TDH de 6 h. A seguir, o percentual de HAC passou a decrescer, ao passo que o percentual de HPr aumentou. Sabe-se que as gerações de HAC e HPr estão ligadas à produção e ao consumo de hidrogênio, respectivamente; entretanto, esses picos não tiveram relação direta com o rendimento e a produção de hidrogênio, haja vista que, os máximos desses parâmetros não aconteceram no TDH de 6 h.

Figura 4 – Porcentagens dos metabólitos detectados durante a operação do RALF



### 3.5 Balanço de massa em termos da DQO

Para determinar o balanço de massa, foram usadas as relações estequiométricas de oxidação da glicose, da biomassa, do ácido acético, do ácido butírico, do ácido propiônico, do ácido caprótico e do etanol para calcular a DQO efluente teórica.

Na Tabela 6 é apresentado o balanço de massa em termos dos valores médios da DQO teórica efluente para o RALF a fim de confirmar a plausibilidade dos resultados obtidos experimentalmente para a DQO efluente. Foi observada a diferença entre a DQO efluente medida e a DQO teórica total, que variou de 1017,92 (TDH de 6 h) a 1562,63 mg/L (TDH de 7 h). Tal diferença foi destacada por meio da falta de equivalência no balanço da DQO. Nesse sentido, utilizando glicose como substrato, Amorim (2012) encontrou uma diferença que variou de 0 a 810 mg/L. Já Amorim (2009) encontrou uma diferença que variou entre 25 e 1259 mg/L quando utilizou glicose sob concentração de 4000 mg/L. Por sua vez, Reis (2010) empregou o mesmo substrato e obteve uma diferença máxima de 1602 mg/L no balanço de massa do sistema.

Segundo Peixoto *et al.* (2012), a principal razão para o déficit no balanço de massa pode ser atribuído à formação de metabólitos não monitorados ou a presença de outros sumidouros de elétrons envolvidos no processo anaeróbio, como o metano, que foi detectado no biogás. Entretanto, é mais provável que a falta de equivalência seja devida a metabólitos solúveis que não foram monitorados –por exemplo, alguns ácidos graxos, ácidos isobutírico, isovalérico, evalérico, acetona, metanol e isobutanol.

Além da literatura indicar a formação de outros metabólitos (LEE *et al.*, 2003; SHIDA, 2008; PEIXOTO *et al.*, 2012), as análises cromatográficas realizadas apresentaram outros picos além dos monitorados no presente trabalho (ácido acético, ácido butírico, ácido propiônico, ácido caprótico e etanol).

Tabela 6 – Balanço de massa em termos da DQO para os resultados obtidos

TDH (h)	DQO <sub>t</sub> (mg/L)								DQO <sub>en</sub> (mg/L)	Δ DQO (mg/L)	EQ (%)
	Glicose	Biomassa	HAc	HBu	HPr	HCA	EtOH	Σ DQO <sub>t</sub>			
7	940,18	226,97	559,61	80,13	459,91	25,87	80,96	2.373,62	3.936,25	1.562,63	40
6	2.003,15	393,05	1.000,60	61,57	107,09	26,39	80,94	3.672,79	4.690,71	1.017,92	22
4	855,48	369,32	803,17	127,82	483,93	21,75	80,86	2.742,34	4.283,01	1.540,67	36
2	1.300,90	428,17	1.319,44	179,69	916,45	32,99	80,88	4.258,53	5.299,72	1.041,19	20
1	1.429,14	463,13	324,32	260,45	407,21	22,22	80,84	2.987,32	4.413,95	1.426,64	32

DQO<sub>t</sub>: demanda química de oxigênio teórica; Σ DQO<sub>t</sub>: soma de todas as DQO<sub>t</sub>; DQO<sub>en</sub>: DQO efluente medida do RALF; Δ DQO = DQO<sub>en</sub> - Σ DQO<sub>t</sub>; EQ = (1 - Σ DQO<sub>t</sub>)/DQO<sub>en</sub> (equivalência)).

## CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma avaliação da produção de hidrogênio em um reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF). Para tanto, utilizou-se um resíduo oriundo do processamento industrial do coco como substrato e argila expandida (cinasita) como material suporte. Conforme sugerido pela literatura, tal material proporcionou boa aderência para os microrganismos.

Quanto à produção de hidrogênio, obtiveram-se os seguintes parâmetros de desempenho máximos: produção de hidrogênio de 0,57 L/h/L (TDH de 1 h), rendimento de hidrogênio de 2,45 mol H<sub>2</sub>/mol glicose (TDH de 2 h) e composição de hidrogênio no biogás de 33,82% (TDH de 2 h).

As análises do efluente bruto revelaram que seu conteúdo de carboidratos é relativamente baixo, de modo que a suplementação com glicose foi necessária. Apesar dessa característica desfavorável (que não se conhecia de antemão), ressalta-se que o efluente utilizado está disponível em grandes quantidades e que sua destinação final é o tratamento sem aproveitamento de seu potencial energético para a geração de biogás. Ressalta-se também que o efluente utilizado foi proveniente principalmente da lavagem de maquinários para processamento do coco, o que é uma característica específica do resíduo da indústria na qual foi realizada a coleta.

Verificou-se a presença de metabólitos solúveis líquidos. Entre esses, o que apresentou maior concentração foi o ácido acético, o qual participa como reagente das reações de geração de hidrogênio. As concentrações máximas de ácido acético foram observadas no valor do TDH de 2. Isso é compatível com o fato do RALF apresentar maior rendimento e maiores porcentagens de hidrogênio no biogás no TDH de 2 h, pois o ácido acético é indicador da produção de hidrogênio. Outros ácidos – butírico e capróico – e o etanol foram detectados em quantidades minoritárias, ao passo que o ácido propiônico foi detectado em quantidades intermediárias.

A fim de comprovar a viabilidade técnico-econômica da produção de hidrogênio em RALF, seria necessária uma comparação entre o conteúdo energético do hidrogênio gerado e a energia demandada pela bomba para fluidificar o leito reacional. No entanto, tal comparação não fez parte do escopo do presente trabalho, o qual se limitou a verificar o desempenho da produção de hidrogênio em

RALF em função do TDH. Para trabalhos futuros, sugere-se que o saldo energético do processo seja calculado.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL) pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- AMORIM, E. L. C. **Efeito da concentração de glicose e da alcalinidade na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009, 163 p.
- AMORIM, E. L. C.; BARROS, A. R.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; SILVA, E. L. Anaerobic Fluidized Bed Reactor with Expanded Clay as Support for Hydrogen Production through Dark Fermentation of Glucose. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p.783-790, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.007>.
- AMORIM, N. C. S. **Produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbio de leito fluidificado**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento), Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Maceió, 2012, 106 p.
- AMORIM, N. C. S.; ALVES, I.; MARTINS, J. S.; AMORIM, E. L. C. Biohydrogen production from cassava wastewater in an anaerobic fluidized bed reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 03, p. 603-612, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00002458>.
- ANTONOPOULOU, G.; GAVALA, H. N.; SKIADAS, I. V.; ANGELOPOULOS, K.; LYBERATOS, G. Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 110-119, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.048>.
- APHA – **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19<sup>th</sup> ed. American Public Health Association. Washington, DC: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation. 1998.
- BARROS, A. R. **Influência de diferentes materiais suporte na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado), DEQ, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009, 101 p.

- BARROS, A. R.; ADORNO, M. A. T.; SAKAMOTO, I. K.; MAINTINGUER, S. I.; VARESCHE, M. B. A.; SILVA, E. L. 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, p. 3840-3847, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.014>.
- CALLADO, N. H.; PAULA JR.; D. R. Gerenciamento de resíduos de uma indústria de processamento de coco - estudo de caso. **XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, 1999.
- CAPPELLETTI, B. M. **Efeito da concentração inicial da água residual do processamento da mandioca na produção de biohidrogênio por Clostridium acetobutylicum ATCC**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009, 105 p.
- CHEN, C. C.; LIN, C. Y.; CHANG, J. S. Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 57, p. 56-64, 2001. <http://dx.doi.org/10.1007/s002530100747>.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG, v. 5, 2ª ed., Belo Horizonte, 1997.
- CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluentes da indústria de processamento do coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 387-392, 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000300005>.
- DAS, D.; VEZIROGLU, T. N. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 13-28, 2001.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 33, n. 4, p. 357-365, 1961.
- DUBOIS, S. M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric Methods for determination of sugar and related substance. **Analytical Chemistry**, v. 28, p. 13-21, 1956. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60111a017>.
- FAN, Y.; LI, C.; LAY, J. J.; HOU, H.; ZHANG, G. Optimization of initial substrate and pH levels for germination of sporing hydrogen-producing anaerobes in cow dung compost. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 189-193, 2004. [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00175-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00175-5).
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola – LSPA**, v. 29, n. 5, p. 01-79, Rio de Janeiro, 2016.
- KOUTROULI, E. C.; KALFAS, H.; GAVALA, H. N.; SKIADAS, I. V.; STAMATELATOU, K.; LYBERATOS, G. Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3718-3723, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.037>.
- LEE, K. S.; LO, Y. S.; LO, Y. C.; LIN, P. J.; CHANG, J. S. H<sub>2</sub> production with anaerobic sludge using activated-carbon supported packed-bed bioreactors. **Journal of Biotechnology**, v. 25, p. 133-138, 2003.
- LEITE, J. A. C.; FERNANDES, B. S.; POZZI, E.; BARBOZA, M.; ZAIAT, M. Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 579-586, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.10.009>.
- MAINTINGUER, S. I.; FERNANDES, B. S.; DUARTE, I. C. S.; SAAVEDRA, N. C.; ADORNO, M. A. T.; VARESCHE, M. B. Fermentative Hydrogen Production by Microbial Consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4309-4317, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.053>.
- MARTINS, J. S. **Produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbicos a partir do efluente do processamento do coco**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento), Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia, Maceió, 2015, 100 p.
- MATOS, A. T. **Curso sobre tratamento de resíduos agroindustriais**. 1 ed. Fundação Estadual do Meio Ambiente. Departamento de Engenharia Agrícola e Ambiental – UFV, Viçosa, 2005.
- McCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals: I. Chemistry and Microbiology; II. Environmental Requirements and Control; III. Toxic Materials and Their Control; IV. Process Design. **Public Works**, n. 9-12, Sept.-Dec, 1964.
- MCINERNEY, M. J. Anaerobic Metabolism and its Regulation, In: REHM, H.-J.; REED, G. (EDS.) **Biotechnology: Environmental Processes I**, v. 11<sup>a</sup>, 2<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, p. 456-472, 1999. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527620944.ch22>.
- PEIXOTO, G. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente a partir de água residuária de indústria de refrigerantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008, 107 p.
- PEIXOTO, G.; PANTOJA FILHO, J. L. R.; AGNELLI, J. A. B.; BARBOZA, M.; ZAIAT, M. Hydrogen and methane production, energy recovery, and organic matter removal from effluents in a two-stage fermentative process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 3, p. 651-671, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-012-9807-4>.
- POULSEN, T. G. **Anaerobic digestion**. Solid Waste Management. Aalborg University, Chapter 5, p. 93-115, Aalborg, 2003.
- REIS, C. M. **Efeito da velocidade ascensional na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado**. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010, 97 p.
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion

of high-strength wastes. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

SHIDA, G. M. **Produção de hidrogênio e ácidos orgânicos por fermentação acidogênica em reator anaeróbico de leito fluidificado**. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008, 105 p.

TRIPETCHKUL, S.; KUSUWANWICHID, S.; KOONSRISUK, S.; AKEPRATHUMCHAI, S. Utilization of wastewater originated from naturally fermented virgin coconut oil manufacturing process for bioextract production: Physico-chemical and microbial evolution. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6345-6353, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.056>.

VAN GINKEL, S. W.; SUNG, S.; LAY, J. J. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 4719-4725, 2001. <http://dx.doi.org/10.1021/es001979r>.

VENETSANEAS, N.; ANTONOPOULOU, G.; STAMATELATOU, K.; KORAROS, M.; LYBERATOS, G. Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3713-3717, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.025>.

WHITE, J. **Biogas generation potential of coconut copra in the anaerobic digestion process**. Dissertations (Master in Engineering), Department of Civil and Natural Resources Engineering. University of Canterbury, 2011, 110 p.

WU, S. Y.; LIN, C. N.; CHANG, J. S. Hydrogen Production with Immobilized Sewage Sludge in Three-Phase Fluidized-Bed Bioreactors. **Biotechnology**, v. 19, p. 828-832, 2003. <http://dx.doi.org/10.1021/bp0201354>.

ZHANG, Z. P.; TAY, J-H.; SHOW, K-Y.; YAN, R.; LIANG, D. T.; LEE, D-J.; JIANG, W-J. Biohydrogen production in a granular activated carbon anaerobic fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 185-191, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.017>.