

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Bruna Lopes Coêlho

ANÁLISE DA VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE BIO-HIDROGÊNIO A PARTIR DE
RESÍDUOS DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

Uberaba

2013

Bruna Lopes Coêlho

ANÁLISE DA VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE BIO-HIDROGÊNIO A PARTIR DE
RESÍDUOS DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

Trabalho de Conclusão apresentado ao Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Lúcia Helena Pelizer Pasotto

Coorientador: Prof. Dr. Marlei Barboza Pasotto

Uberaba

2013

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

C614a Coêlho, Bruna Lopes
Análise da viabilidade de produção de bio-hidrogênio a partir de
resíduos da indústria alimentícia / Bruna Lopes Coêlho. -- 2013.
93 f. : il., fig., tab.

Dissertação (Mestrado em Inovação Tecnológica) – Universida-
de Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2013.
Orientadora: Profª Drª Lúcia Helena Pelizer Pasotto
Coorientador: Prof. Dr. Marlei Barboza Pasotto

1. Indústria alimentícia. 2. Hidrogênio. 3. Fermentação. 4. Resíduos
industriais. I. Pasotto, Lúcia Helena Pelizer. II. Pasotto, Marlei
Barboza. III. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. IV. Título.

CDU 338.45:663/664

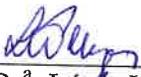
BRUNA LOPES COELHO

Análise da Viabilidade de Produção de Bio-Hidrogênio a partir de Resíduos da Indústria Alimentícia

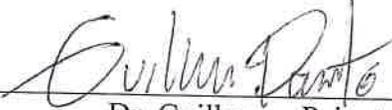
Trabalho de conclusão apresentado ao Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 14 de fevereiro de 2013

Banca Examinadora:



Prof.^a. Dr.^a. Lúcia Helena Pelizer Pasotto
Orientadora – PMPIT - UFTM



Dr. Guilherme Peixoto
Membro Titular – Escola de Engenharia de São Carlos/EESC - /USP



Prof.^a. Dr.^a. Márcia Helena Pontieri
Membro Titular – PMPIT - UFTM

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Criador pela dádiva da vida.

Aos meus pais, Selma e Rodrigo, pela educação e amor com que me criaram e por sempre acreditarem que sou capaz; em especial à minha mãe, uma guerreira que é um exemplo pra mim e por não poupar esforços para me auxiliar em cada fase da minha vida.

Às minhas irmãs, Luciana e Gabriela, aos meus avós, tios e sogros, pelo carinho e apoio prestado em todos os momentos.

À grande família do Centro Espírita Henrique Krügger, pelo constante aprendizado moral e pela proteção e amparo de cada hora. Em especial à Abadia, por me acompanhar de perto e saber ser uma verdadeira amiga.

Aos professores orientadores, Lúcia e Marlei, que foram brilhantes na condução dessa etapa na qual tive substancial crescimento acadêmico. Pelo incentivo, estímulo e confiança durante a execução deste trabalho e pelas atividades extracurriculares que ampliaram meus conhecimentos.

À toda a equipe do Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica, pelos ensinamentos compartilhados durante o curso. Em especial aos professores Márcia Pontieri e Wagner Batista, pela presteza em participar do exame de qualificação e pelas valiosas sugestões que tanto contribuíram para melhorar a qualidade do trabalho. E ao Enio, pelos diversos serviços prestados, sempre com seu jeito cordial.

Aos colegas de curso, pelos momentos especiais de convívio: Lucila, Márcia, Carla, Jefferson, Eduardo, Fábio, Márcio, Flávio, Carlos Renato e André.

À Capes que me concedeu a bolsa de estudo.

A todos que compartilho a existência, entendendo que fazemos parte de uma Família Universal onde caminhamos mutuamente rumo ao progresso moral e intelectual.

Em especial, ao meu amável esposo, José Waldir, pelo seu amor, companheirismo, cumplicidade. Pelo incansável apoio em todos, todos os momentos. Amigo de Eras, te amo eternamente.

“Para cumprir a missão que nos cabe, não são necessários um cargo diretivo, uma tribuna brilhante, um nome preclaro ou uma fortuna de milhões. Basta estimemos a disciplina no lugar que nos é próprio, com o prazer de servir.”

Emmanuel / Francisco Cândido Xavier

RESUMO

Com a crescente necessidade de desenvolvimento de formas sustentáveis de energia, o hidrogênio (H_2) se destaca como inovação tecnológica por ser um carreador energético com alta reatividade e alto calor específico de combustão. Entre as diversas formas de geração de H_2 , a fermentação anaeróbia a partir de biomassa renovável se mostra interessante por incorporar a geração de energia ao tratamento de resíduos. São adequados os resíduos com alta proporção de compostos orgânicos degradáveis, que exijam pré-tratamento mínimo e que apresentem concentração suficiente para que a conversão seja energeticamente favorável, o que faz com que os resíduos da indústria alimentícia sejam substratos ideais para produção de H_2 . Como a tecnologia de hidrogênio ainda está em fase experimental, as pesquisas recentes têm utilizado o conhecimento dos processos metabólicos dos microrganismos para aplicar técnicas de otimização dos parâmetros operacionais para domínio do processo. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi relacionar os resultados de pesquisas recentes, através de revisão da literatura, e analisar a produção de bio-hidrogênio por fermentação anaeróbia a partir de resíduos da indústria alimentícia, de modo a avaliar as condições que permitem o melhor rendimento e a maior estabilidade durante o processo de produção, além da identificação de fatores limitantes e barreiras existentes na aplicação prática do processo. Após compilação dos dados com as características do substrato, parâmetros operacionais e resultados da produção, os rendimentos obtidos para cada tipo de substrato foram relacionados com as condições de operação, taxa de produção volumétrica de H_2 e produção de ácidos. Constatou-se que é possível produzir hidrogênio a partir de diferentes resíduos da indústria alimentícia, integrando esse processo com o tratamento de efluentes. Para maximizar a produção, culturas apropriadas devem ser empregadas com os nutrientes necessários, as condições operacionais adequadas tem que ser concebidas para maximizar o fluxo de elétrons para o hidrogênio, a entrada de energia para o processo deve ser minimizada e uma energia adicional deve ser recuperada a partir dos produtos finais.

Palavras-chave: indústria alimentícia, hidrogênio, fermentação, resíduo.

ABSTRACT

Due to the increasing need to develop sustainable energy production processes, hydrogen (H_2) stands out as one technological innovation because it is an energy carrier with high reactivity and high specific heat of combustion. Among the different H_2 generation processes, anaerobic fermentation from renewable biomass is considered viable by incorporating energy production in waste treatment. The most suitable residues are that with high proportion of degradable organic compounds, with minimum need of pretreatment and sufficient concentration to make the conversion energetically favorable. These characteristics which promote waste from the food industry as ideal substrates for H_2 production. As hydrogen technology is still in an experimental stage, recent researches have utilized the knowledge of the metabolic processes of some microorganisms to apply optimization techniques of operating parameters for H_2 production process. In this context, the aim of this study was to link the results of recent researches in order to assess the conditions for the best performance and stability during the production process, also identifying limiting factors and the existing issues in practical application of the process, through review of the literature and analysis of biohydrogen production by anaerobic fermentation from the food industry residues. After compilation of the studies of substrate characteristics, operating parameters and results of H_2 production, the yields obtained for each type of substrate were linked to the operational conditions, volumetric hydrogen production rate and production of acids. It was noticed that it is possible to produce hydrogen from different wastes of the food industry by integrating this process with the effluent treatment. To maximize H_2 production, appropriate cultures should be employed with enough nutrients, adequate operational conditions have to be designed to maximize the flow of electrons to hydrogen formation, the energy input to the process should be minimized and an additional energy must be recovered from the final products.

Key-words: food industry, hydrogen, dark fermentation, waste.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Biofotólise direta.....	22
Figura 2 – Foto fermentação.....	22
Figura 3 – Fermentação em fase escura – FFE.....	24
Figura 4 – Esquema de uma degradação anaeróbia completa da matéria orgânica.....	26
Figura 5 – Esquema de um reator CSTR.....	31
Figura 6 – Esquema de um reator UASB.....	32
Figura 7 – Esquema de um reator ASBR.....	33
Figura 8 – Esquema de um reator HAIB.....	33
Figura 9 – Esquema de processos integrados de produção de bioenergia.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas propriedades físicas do hidrogênio.....	20
Tabela 2 – Faixa de pH ótimo de algumas bactérias produtoras de H₂.....	40
Tabela 3 – Rendimentos de hidrogênio a partir de diferentes substratos.....	46
Tabela 4 - Condições de operação e taxa de produção volumétrica de hidrogênio para os rendimentos máximo e/ou médio observados	51
Tabela 5 - Produção de ácidos e composição do biogás para os rendimentos máximo e/ou médio de hidrogênio observados.....	60
Tabela 6 – Peso molar dos ácidos e do etanol.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS

ác. – ácido

atm – atmosfera

C – átomo de carbono

CH₄ – gás metano

CO₂ – gás carbônico

d – dia

e⁻ – elétron

Fd_{ox} – ferredoxina, forma oxidada

Fd_{red} – ferredoxina, forma reduzida

g – grama

h – hora

H – átomo de hidrogênio

H⁺ – cátion hidrogênio

H₂ – gás hidrogênio

H₂ase – enzima hidrogenase

H₂O – água

H₂SO₄ – sulfato de hidrogênio

J – joule

K – Kelvin

Kg – quilograma

L – litro

mg – miligrama

mL – mililitro

N – átomo de nitrogênio

n – número de mols

N KOH – concentração normal de hidróxido de potássio

N₂ase – enzima nitrogenase

NADH – nicotinamida adenina dinucleótido reduzida

NaOH – hidróxido de sódio

O – átomo de oxigênio

O_2 – gás oxigênio

P – átomo de fósforo

P – pressão

pH – potencial hidrogeniônico

R – constante dos gases ideais

T – temperatura

V – volume

LISTA DE SIGLAS

ANN – rede neural artificial

ASBR – reator anaeróbio de batelada sequencial

ADP – adenosina difosfato

ATP – adenosina trifosfato

CMISR – reator contínuo de mistura e lodo imobilizado

CSTR – reator contínuo de mistura completa

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

DOE – planejamento de experimentos

DQO – demanda química de oxigênio

FD – arranjo fatorial

FFE – fermentação em fase escura

HAIB – reator horizontal anaeróbio de biomassa imobilizada

MFC – célula combustível microbiana

NEG – ganho líquido de energia

OLR – taxa de carregamento orgânico

RALFFA – reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente

RSM – metodologia de superfície de resposta

SSV – sólidos solúveis voláteis

ST – sólidos totais

TDH – tempo de detenção hidráulica

UASB – reator anaeróbio de manta de lodo com fluxo ascendente

VHPR – taxa de produção volumétrica de hidrogênio

Y – rendimento de hidrogênio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 ENERGIA DO HIDROGÊNIO.....	19
3.1.1 Características e usos.....	19
3.1.2 Processos de geração	20
3.1.3 Associação com tratamento de efluentes.....	24
3.2 BIO-HIDROGÊNIO VIA FERMENTAÇÃO EM FASE ESCURA.....	25
3.2.1 Fundamentos da produção biológica de H ₂	26
3.2.2 Eficiência do processo.....	28
3.2.3 Tipos de reatores.....	30
3.2.4 Influência do TDH.....	35
3.2.5 Características do substrato	35
3.2.6 Pré-tratamento e efeito do inóculo.....	37
3.2.7 Importância do pH.....	39
3.2.8 Efeito da temperatura.....	40
3.3 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA	41
4 METODOLOGIA.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 RENDIMENTOS DE HIDROGÊNIO.....	45
5.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E TAXA DE PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA.....	50
5.3 PRODUÇÃO DE ÁCIDOS E COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS.....	59
5.4 AVALIAÇÃO GLOBAL	65
5.5 FATORES LIMITANTES E problemas associados.....	70
5.6 tecnologias promissoras e perspectivas na área.....	71

	15
5.6.1 Ganho Líquido de Energia - NEG.....	72
5.6.2 Produção de metano.....	72
5.6.3 Outros sistemas de produção integrada.....	73
5.6.4 Tratamentos estatísticos.....	75
5.6.5 Engenharia metabólica.....	76
5.6.6 Outros exemplos.....	77
6 conclusão.....	79
REFERÊNCIAS.....	80
HANRAHAN, G.; LU, K.. Application of factorial and response surface methodology in modern experimental design and optimization. Critical Reviews in Analytical Chemistry, v. 36, p. 141-151, 2006.	83
SIGFUSSON, T. I.. Pathways to hydrogen as an energy carrier. Philosophical Transactions of the Royal Society A, v. 365, p. 1025-1042, 2007.....	87
ANEXO A – TRANSFORMAÇÕES DE UNIDADES.....	89

1 INTRODUÇÃO

Grandes esforços têm sido feitos por parte da comunidade científica para desenvolver fontes energéticas capazes de substituir os combustíveis fósseis não renováveis. Dentre as diversas opções, o hidrogênio se destaca devido à sua alta densidade energética, baixa geração de poluentes e eficiência potencialmente maior de conversão para energia útil (HALLENBECK; GHOSH, 2009). Esse atraente carreador energético pode ser gerado de diversas formas, porém o presente estudo concentrou-se na via de produção biológica, que gera, portanto, o bio-hidrogênio.

Essa via consiste na fermentação anaeróbia a partir de biomassa renovável que, entre outras vantagens, possibilita incorporar a geração de energia ao tratamento de resíduos. Os resíduos da indústria alimentícia (efluentes industriais, agrorresíduos, restos alimentares) podem ser aproveitados como matéria-prima no processo, pois se caracterizam como substratos ideais para a produção de H₂ – apresentam alta proporção de compostos orgânicos prontamente degradáveis, especialmente aqueles ricos em carboidratos. São exemplos de carboidratos biodegradáveis presentes em águas residuárias os oriundos da produção de refrigerante (PEIXOTO et al., 2011), queijo (KARGI; EREN; OZMIHICI, 2012), café (JUNG; KIM; SHIN, 2010), cerveja (SHI, et al., 2010), ácido cítrico (ZHI et al., 2010), melão (HAN et al., 2012), vinho de Tequila (BUITRÓN; CARVAJAL, 2010), e ainda, quanto aos agrorresíduos, tem-se o arroz (TAWFIK; SALEM, 2012), a batata (XIE et al., 2008), a batata-doce (LAY et al., 2012), a mandioca (CAPPELLETTI et al., 2011), etc.

As bactérias responsáveis pela conversão dos substratos têm características de fermentação muito diversas, portanto seu comportamento dependerá do tipo e da concentração inicial do substrato utilizado (KIM et al., 2012) e de vários parâmetros, como configuração do reator (JUNG; KIM; SHIN, 2010), pH (YU, et al. 2002), tempo de detenção hidráulica (JO et al., 2008), fornecimento de nutrientes (PEIXOTO et al., 2011), entre outros. Em síntese, as variações de condições operacionais resultarão em diversas comunidades microbianas que, por sua vez, resultarão em diferentes rendimentos de hidrogênio.

Entretanto, existem alguns obstáculos à aplicação prática, acarretados pela conversão incompleta de substrato e pelos baixos rendimentos observados em diversos trabalhos. Tais obstáculos se devem aos limites teóricos das vias metabólicas naturais, pelo fato de ocorrerem reações concorrentes entre si com consumo de hidrogênio ou desvio redutor para outros produtos (ABO-HASHESH; WANG; HALLENBECK, 2011).

Nesse contexto, devido à grande importância do assunto – pela necessidade de desenvolvimento de formas sustentáveis de energia, acrescido ao potencial inovador que a energia de hidrogênio possui – existe uma produção exponencial de trabalhos a respeito nos últimos anos. Mas devido aos obstáculos ainda existentes, aplicações práticas do processo ocorrem em pequeno número, tendo sido relatadas poucas aplicações em escala piloto e nenhum processo biológico em larga escala (BARTACEK; ZABRANSKA; LENS, 2007). Vários pesquisadores afirmam que a energia obtida a partir do hidrogênio é uma inovação tecnológica, é sustentável, mas ainda precisa de muito desenvolvimento e pesquisa.

As pesquisas recentes têm utilizado o conhecimento dos processos metabólicos dos microrganismos que produzem H_2 para aplicar técnicas de otimização dos parâmetros operacionais em diferentes configurações de reatores e organismos. Uma grande parte dos estudos tem sido dirigida para substratos puros (sendo glicose e sacarose os mais utilizados), que são apropriados para o trabalho experimental de base por causa da sua simplicidade e porque as vias catabólicas destes compostos já são conhecidas, mas o seu preço elevado impede a utilização em escala industrial. Dessa forma, os substratos complexos (objetos desta pesquisa) são mais adequados para aplicação prática do que substratos puros; apesar de terem apresentado rendimentos de hidrogênio inferiores, possuem um balanço econômico mais favorável (BARTACEK; ZABRANSKA; LENS, 2007).

No contexto da tecnologia de hidrogênio é possível relacionar os resultados de pesquisas recentes, através de revisão da literatura, e analisar o comportamento das variáveis do processo, uma vez que cada parâmetro produz efeitos diversos na produção de H_2 . Como grande parte dos estudos é dirigida para substratos puros, os trabalhos de revisão conseqüentemente têm se baseado nesse tipo de substrato. Esta pesquisa, por outro lado, tem o interesse apenas em resíduos de diferentes

fontes da indústria alimentícia, sendo um esforço no sentido de verificar a viabilidade de sua utilização para a produção fermentativa de H₂.

2 OBJETIVOS

Analisar a viabilidade da produção de bio-hidrogênio por fermentação anaeróbia a partir de resíduos da indústria alimentícia utilizando os resultados apresentados na literatura.

São objetivos específicos:

- a. relacionar resultados de pesquisas recentes que utilizam agrorresíduos, restos alimentares ou águas residuárias de indústrias alimentícias como substrato para fermentação anaeróbia;
- b. compreender e discutir o comportamento das variáveis do processo;
- c. discutir sobre as barreiras existentes na aplicação prática do processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo abarca o embasamento teórico da pesquisa realizada, a partir do qual os resultados foram discutidos.

3.1 ENERGIA DO HIDROGÊNIO

Uma economia de hidrogênio envolve todos os estágios econômicos desde a produção até seu uso final, passando pela compressão, transporte e estocagem (BOSSEL, 2006). Este estudo se detém no processo de produção.

3.1.1 Características e usos

O hidrogênio, elemento mais leve da tabela periódica, é também o mais abundante do universo (WINTER, 2009). Possui alta reatividade e um elevado calor específico de combustão de 122 kJ g^{-1} (o do metano é $50,1 \text{ kJ g}^{-1}$ e o do etanol apenas $26,5 \text{ kJ g}^{-1}$), o que o torna um combustível altamente energético, além de ser um portador de energia limpa, que não gera subprodutos tóxicos ou gases de efeito estufa, e renovável, já que pode ser produzido de diversas fontes primárias de energia (LEVIN; PITT; LOVE, 2004). A tabela 1 resume algumas propriedades físicas desse elemento.

Atualmente, o hidrogênio é usado para muitas aplicações industriais, como a hidrogenação do petróleo e a síntese de amônia, alcoóis e aldeídos (BARTACEK; ZABRANSKA; LENS, 2007). Outros utilizadores de hidrogênio são os negócios da indústria eletrônica de voo espacial, fabricantes de vidro e alimentos e empresas de equipamentos elétricos. O hidrogênio comercial consiste de hidrogênio gasoso e líquido; em todo o mundo, a quantidade gasosa é cerca de seis vezes maior do que a líquida (WINTER, 2009).

A natureza não fornece hidrogênio como elemento livre; ele está disponível na Terra apenas em compostos e liberá-lo requer energia. Em alguns casos, são

necessárias altas taxas de energia (eletricidade ou calor) para liberar hidrogênio de fontes químicas (BOSSEL, 2006), e para satisfazer as demandas comerciais, é imperiosa uma melhoria contínua nos rendimentos (DAS; KHANNA; VEZIROGLU, 2008). Por isso, vários meios de produção de hidrogênio estão sendo estudados para torná-lo mais viável economicamente (ABO-HASHESH; WANG; HALLENBECK, 2011).

Tabela 1 – Algumas propriedades físicas do hidrogênio

Característica	Valor
Peso molecular	2,01594
Densidade do gás a 0 °C e 1 atm	0,08987 kg m ⁻³
Densidade do sólido a -259 °C	858 kg m ⁻³
Densidade do líquido a -253 °C	708 kg m ⁻³
Temperatura de fusão	-259 °C
Temperatura de ebulição a 1 atm	-253 °C
Temperatura crítica	- 240 °C
Pressão crítica	12,8 atm
Densidade crítica	31,2 kg m ⁻³
Calor de fusão a -259 °C	58 kJ kg ⁻¹
Calor de vaporização a -253 °C	447 kJ kg ⁻¹
Condutividade térmica a 25 °C	0,019 kJ m ⁻¹ °C ⁻¹
Viscosidade a 25 °C	0,00892 centipoise
Capacidade calorífica do gás a 25 °C	14,3 kJ kg ⁻¹ °C ⁻¹
Capacidade calorífica do gás a -256 °C	8,1 kJ kg ⁻¹ °C ⁻¹
Capacidade calorífica do gás a -259,8 °C	2,63 kJ kg ⁻¹ °C ⁻¹

Fonte: Abassi e Abassi (2011)

3.1.2 Processos de geração

Atualmente, 92% do hidrogênio produzido no mundo é proveniente do gás natural (40%), óleo bruto (30%), carvão (18%) e eletrólise da água (4%) (LIN et. al., 2012). A produção desse combustível ocorre basicamente por três formas: a partir de combustíveis fósseis, da fissão nuclear ou de energias renováveis. Sigfusson (2007), Winter (2009) e Abbott (2010) mencionam as possibilidades por combustíveis fósseis através da reforma a vapor, oxidação parcial ou gaseificação; por fissão nuclear

através de vários ciclos termoquímicos, que não tem emissão de carbono, mas apresentam problemas associados aos resíduos nucleares pelo fato da energia primária ser nuclear; e ainda a partir de energia renovável, sendo exemplos:

- a eletrólise da água, cujo balanço energético é desfavorável;
- um consórcio com energia eólica ou solar, onde essas são usadas para realizar a eletrólise da água;
- aberturas geotérmicas, pois gases geotérmicos contêm hidrogênio, alguns casos em quantidade suficiente para a produção economicamente viável; e
- através de processos biológicos, que levam à produção do chamado bio-hidrogênio.

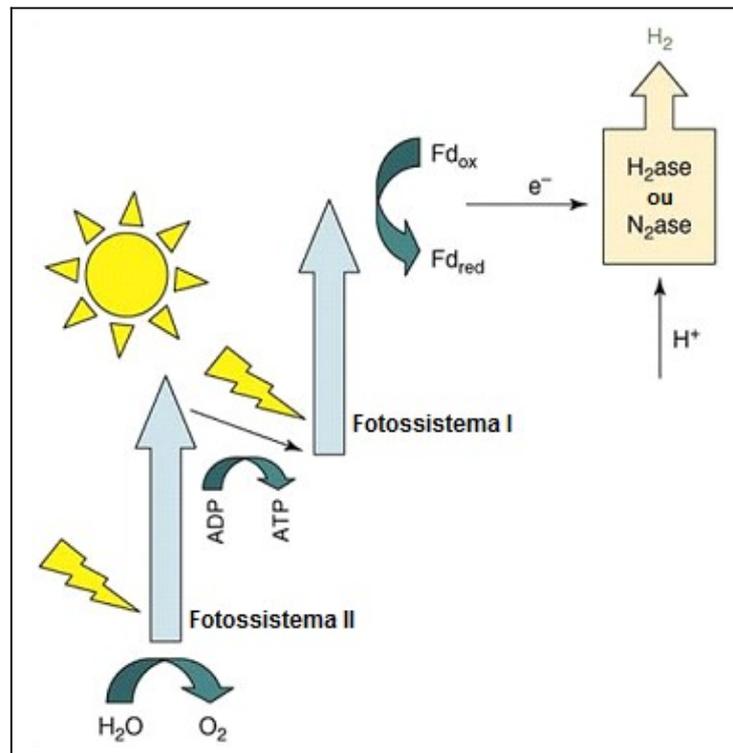
Todas as tecnologias de bio-hidrogênio dependem de uma enzima hidrogenase ou nitrogenase para a produção de H_2 . A energia para a reação pode ser retirada diretamente da luz solar ou de forma indireta pelo consumo de compostos de carbono derivados da fotossíntese. Cada abordagem tem aspectos positivos e negativos, todas com sérias barreiras técnicas que precisam ser superadas antes de se tornarem práticas (HALLENBECK; GHOSH, 2009). Dentre esses processos, se destacam a biofotólise direta, a foto fermentação e a fermentação em fase escura.

Na biofotólise direta (figura 1), um organismo que realiza fotossíntese, como uma alga verde ou cianobactéria, utiliza a energia solar capturada para quebrar a molécula de água (produzindo O_2) e reduzir a ferredoxina, que pode por sua vez, reduzir uma hidrogenase ou nitrogenase, ambas sensíveis ao oxigênio, e assim produzir H_2 . As vantagens do processo são a abundância de substrato (água) e a formação de produtos simples (H_2 e CO_2). Por outro lado, o processo possui baixa eficiência de conversão luminosa, hidrogenase sensível ao oxigênio e ainda requer fotobiorreatores caros (HALLENBECK; GHOSH, 2009; LEVIN; PITT; LOVE, 2004).

No processo de foto fermentação (figura 2), um tipo de bactéria fotossintetizante se encarrega de realizar uma fotossíntese anaeróbia, utilizando energia solar para produzir ATP e elétrons de alta energia (por meio de fluxo reverso de elétrons), que reduzem a ferredoxina. ATP e ferredoxina reduzida conduzem a redução de prótons de hidrogênio pela nitrogenase. Como esses organismos não podem obter elétrons a partir da água, eles usam os compostos orgânicos como substratos, sendo geralmente ácidos orgânicos. São vantagens deste processo a conversão completa dos ácidos orgânicos a H_2 e CO_2 (ou seja, um elevado

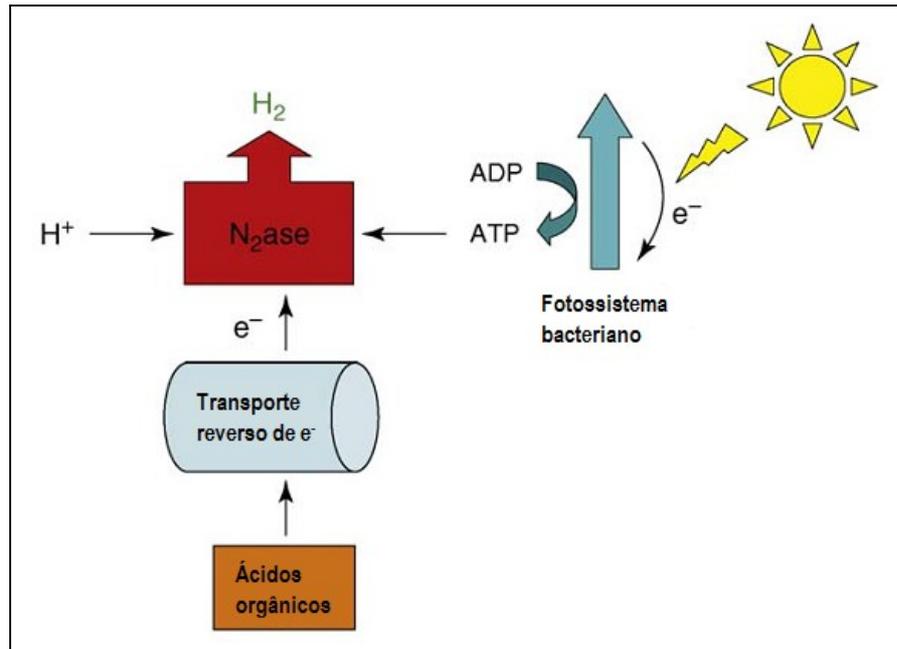
rendimento de H_2) e a possibilidade de associação com o tratamento de resíduos. As desvantagens são a baixa eficiência de conversão luminosa, a alta demanda de energia pela nitrogenase e, como na fotólise direta, o requerimento de fotobiorreatores caros (HALLENBECK; GHOSH, 2009; LEVIN; PITT; LOVE, 2004).

Figura 1 – Biofotólise direta



Fonte: Hallenbeck e Ghosh (2009)

Figura 2 – Foto fermentação

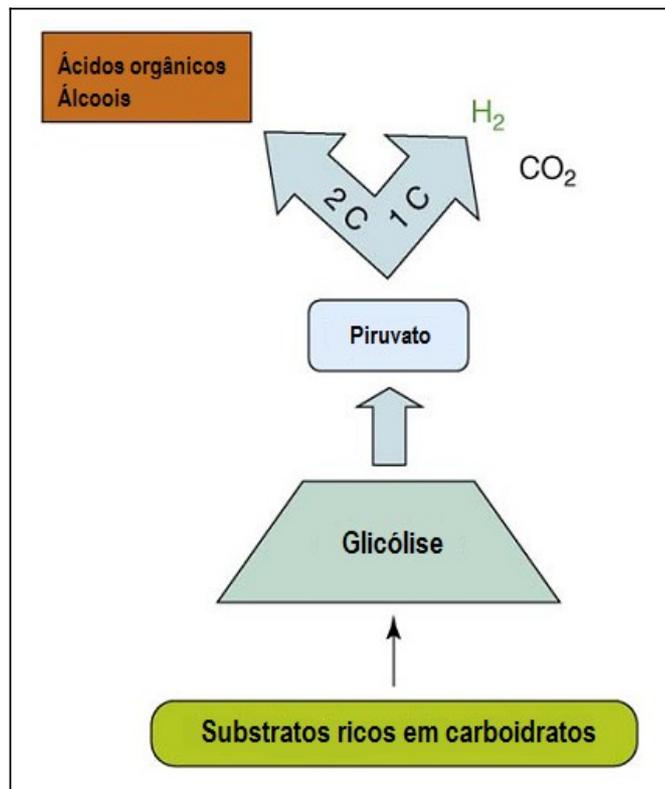


Fonte: Hallenbeck e Ghosh (2009)

No processo de fermentação em fase escura – FFE (figura 3) uma variedade de microrganismos podem ser usados anaerobicamente para converter substratos ricos em carboidratos a hidrogênio e outros produtos, principalmente ácidos (lático, acético, butírico, etc.) e álcoois (etanol, butanol, etc.). O baixo rendimento de H_2 e a grande quantidade de produtos secundários formados ainda são obstáculos à aplicação prática. Por outro lado, não há necessidade de nenhuma fonte de energia luminosa, a tecnologia do reator é simples e ainda há uma variedade de resíduos que podem ser usados para gerar energia (HALLENBECK; BENEMANN, 2002). A FFE também é denominada *dark fermentation*.

Como pode ser visto, existe uma grande variedade de métodos alternativos disponíveis para a produção de hidrogênio. Os métodos biológicos têm sido destacados como uma rota atraente por diversos autores (ARGUN et al.; 2008; AZBAR et al., 2009; CAPPELLETTI et al., 2011; KIM, D-H; KIM, M-S, 2012) pelas diversas vantagens que possuem, mas especialmente por permitirem que o tratamento de resíduos seja incorporado ao processo.

Figura 3 – Fermentação em fase escura – FFE



Fonte: Hallenbeck e Ghosh (2009)

Apesar disso, Perera et al. (2010) explicam que dois fatores fundamentais devem ser avaliados quando se compara processos de produção de bio-hidrogênio: a quantidade de elétrons que podem ser transferidos a partir do substrato para o produto final, servindo como transportador de energia, e o ganho líquido de energia (NEG – *Net Energy Gain*) do processo. Enquanto quase todos os elétrons do substrato são direcionados para o hidrogênio na biofotólise e foto fermentação, apenas uma fração dos elétrons da matéria-prima é encaminhada para hidrogênio na FFE, já que grande parte é encaminhada para produtos metabólicos solúveis. Quanto ao NEG, este é calculado pela diferença entre a entrada de energia no sistema e a quantidade de energia obtida; segundo os autores, além de o hidrogênio ser produzido por matérias-primas renováveis, é primordial que o processo apresente um NEG positivo.

3.1.3 Associação com tratamento de efluentes

Entre os desafios na consolidação da produção de bio-hidrogênio, os custos de produção podem representar um grande problema, entre eles o elevado preço da matéria-prima – plantação, colheita, transporte e pré-processamento. A solução evidente para este problema inclui o uso de matéria-prima de baixo custo: biomassa renovável e resíduos biológicos (DAS; KHANNA; VEZIROGLU, 2008).

Quanto ao tratamento de efluentes, geralmente o esgoto é tratado por métodos químicos, físicos ou bioquímicos, sem ciclos de energia renováveis. O aparecimento da biotecnologia pode atenuar a carga poluente da indústria ao utilizar bactérias para consumir a matéria orgânica e produzir biogás, como hidrogênio e metano, o qual, por sua vez, pode ser empregado como uma fonte de energia para o processo de tratamento de águas residuárias (VAN GINKEL; OH; LOGAN, 2005).

Por esse motivo, a alternativa de utilizar água residuária como matéria-prima para produção de H₂ tem recebido crescente atenção. E além de incorporar a geração de energia aos atuais métodos de tratamento de resíduos, é um processo relativamente barato e simples (HALLENBECK; BENEMANN, 2002), com baixos requisitos de nutrientes e NEG positivo (PERERA et al., 2010).

Mas, apesar dos benefícios proporcionados, a conversão microbiana de águas residuárias em bio-hidrogênio por fermentação anaeróbia envolve uma série complexa de reações bioquímicas que se manifesta por grupos diversificados de bactérias (LIN et al., 2012). E ainda deve-se atentar à existência de materiais nocivos e microrganismos autóctones nos resíduos efetivos, que poderiam minimizar o potencial de produção de bio-hidrogênio (JUNG; KIM; SHIN, 2010).

Convém ressaltar que em processos anaeróbios a degradação da matéria orgânica é inferior a dos processos aeróbios, e uma quantidade relativamente baixa de DQO do substrato é transformada em hidrogênio – normalmente apenas 5-10%, no máximo 25% (BARTACEK; ZABRANSKA; LENS, 2007), por isso exigem um tratamento posterior para a obtenção de efluentes de boa qualidade (AZBAR et al., 2009). Por conseguinte, sistemas de produção de hidrogênio por fermentação geralmente consistem de dois reatores: um acidogênico, onde o hidrogênio é produzido, seguido de um metanogênico, onde o restante da matéria orgânica é degradada (HANS; KIM; SHIN, 2005; PEIXOTO et al., 2012).

3.2 BIO-HIDROGÊNIO VIA FERMENTAÇÃO EM FASE ESCURA

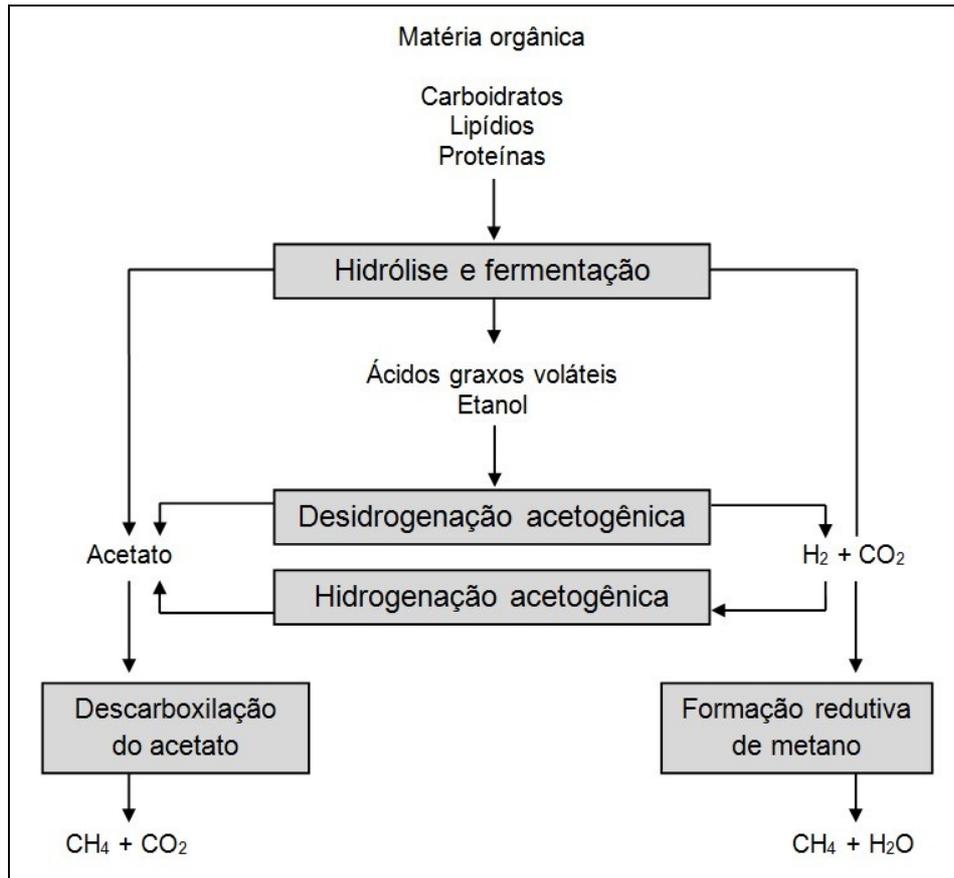
Conforme já mencionado, entre os processos biológicos de produção, a fermentação anaeróbia de resíduos ricos em carboidratos têm recebido considerável atenção de muitos pesquisadores (ARGUN et al., 2008; SHARMA; LI, 2009). Processos anaeróbios têm a vantagem de formarem produtos finais que ainda possuem grande conteúdo energético, e que portanto podem ser usados como fonte de energia (VILLEN, 2002). Nesse contexto, de acordo com Kapdan e Kargi (2006), FFE é uma tecnologia promissora para converter uma variedade de resíduos em hidrogênio e produtos de valor agregado.

3.2.1 Fundamentos da produção biológica de H₂

Em um processo anaeróbio o oxigênio utilizado como aceptor final de elétrons não está na forma livre, e sim ligado a compostos químicos. Villen (2002) representa o processo como ocorrendo em três estágios (figura 4).

No primeiro estágio, as bactérias fermentativas realizam a hidrólise dos carboidratos e a fermentação de proteínas e lipídeos. Ocorre uma degradação da matéria orgânica a ácidos graxos voláteis de cadeia curta, etanol, acetato, H₂ e CO₂ (VILLEN, 2002) – deve-se observar que há produção de hidrogênio.

Figura 4 – Esquema de uma degradação anaeróbia completa da matéria orgânica



Fonte: adaptado de Villen (2002)

Em seguida, durante a etapa da desidrogenação acetogênica, atuam as bactérias produtoras de hidrogênio, que degradam propionato e butirato, produzindo ácido acético, H_2 e CO_2 (mais produção de hidrogênio). Ainda no segundo estágio, na hidrogenação acetogênica atuam as bactérias que podem utilizar hidrogênio, dióxido de carbono e hexoses para produzir ácido acético (observa-se consumo de H_2) (VILLEN, 2002).

Por fim, no último estágio, participam dois grupos distintos de bactérias metanogênicas, utilizando os produtos dos dois primeiros estágios: o primeiro grupo reduz o CO_2 a CH_4 e o segundo descarboxila o ácido acético produzindo CH_4 e CO_2 (VILLEN, 2002). Essa é a fase limitante do processo, pois as bactérias metanogênicas são muito lentas e sensíveis às variações do ambiente. Por essa razão, quando o objetivo é que o processo anaeróbico se complete, devem-se criar condições que se aproximam de seus parâmetros ótimos de crescimento (temperaturas situadas nas faixas mesófila e termófila e pH próximo a 7), pois caso a

sua taxa de reprodução se reduza, haverá um desbalanceamento do processo (APPELS et al., 2008).

Fazendo o balanço dos três estágios, observa-se que o H_2 produzido é totalmente consumido, ou seja, é apenas um intermediário do processo (PEIXOTO, 2008). Por essa razão, quando o objetivo é a produção de hidrogênio e/ou ácidos orgânicos, é desejável que se provoque um desbalanço entre as atividades de bactérias produtoras e consumidoras de hidrogênio (acetogênicas e metanogênicas, respectivamente). Nesse caso, tem-se que a fermentação em fase escura – FFE – é um tipo de digestão anaeróbia que compreende apenas hidrólise e acidogênese (BARTACEK; ZABRANSKA; LENS, 2007).

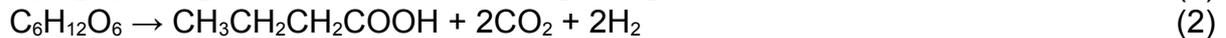
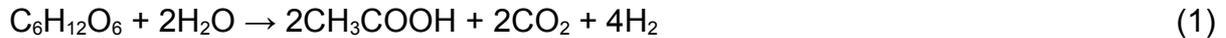
É importante elucidar que nos dois primeiros estágios, onde há geração de hidrogênio, não há remoção de DBO, mas apenas conversão de matéria orgânica a outras formas (ácidos). A DBO é removida no terceiro estágio, quando os ácidos produzidos anteriormente são convertidos a metano, gás carbônico e água. O carbono é removido do meio líquido pelo fato do metano escapar para a atmosfera. Sendo assim, quando o processo é desbalanceado e ocorre acúmulo de ácidos, conseqüentemente tem-se interrupção da remoção da DBO, além da geração de maus odores (VILLEN, 2002).

3.2.2 Eficiência do processo

Na FFE os rendimentos de conversão de substrato são baixos, pelo fato de ocorrerem reações concorrentes entre si (com consumo de hidrogênio ou desvio redutor para outros produtos) e também pelos limites teóricos das vias metabólicas naturais (LEVIN; PITT; LOVE, 2004). Sendo assim, apesar de diversos organismos (bactérias anaeróbias estritas e facultativas) com diferentes vias metabólicas serem naturalmente capazes de realizar essa fermentação, a baixa eficiência na conversão de energia ainda é um obstáculo – não apenas na FFE, mas em todos os processos biológicos (SIGFUSSON, 2007).

A eficiência de conversão de glicose em H_2 depende da via de fermentação utilizada pelos microrganismos. A conversão estequiométrica máxima de 4 mols de H_2 por mol de glicose pode ser conseguida quando o ácido acético é o subproduto da fermentação (Eq. (1)). O rendimento da fermentação é de apenas 2 mols de H_2 se o ácido butírico é o principal subproduto da fermentação (Eq. (2)). Entretanto, se ocorre

produção de ácido propiônico durante a fermentação (Eq. (3)), há consumo de hidrogênio no sistema, enquanto o etanol (Eq. (4)) e o ácido láctico estão envolvidos na via de um saldo zero de H₂ (CAPPELLETTI et al., 2011; JUNG; KIM; SHIN, 2010; PEIXOTO et al., 2011).



Portanto, o máximo rendimento teórico de hidrogênio é conseguido por via de acetato 100%, quando há produção de 4 mol H₂ mol⁻¹ glicose (CHENG et al., 2011); nesse caso, há um máximo de 33% de DQO sendo transformada (BARTACEK; ZABRANSKA; LENS, 2007). Deve-se ressaltar que os rendimentos apresentados são teóricos; na prática, eles são muito mais baixos (ABO-HASHESH; WANG; HALLENBECK, 2011) e são muitos os fatores que afetam as vias de fermentação, incluindo temperatura, pH, inóculo, substrato e métodos de pré-tratamento (CHENG et al., 2011). A pressão parcial de H₂ também é um fator extremamente importante (LEVIN; PITT; LOVE, 2004).

Apesar de o rendimento ótimo de H₂ ser obtido com o acetato como produto final da fermentação, na prática os rendimentos elevados de H₂ são normalmente associados com a produção de butirato, e baixos rendimentos com a produção de propionato e de produtos finais reduzidos da fermentação (por exemplo, álcoois, ácido láctico). Hawkes et al. (2002) explicam que estes últimos representam o hidrogênio que não foi liberado como gás; por isso, durante uma produção de H₂ bem sucedida, concentrações de etanol são baixas. Os produtos finais variam dentro dos limites da mesma bactéria e dependem das condições ambientais e fatores operacionais, que podem afetar o equilíbrio metabólico e a fase de crescimento de culturas em batelada. Os autores exemplificam que as condições que favorecem a produção de solventes para produção comercial já foram objeto de muitos estudos, principalmente no século passado; para produzir H₂ é necessário justamente o inverso destas condições.

Vavilin, Rytow e Lokshina (1995) afirmam que o substrato limitante para a produção de butirato é a glicose, enquanto que o substrato limitante para a produção de propionato é H₂, e os dois grupos de organismos que produzem esses produtos

finais estão em equilíbrio no consórcio microbiano na produção de hidrogênio. Os formadores de propionato podem ser limitados por tratamento térmico do inóculo.

Convém ressaltar que o gás hidrogênio não é o único benefício do processo; os ácidos orgânicos produzidos no reator acidogênico podem ser usados como substrato em um reator metanogênico, para aumentar a eficiência na redução de teor de matéria orgânica e para a produção de metano (LEITE et al., 2008). Ou ainda, os ácidos orgânicos podem ser concentrados para comercialização para indústrias de síntese química e de alimentação. Estes fatos sugerem que a produção de hidrogênio seja sempre associada a uma segunda etapa – produção de metano ou outro processo de utilização de ácidos (CHENG et al., 2011).

Com a finalidade de viabilizar a produção, são aplicadas estratégias de controle operacional nos reatores, apresentadas a seguir.

3.2.3 Tipos de reatores

De acordo com Babu, Mohan e Sarma (2009), a configuração do reator é um dos aspectos mais importantes que influenciam o desempenho global do processo de produção de H₂. Vários tipos de reatores têm sido estudados para gerar bio-hidrogênio de forma eficiente, e cada configuração tem suas próprias vantagens e desvantagens. Para um melhor desempenho na produção, buscam-se biorreatores especializados, ou seja, com instalação mais robusta, desempenho confiável, estabilidade durante longos períodos de tempo (meses) e resistência a flutuações de curto prazo nos parâmetros operacionais (HALLENBECK; GHOSH, 2009).

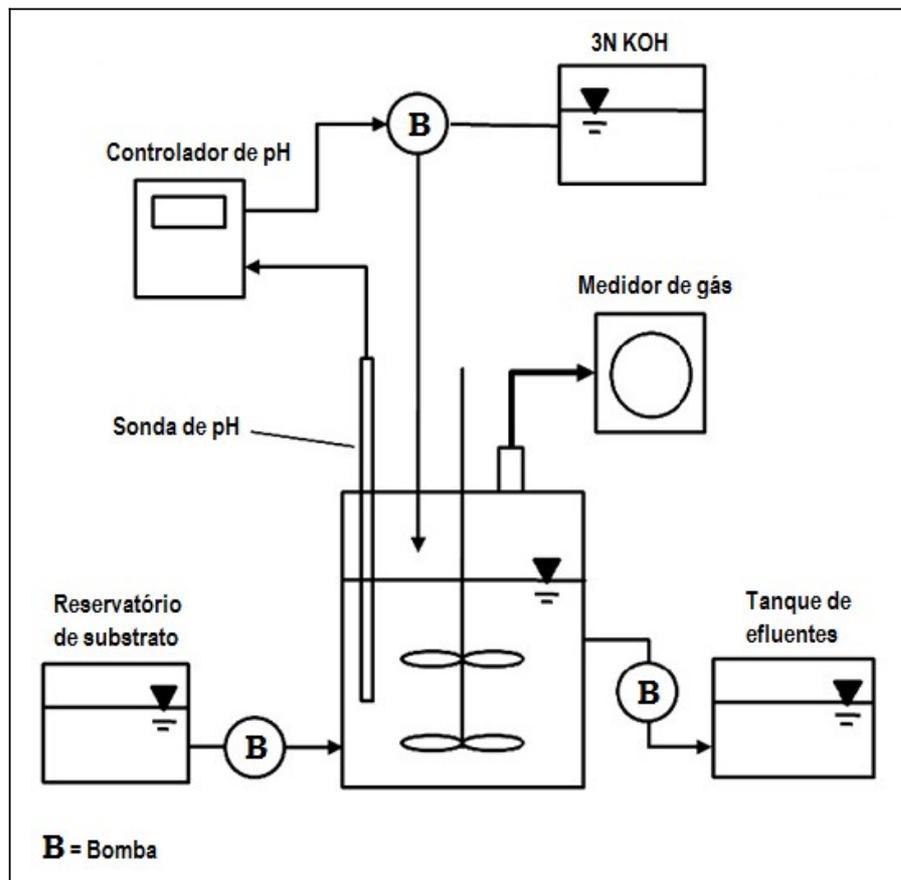
Fermentações de bio-hidrogênio podem ser efetuadas em modo batelada ou contínuo. Uma das vantagens ao utilizar biorreatores em batelada é o melhor controle da população microbiana, devido ao funcionamento cíclico (CHEN, W-H.; SUNGB; CHEN, S-Y., 2009). Enquanto esse modo tem mostrado ser mais adequado para estudos de otimização iniciais, os processos industrialmente viáveis seriam provavelmente melhor executados em modo contínuo ou, pelo menos, semi-contínuo (HALLENBECK; GHOSH, 2009).

O reator mais testado para a produção contínua de hidrogênio é o reator de tanque agitado contínuo – CSTR (figura 5), devido à sua simplicidade de operação e mistura homogênea eficiente (PEIXOTO et al., 2011). No entanto, nestes reatores o TDH controla a taxa de crescimento microbiano e, por isso, deve ser maior do que a

taxa máxima de crescimento do organismo, uma vez que TDHs baixos representam taxas mais rápidas de diluição, que causariam lavagem de células.

Hallenbeck e Ghosh (2009) explicam que uma categoria de reatores de fluxo contínuo, caracterizados pelos meios de retenção física da biomassa microbiana, supera este problema e oferece várias vantagens para um bioprocessamento prático. O fato de o crescimento de microrganismos e a concentração de suas respectivas biomassas serem independentes do TDH, possibilita conseguir concentrações elevadas de células, promovendo altas taxas de produção volumétricas, com possível rendimento elevado, o que permite o uso (e tratamento) de fluxos de resíduos diluídos em reatores de volumes relativamente pequenos.

Figura 5 – Esquema de um reator CSTR



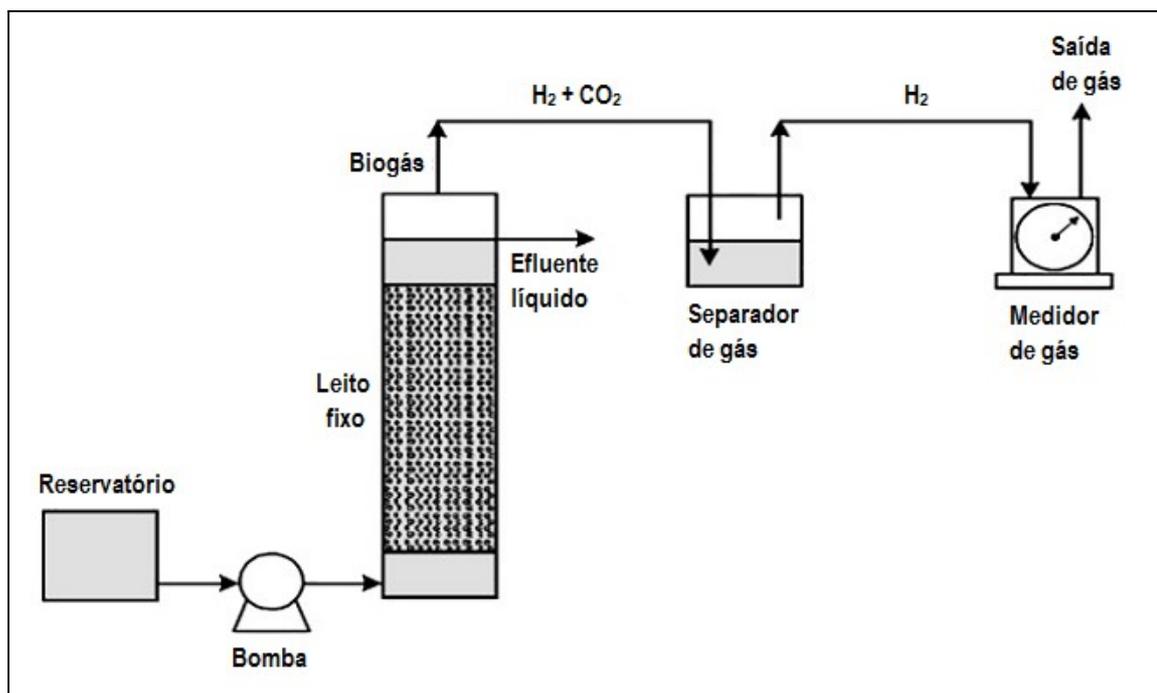
Fonte: Jung, Kim e Shin (2010)

A retenção física de biomassa microbiana tem sido realizada por vários meios diferentes, incluindo o uso da formação natural de flocos ou grânulos de autoimobilização microbiana, imobilização microbiana em materiais inertes, biofilmes com base microbiana ou membranas de retenção (O-THONG et al., 2008). Ou seja,

existem muitas variações, culminando em diferentes configurações de reatores: reator anaeróbio de fluxo ascendente, reator anaeróbio sequencial em batelada, reator horizontal anaeróbio de biomassa immobilizada, reator de leito fixo, entre outros.

O reator anaeróbio de fluxo ascendente – UASB (figura 6) foi recentemente introduzido na produção de hidrogênio fermentativo para superar as deficiências do CSTR, que por ser muito sensível a choques ambientais, pode limitar o aumento da taxa de carregamento orgânico (LEE et al., 2004 apud JUNG; KIM; SHIN, 2010). Com a formação de densos grânulos produtores de hidrogênio, a aplicação do UASB tem melhorado muito a estabilidade de produção a uma elevada taxa de carregamento orgânico (JUNG; KIM; SHIN, 2010). Yu et al. (2002) concluíram que, em comparação com um CSTR, o UASB é um biosistema mais promissor para a produção de hidrogênio a partir de efluentes de difícil degradação por cultura mista de microrganismos anaeróbios.

Figura 6 – Esquema de um reator UASB



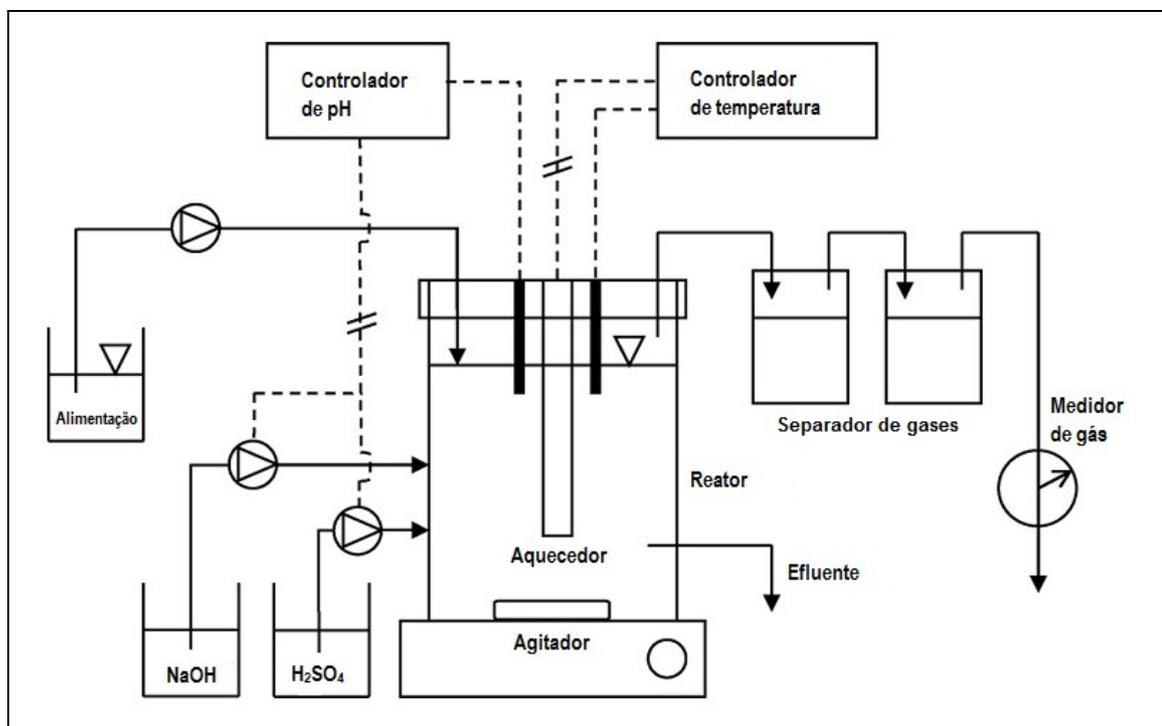
Fonte: Peixoto et al. (2011)

Gavala, Skiadas e Ahring (2006) compararam a produção biológica de hidrogênio nos biorreatores CSTR e UASB em vários tempos de detenção hidráulica. A configuração do reator UASB se mostrou mais estável que a do CSTR em relação a produção de hidrogênio, pH, consumo de glicose e formação de subprodutos. Além

disso, a taxa de produção de hidrogênio no reator UASB foi significativamente maior em comparação com a do CSTR para TDHs baixos, enquanto o rendimento de hidrogênio foi maior no CSTR para todos os TDHs testados.

Quanto aos reatores anaeróbios sequenciais em bateladas – ASBR (figura 7), Dugba e Zhang (1999) reconhecem que suas principais vantagens, quando comparados com os processos CSTR, incluem um elevado grau de flexibilidade do processo e nenhum requisito de um clarificador separado. De acordo com Lin et. al. (2012), esse reator é um dos novos e promissores processos anaeróbios de alta taxa.

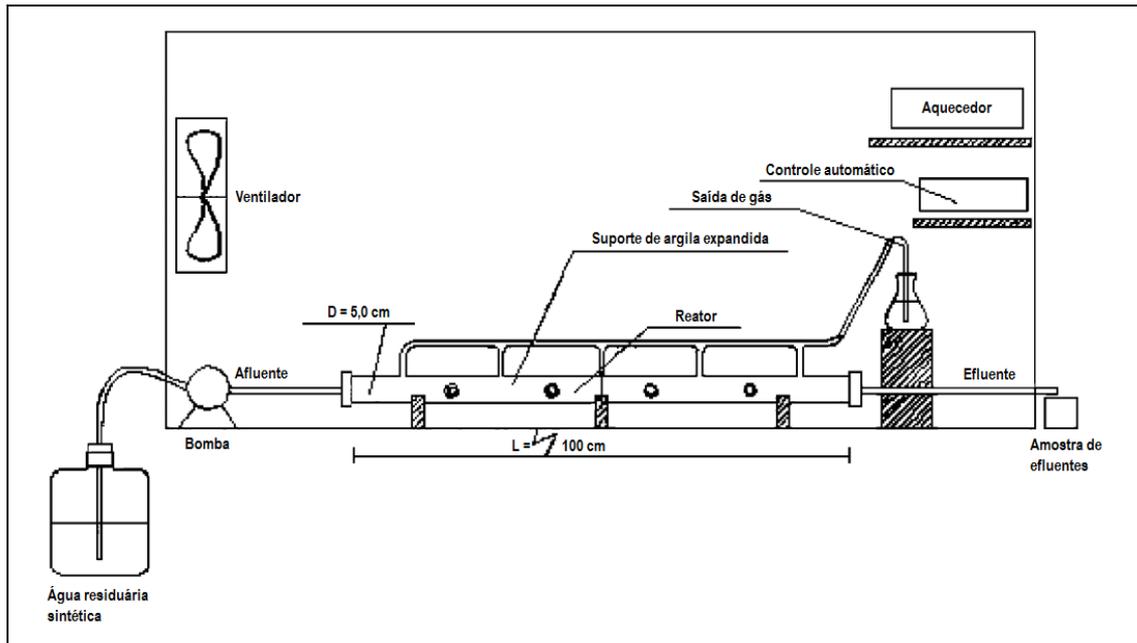
Figura 7 – Esquema de um reator ASBR



Fonte: Sreethawong et al. (2010)

Uma vantagem da configuração do reator horizontal anaeróbio de biomassa imobilizada – HAIB (figura 8) é a separação entre o líquido e o gás, reduzindo a possibilidade de interações e reações da fase gasosa com a fase líquida devido à remoção de biogás ao longo do reator (LEITE et al., 2008).

Figura 8 – Esquema de um reator HAIB



Fonte: Leite et al. (2008)

A configuração de um reator de leito-fixo também apresenta certas vantagens em comparação aos reatores já mencionados, incluindo a construção simples e maior tempo de retenção de células, o que é essencial para a produção de hidrogênio, uma vez que maior parte dos reatores de alta taxa são operados a TDHs muito baixos. Além dessas vantagens, as matrizes de suporte podem ser feitas de material reciclado e não há necessidade de agitação mecânica ou um aparelho de recirculação nesta configuração, resultando em baixos custos de construção e operação do reator. Mesmo assim, algumas desvantagens devem ser tidas em conta, tal como o desenvolvimento de microrganismos indesejados associados ao material suporte; entupimento do leito empacotado, devido à mistura ineficiente e ao acúmulo de biomassa e biopolímeros nos interstícios; e conversão incompleta de substratos, devido à baixa eficiência de transferência de massa (LIN et. al., 2012; PEIXOTO et al., 2011).

O maior avanço nos reatores acima mencionados – que utilizam biomassa imobilizada – em relação ao CSTR é a maior taxa de produção volumétrica, que pode ser até 50 vezes maior. Além disso, estes tipos de reatores apresentam um ambiente favorável para o desenvolvimento e manutenção de um consórcio microbiano misto. Por outro lado, um problema que podem apresentar é a perda de hidrogênio através da formação de metano; já que o crescimento celular não estará mais diretamente controlado pelo TDH, metanogênicos de crescimento lento podem florescer mesmo

com altas taxas de transferência de líquido. Deve notar-se que os rendimentos de hidrogênio obtidos com estes sistemas não são maiores do que os obtidos com o CSTR; alguns autores afirmam, inclusive, que o tipo de reator não tem influência significativa sobre o rendimento (HALLENBECK; GHOSH, 2009).

3.2.4 Influência do TDH

O tempo de detenção hidráulica – TDH refere-se ao tempo médio de permanência do líquido no interior do reator, podendo ser encontrado pela divisão entre volume e vazão média afluente.

O TDH afeta o balanço entre bactérias produtoras de H₂ e outras na cultura mista; se o TDH é curto, anaeróbios facultativos são predominantes no sistema em virtude de seu tempo menor de geração (8 a 12 h) se comparados ao das bactérias metanogênicas (1 a 2 dias). Por outro lado, um TDH muito baixo acarreta ao processo uma baixa eficiência (YANG et al., 2006). Por isso, deve ser encontrado o TDH ótimo para cada caso específico de reator, concentração de substrato e condições de operação.

3.2.5 Características do substrato

Cheng et al. (2011) explicam que uma biomassa como matéria-prima ideal para produzir bio-hidrogênio deve ter alta produtividade, geração sustentável (com um mínimo de concorrência com a produção de alimentos pelos recursos de solo e água) e alta eficiência de conversão de energia.

De forma geral, podem ser utilizados na fermentação para produção de bio-hidrogênio: substratos puros (glicose, celulose, amido), substratos complexos (beterraba, grama), resíduos sólidos (restos orgânicos) e águas residuárias industriais (usina de açúcar, indústria de papel). São mais adequados os resíduos que possuem alta proporção de compostos prontamente degradáveis (carboidratos), concentração suficiente (em termos de DQO) para que a conversão seja energeticamente favorável e, se possível, temperatura mais alta. Em alguns casos, pode ser necessário um mínimo de pré-tratamento (BARTACEK; ZABRANSKA; LENS, 2007).

Uma grande parte dos estudos tem sido dirigida para substratos puros, como por exemplo em Amorim et al. (2009), Amorim; Sader e Silva (2012), Hussy et al. (2005), Leite et al. (2008), sendo glicose e sacarose os mais utilizados. Bartacek,

Zabranska e Lens (2007) explicam que estes substratos são apropriados para o trabalho experimental de base por causa da sua simplicidade e porque as vias catabólicas destes compostos já são conhecidas, mas o seu preço elevado impede uma utilização em escala industrial. Por isso os substratos complexos são mais adequados para uso industrial do que substratos puros; podem apresentar rendimentos de hidrogênio inferiores, mas a economia global da tecnologia é mais sustentável.

Com relação ao efeito no processo fermentativo, sabe-se que concentrações mais elevadas do substrato podem aumentar a eficiência da produção de hidrogênio, mas quando o substrato excede um nível de limiar também podem ocorrer inibições na produção; assim sendo, não existe uma concentração ideal de substrato definida (LAY et al., 2010).

Na maior parte das águas residuárias, nitrogênio e fósforo são limitantes para a atividade dos microrganismos utilizados em sistemas de tratamento (VAN GINKEL; OH; LOGAN, 2005). Alguns autores avaliam o potencial para a produção de H_2 comparando a adição ou não de nutrientes, visando a determinar a necessidade de suplementação do meio (PEIXOTO et al., 2008; VAN GINKEL; OH; LOGAN, 2005). Também há estudos sobre os efeitos das relações entre os macronutrientes, como razões C/N e C/P, de modo a determinar a influência dessas razões sobre o rendimento e a taxa de formação de hidrogênio (ARGUN et al., 2008).

Em concentrações mais altas de nitrogênio mais fósforo é requerido, ou seja, os requisitos de N e P são proporcionais um ao outro e à fonte de carbono, como resultado da estequiometria predominante do metabolismo anaeróbico. As razões C/N e C/P mais altas são responsáveis por melhor desempenho na produção porque a carência de nitrogênio permite o controle do crescimento da biomassa, o que resulta em maiores produtividades de hidrogênio, uma vez que a presença excessiva de nitrogênio no meio leva ao crescimento dos mesmos em vez da produção de gás; caso contrário, pode ocorrer inibição na formação de hidrogênio por meio de alterações das rotas metabólicas dos microrganismos envolvidos (ARGUN et al., 2008; PEIXOTO, 2011; ROJAS, 2010; SREETHAWONG et al., 2010).

A concentração de substrato ($gDQO L^{-1}$) alimentada no processo em um dado período de tempo é chamada de taxa de carregamento orgânico (ou OLR – *organic loading rate*). A taxa de produção de bio-hidrogênio em um sistema contínuo é

dependente da OLR, que pode ser controlada pelo aumento da concentração de substrato ou diminuição do tempo de detenção hidráulica. Mas, se altas OLRs proporcionam um aumento na taxa de produção volumétrica de H₂, o rendimento de hidrogênio sofre efeito contrário; nessas situações, os baixos rendimentos são provavelmente causados pela mudança metabólica para a fase de produção de solventes, o que é desfavorável para a produção de H₂ (LIN et al., 2012).

3.2.6 Pré-tratamento e efeito do inóculo

Para favorecer o desenvolvimento de produtores de bio-hidrogênio e inativar os consumidores, como os metanogênicos, é necessário o pré-tratamento da cultura mista por métodos térmico ou ácido. No processo de tratamento térmico do lodo, a produção de H₂ depende, principalmente, da duração do tratamento; a desvantagem principal é a resistência de alguns metanogênicos ao calor, o que permite a produção de certa quantidade de metano. O pré-tratamento ácido, por sua vez, proporciona alta eficiência na remoção de metanogênicos, mas também menor quantidade de produção de bio-hidrogênio com respeito à remoção de substrato, se comparado ao tratamento térmico. Dessa forma, uma combinação adequada dos métodos de pré-tratamento pode melhorar o desempenho na produção (LIN et al., 2012).

A produção de hidrogênio ocorre por meio de uma variedade de bactérias anaeróbias facultativas que apresentam altas taxas de crescimento, tais como *Escherichia coli* e *Enterobacter aerogenes*, e também por anaeróbios estritos, como *Firmicutes sp.* Bactérias anaeróbias têm características de fermentação muito diversas e, conseqüentemente, as condições operacionais, tais como tipo de substrato, temperatura, pH, TDH e taxa de aplicação de substrato afetam significativamente a estrutura da comunidade bacteriana do biorreator, influenciando diretamente as vias metabólicas e, conseqüentemente, a eficiência da produção de bio-hidrogênio (BADIEI, 2012). Durante os experimentos de Leite et al. (2008) em um reator HAIB, foi observada uma alta diversidade de morfologias: vibrio, bastonetes, coco, filamentos, levando a conclusão de que estes microrganismos foram responsáveis por diferentes vias de conversão de glicose a ácidos e H₂.

Culturas puras que podem produzir hidrogênio a partir de carboidratos incluem espécies de *Enterobacter sp.*, *Bacillus* e *Clostridium sp.*; culturas mistas enriquecidas

de ambientes naturais são relatadas principalmente com *Clostridium* (AZBAR et al., 2009; CHONG et al., 2009; JEONG et al., 2008). Hidrogênio, etanol e ácidos orgânicos de baixo peso molecular também podem ser produzidos pela *Spirulina platensis*, sob condição anaeróbia (CHENG et al., 2011). Mais recentemente, algumas bactérias termofílicas (por exemplo, *Thermotoga neapolitana*, *Thermotoga elfii* e *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*) foram identificadas como capazes de produzir hidrogênio por FFE (VRIJE et al., 2002; IVANOVA; RÁKHELY; KOVÁCS, 2009; NGO; NGUYEN; BUI, 2012; NGUYEN et al., 2008). Existem relatos inconsistentes sobre o potencial de *Lactobacillus* para esse tipo de produção; quanto ao *Streptococcus*, há relatos referentes a não produtividade de hidrogênio por esse gênero, apesar de serem facilitadores de agregação de organismos produtores de hidrogênio (BADIEI, 2012).

Entre as alternativas de microrganismos disponíveis para a conversão de substratos, *Clostridium sp.* e *Enterobacter sp.* são os mais eficazes produtores de hidrogênio por fermentação. A principal vantagem do *Enterobacter sp.* é sua resistividade ao oxigênio, por ser um microrganismo facultativo; no entanto, o estritamente anaeróbio *Clostridia sp.* possui um rendimento de hidrogênio substancialmente superior em relação ao *Enterobacter sp.* (mais que o dobro) e, além disso, é capaz de formar esporos em resposta às condições ambientais desfavoráveis, como a falta de nutrientes ou aumento de temperatura (HAWKES et al., 2002).

Tanto culturas mistas como culturas puras têm sido amplamente utilizadas para a fermentação de águas residuárias. Embora seja possível alcançar um maior rendimento de hidrogênio com a utilização de uma cultura pura, esta é menos útil para aplicações industriais, porque pode ser facilmente contaminada por consumidores de hidrogênio diversos, como bactérias redutoras de sulfato ou metanogênicas (BARTACEK; ZABRANSKA; LENS, 2007). Além disso, culturas mistas têm revelado maior produção de hidrogênio por serem mais resistentes à condições ambientais desfavoráveis (BADIEI, 2012), ou seja, são mais estáveis durante o processo e mais fáceis de controlar (WANG; WAN, 2009b). Outra vantagem é que podem utilizar uma gama ampla de substratos, já que a comunidade microbiana mista tem a capacidade de se adaptar a uma variedade de fontes de carbono e de nutrientes para produzir bio-hidrogênio (LIN et al., 2012).

3.2.7 Importância do pH

O controle de pH é crucial para a produção por FFE porque esse parâmetro tem grande efeito sobre a atividade da enzima hidrogenase e sobre as vias metabólicas, interferindo na atividade de microrganismos ao influenciar a conversão de substrato e o desempenho de bactérias produtoras de hidrogênio (TEMUDO; KLEEREBEZEM; LOOSDRECHT, 2007).

A explicação para a importância desse parâmetro reside no fato de que o hidrogênio é produzido durante a fase de crescimento exponencial do microrganismo. Quando a população atinge a fase estacionária de crescimento, as reações podem se deslocar da fase de produção de hidrogênio/ácidos para uma fase de produção de solvente, e esta mudança pode ser ativada por um nível inadequado de pH (BARTACEK; ZABRANSKA; LENS, 2007). De maneira geral, o aumento de pH afeta fortemente a produção total de ácidos orgânicos e hidrogênio, causando a diminuição da produção total. Por outro lado, quando o pH do meio de fermentação é muito baixo, a atividade metabólica da população bacteriana produtora de hidrogênio pode ser inibida ou pode haver uma interrupção na via metabólica que resulta na cessação da produção de H₂ (LIN et al., 2012).

No estudo de Leite et al. (2008), o aumento do pH (acima de 5,0) interferiu na fermentação e afetou fortemente a produção total de ácidos orgânicos e hidrogênio, causando a diminuição da produção total, exceto a de ácido propiônico, que melhorou com o aumento da alcalinidade – o que não é desejável, pois com a produção desse ácido há consumo de H₂ no sistema. De modo geral, a alcalinidade foi apontada como sendo o principal parâmetro que afetou a produção; o sistema produziu excelentes resultados quando operando sem agente tampão.

Há recomendações de vários autores sobre qual seria o pH mais adequado para a atividade de cada microrganismo. De acordo com Lin et al. (2012), é bastante evidente na literatura de produção de H₂ que, independentemente de ser processo contínuo ou batelada, o melhor pH operacional para FFE é na faixa entre 5,5 e 6,0. Bartacek, Zabranska e Lens (2007) compilaram resultados sobre o pH ótimo de bactérias definidos em alguns trabalhos experimentais; os valores apresentados

variaram dentro de uma faixa ótima e estão sintetizados na tabela 2, onde pode ser observada uma faixa com maior amplitude de valores.

Tabela 2 – Faixa de pH ótimo de algumas bactérias produtoras de H₂

Bactéria dominante	Faixa de pH ótimo
<i>Clostridium sp.</i>	4,5 – 6,0
<i>Thermoanaerobacterium sp.</i>	6,5 – 7,0
<i>Enterobacter aerogenes</i>	6,0 – 6,5
<i>Citrobacter sp.</i>	7,0
<i>Rhodobacter sp.</i>	7,5

Fonte: adaptado de Bartacek, Zabranska e Lens (2007).

3.2.8 Efeito da temperatura

A produção fermentativa de bio-hidrogênio por culturas mistas tem sido realizada principalmente sob condições mesofílicas (aprox. 37 °C) e termofílicas (aprox. 55 °C). O processo termofílico tem o potencial de alcançar o melhor rendimento e a maior taxa de produção de hidrogênio. Isso porque temperaturas mais elevadas incluem taxas mais rápidas de reação e, portanto, menor volume de reator, além de supressão de produtores de solventes e efeitos inibitórios de ácidos graxos voláteis (WANG; WAN, 2008). No entanto, a maioria dos trabalhos na área têm sido feitos em temperaturas mesofílicas (aprox. 37°C) porque grande parte das bactérias produtoras de hidrogênio (por exemplo, *Clostridium*) apresenta essa faixa de temperatura como ótima (BARTACEK; ZABRANSKA; LENS, 2007).

Perera et al. (2010) defendem que, durante o desenvolvimento da biotecnologia de produção de hidrogênio, é muito importante que o sistema seja operado a temperaturas mais baixas, o que proporciona não apenas um NEG positivo, como também segurança durante a manutenção e monitoramento. Segundo os autores, apesar de temperaturas mais elevadas serem vistas como favoráveis para a solubilização de resíduos, a energia térmica necessária para manter a fermentação nessas temperaturas elevadas pode diminuir a viabilidade e a sustentabilidade do processo.

A explicação para um inconveniente de trabalhar com altas temperaturas é que essas podem reduzir o desempenho dos sistemas de FFE devido à inativação da enzima hidrogenase na fermentação bacteriana. Em reatores em batelada com controle de pH insuficiente ou deficiente, a cinética mais rápida de fermentação

devido à temperatura mais elevada pode resultar na acumulação dos ácidos graxos voláteis, levando a um declínio abrupto de pH (<4,5) e então provocar uma mudança no modo de fermentação da produção de ácido para a produção de solvente, perdendo assim hidrogênio gasoso na formação de solventes (PERERA et al. 2010).

3.3 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

Crittenden e Kolaczowski (1995) definiram resíduo como qualquer elemento que não seja considerado produto ou matéria-prima dentro da especificação, esteja fora do prazo de validade ou contaminado, água residuária e produtos de limpeza associados às operações de higienização das instalações e dos equipamentos, resíduos dos equipamentos do final de produção, vazamentos acidentais de líquidos, emissões fugitivas, descarga de produtos gasosos, resíduos de máquinas e acabamentos. No processo industrial, o resíduo representa perda de matérias-primas, insumos, subprodutos ou produto principal, o qual requer tempo e capital para o seu gerenciamento.

Por outro lado, os resíduos podem conter muitas substâncias de alto valor e ser convertidos em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários, necessitando, para isso, que sejam empregadas tecnologias adequadas. Numerosas substâncias relacionadas ao processo de produção de alimentos são adequadas para separação e reciclagem, o que torna necessário um inventário completo, baseado numa visão holística da indústria de alimentos contendo dados sobre ocorrência, quantidade e utilização dos resíduos (LAUFENBERG et al., 2003 apud PELIZER; PONTIERI; MORAES, 2007).

Conforme já mencionado neste trabalho, existem diversos estudos sobre produção de hidrogênio utilizando substratos de meio sintético (açúcar simples, amido, etc), porém não são viáveis para utilização devido ao seu custo elevado (AZBAR et al., 2009). Como um dos critérios mais importantes do processo é a viabilidade econômica, a produção biológica de hidrogênio se torna atraente justamente pelo fato de os resíduos orgânicos poderem ser utilizados como matéria-prima (PEIXOTO et al., 2011). E é por isso que as águas residuárias industriais, os resíduos de culturas energéticas e os restos alimentares são um substrato ideal para a fermentação do hidrogênio, por serem matérias-primas que não implicam elevados custos de produção. Convém ressaltar que esses efluentes podem exigir pré-

tratamento para o balanceamento nutricional e para remover componentes indesejáveis (KAPDAN; KARGI, 2006).

Com relação à atuação das bactérias sobre os compostos, os carboidratos não recalcitrantes são fáceis de hidrolisar em açúcares redutores como a glicose, que tem um elevado potencial para produzir hidrogênio por fermentação anaeróbia. A proteína pode hidrolisar em vários aminoácidos através de um processo complexo, que também pode ser usado por hidrogenase para produzir hidrogênio. Os lipídeos são muito difíceis de hidrolisar em compostos de moléculas pequenas e ser usado pela hidrogenase, portanto o potencial de produção de hidrogênio a partir de lipídeos pode ser ignorado (CHENG et al., 2011).

Dos diferentes resíduos orgânicos disponíveis, os da indústria alimentícia contém amido e/ou celulose, que são ricos em termos de composição de carboidratos. Dessa forma, os substratos orgânicos alternativos que têm sido utilizados incluem resíduos de produção de feijão, águas residuárias de arroz e trigo, efluentes de amido, resíduos de lodo ativado, águas residuárias de melão e açúcar, resíduos sólidos urbanos, restos alimentares de restaurantes, degradação da peptona, materiais lignocelulósicos como palha de arroz, bagaço de coco e cana de açúcar, lodo de celulose e soro de queijo (KHANAL et al., 2004 apud AZBAR et al., 2009).

4 METODOLOGIA

Para o conhecimento de todas as formas de geração biológica, dos obstáculos do processo e das inovações na área, recorreu-se à busca de artigos relacionados à energia a partir de hidrogênio. As palavras-chave mais utilizadas na busca foram

“hydrogen”, “biohydrogen”, “energy”, “wastewater” e “glucose”. Na primeira revisão bibliográfica, não houve restrições quanto às datas de publicação dos artigos.

Para relacionar os fatores que influenciam a produção de H_2 sem fugir ao objetivo da pesquisa – avaliar a produção por um processo biológico específico, e ainda, a partir de determinado substrato –, fez-se uma seleção apenas de artigos científicos que:

- fossem baseados em pesquisas experimentais da produção de H_2 , realizadas preferencialmente nos últimos cinco anos;

- utilizassem a via biológica anaeróbia, em especial a fermentação em fase escura – FFE;

- utilizassem como substrato resíduos da indústria alimentícia, seja água residuária de processo, agrorresíduo ou resto alimentar.

Feita a seleção dos artigos de interesse, foram tabeladas as informações relacionadas às características do substrato, os parâmetros operacionais e resultados da produção, discriminando:

- origem do resíduo
- concentração da fonte de carbono ($g\ DQO\ L^{-1}$);
- tipo de reator
- pH
- TDH (h);
- temperatura ($^{\circ}C$);
- tempo de duração do processo (d);
- rendimento de hidrogênio, máximo e/ou médio ($mol\ H_2\ mol^{-1}\ hexose$);
- taxa de produção volumétrica ($L\ H_2\ L^{-1}\ h^{-1}$);
- produção de ácidos acético, propiônico, butírico e lático, de etanol e produção total de produtos metabólitos solúveis ($mg\ L^{-1}$);
- composição do biogás (% de H_2 , CH_4 e CO_2).

A tabela comparativa foi organizada por ordem alfabética de substrato, o que facilita a comparação de resíduos de mesma origem; substratos iguais aparecem em ordem crescente de rendimento. No intuito de priorizar o conteúdo em detrimento da forma, abriu-se exceção da ordem alfabética apenas para manter substratos iguais na mesma página da tabela.

Na compreensão do comportamento das variáveis, este estudo priorizou a observação do rendimento na produção de H₂, ou seja, foram registradas as condições de operação, taxa de produção volumétrica e formação de subprodutos relativos ao maior rendimento – que representa a relação entre o número de mols de H₂ produzido e o número de mols do substrato consumido. A unidade de rendimento foi padronizada em mol H₂ mol⁻¹ hexose, sendo a hexose representada principalmente pela glicose; nos casos em que a principal fonte de carbono não era uma hexose, foram realizadas transformações de unidades.

Por fim, elaborou-se a discussão dos dados dispostos na tabela de modo a avaliar as condições que permitem o melhor rendimento e maior estabilidade durante a produção, além da identificação de fatores limitantes, tornando possível verificar as barreiras existentes na aplicação prática do processo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Existe uma quantidade relevante de artigos a respeito da produção de hidrogênio, seja pela necessidade de desenvolvimento de formas sustentáveis de energia, seja pelo potencial inovador que a energia de hidrogênio possui. Mas devido

aos obstáculos ainda existentes, são poucas as aplicações práticas do processo. Como a tecnologia de hidrogênio ainda está em fase experimental, as pesquisas recentes têm utilizado o conhecimento dos processos metabólicos dos microrganismos para aplicar técnicas de otimização dos parâmetros operacionais em diferentes configurações de reatores e organismos, com variações no tipo e na concentração inicial de substrato, entre outras.

Uma grande parte dos estudos tem sido dirigida para substratos puros; logo, os trabalhos de revisão bibliográfica também têm se baseado nesse tipo de substrato. Contudo, devido à sustentabilidade da produção quando se utiliza substratos complexos, este trabalho tem o interesse apenas em resíduos da indústria alimentícia.

As tabelas 3, 4 e 5 relacionam os resultados de pesquisas recentes. A tabela 3 lista os rendimentos obtidos para cada tipo de substrato; a tabela 4 relaciona esses rendimentos às condições de operação e taxa de produção volumétrica de hidrogênio; a tabela 5 apresenta a produção de ácidos e a composição do biogás para os rendimentos de hidrogênio observados. Uma vez que o processo de produção é complexo pelo fato de cada parâmetro produzir efeitos diversos na produção, a compilação dos dados facilita a análise do comportamento das variáveis do processo.

Os resultados de rendimento de hidrogênio, taxa de produção volumétrica de hidrogênio, produção de ácidos e etanol, e concentração da fonte de carbono são apresentados nos artigos em unidades diferentes, o que dificulta e, em alguns casos, impossibilita a comparação de resultados com outras pesquisas. As transformações de unidades efetuadas para elaboração das tabelas apresentadas neste capítulo estão detalhadas no Anexo A (página 87).

5.1 RENDIMENTOS DE HIDROGÊNIO

A tabela 3 apresenta os rendimentos de hidrogênio a partir de diferentes substratos. Constata-se que é possível produzir hidrogênio a partir de diferentes resíduos da indústria alimentícia.

Tabela 3 – Rendimentos de hidrogênio a partir de diferentes substratos

Substrato	Y máximo (mol H ₂ mol ⁻¹ hexose)	Y médio (mol H ₂ mol ⁻¹ hexose)	Referência
ácido cítrico	0,84	-	Yang, H. (2006)
amido	1,68	-	Akutsu, Y. (2009)
batata doce	1,24	-	Lay, C. (2012)
café	1,29	-	Jung, K-W. (2010)
cerveja	1,11	-	Shi, X. (2010)
cerveja	1,46	-	Sreethawong, T. (2010)
mandioca	2,41	-	Cappelletti, B. (2011)
melaço	-	0,78	Han, W. (2012)
palha de arroz	0,01	-	Tawfik, A. (2012)
queijo	-	1,03	Kargi, F. (2012)
queijo	-	1,97	Yang, P. (2007)
queijo	-	4,22	Azbar, N. (2009)
refrigerante	-	1,74	Peixoto, G. (2011)
resto alimentar	1,58	-	Jo, J. (2008)
vinhaça	-	0,65	Buitrón, G. (2010)
vinhaça	1,99	-	Fernandes, B. (2010)
vinho de arroz	2,14	-	Yu, H. (2002)

À exceção dos extremos 0,01 (palha de arroz) e 4,22 (queijo), os valores de rendimento obtidos estão dentro de uma faixa esperada. A conversão estequiométrica máxima de 4 mols H₂ mol⁻¹ hexose pode ser conseguida quando o ácido acético é o subproduto da fermentação; o rendimento é de apenas 2 mols H₂ mol⁻¹ hexose se o ácido butírico é o subproduto da fermentação principal; por outro lado, se ocorre produção de ácido propiônico, há consumo de hidrogênio no sistema, enquanto o etanol e o ácido láctico estão envolvidos na via de um saldo zero de H₂.

Se o processo origina vários subprodutos, com reações concorrentes entre si, e a conversão do substrato muitas vezes é incompleta, rendimentos de 0,5 a 3 mols H₂ mol⁻¹ hexose são satisfatórios para substratos complexos.

Yang et al. (2006) produziram hidrogênio utilizando ácido cítrico a partir da água residuária de uma fábrica chinesa. Esse efluente bruto foi utilizado como única fonte de carbono, sem qualquer suplemento de nutrientes balanceados, como nitrogênio, fósforo ou outros microelementos. Foi utilizado um reator UASB feito com aço carbono, de 50 m³ de volume útil e 6 m de altura, ou seja, o experimento foi realizado em condições para escala industrial. Considerando que foi utilizado apenas efluente bruto, os autores avaliaram o rendimento de 0,84 mol H₂ mol⁻¹ hexose como satisfatório e acreditam que os resultados obtidos podem fornecer dados úteis para a produção biológica de hidrogênio em larga escala.

Akutsu et al. (2009) estudaram os efeitos da variação do TDH, pH e concentração de substrato na produção anaeróbia de hidrogênio. Os autores utilizaram água residuária sintética de amido e elucidaram sobre o processo de formação de grânulos na produção, além de avaliarem o desempenho de produção de H_2 , as vias metabólicas e a eficiência de degradação do substrato. O rendimento obtido de $1,68 \text{ mol } H_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose foi comparado com o rendimento de outros trabalhos, inclusive de substratos puros, e esse valor obtido foi considerado satisfatório.

Lay et al. (2012) promoveram a fermentação da batata doce para produção de hidrogênio e etanol, com foco nos efeitos do inóculo, da concentração de substrato, do tamanho de partículas do substrato e do pH inicial de cultivo. O rendimento de $1,24 \text{ mol } H_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose foi afetado de modo significativo pela concentração inicial de substrato e pelo tamanho das partículas.

Jung, Kim e Shin (2010) utilizaram água residuária da produção de café gerada no processo de mistura do café bruto com amido, lactose e açúcar, misturando-a ainda com os ajuntamentos de mercadorias devolvidas. Após 10 dias de operação, 1,5 L de mistura líquida de um reator CSTR foi transferido para um reator UASB como inóculo, baseado na hipótese de que este processo pode facilitar o desempenho de formação de gases. O maior rendimento, de $1,29 \text{ mol } H_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose, foi observado no reator UASB.

Shi et al. (2010) estudaram os efeitos da temperatura, pH e concentração inicial de substrato na produção de hidrogênio a partir da água residuária do sistema de drenagem de uma cervejaria em Hefei (China). Antes de ser utilizada, a água residuária foi filtrada para remover sólidos suspensos. Os autores utilizaram a tecnologia Metodologia de Superfície de Resposta (RSM - *Response Surface Methodology*) para avaliar o rendimento e a taxa máxima de produção de hidrogênio. Além de obter um bom rendimento experimental ($1,11 \text{ mol } H_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose), os autores avaliaram a tecnologia RSM positivamente, sendo uma técnica que permite obter rendimento e taxa de produção máximos simultaneamente.

Sreethawong et al. (2010) utilizaram água residuária contendo glicose como substrato e, para inóculo, lodo coletado de uma estação de tratamento de uma cervejaria em Bangkok (Tailândia). Foram priorizados os estudos de parâmetros operacionais, como taxa de carregamento orgânico, pH e relação DQO:N, e da

composição da produção de ácidos. O rendimento ótimo de $1,46 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose foi obtido com a relação estequiométrica DQO:N de 100:2,4.

Cappelletti et al. (2011) avaliaram a água residuária do processamento da mandioca, um substrato amiláceo, para a produção de hidrogênio a partir de um microrganismo específico, o *Clostridium acetobutylicum*. O processamento da água residuária foi feito em condições de laboratório, a fim de uniformizar a concentração inicial de DQO aplicada ao biorreator. O rendimento de $2,41 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose torna a mandioca um substrato altamente recomendável para a produção de hidrogênio, adicionando valor a um efluente com potencial poluidor.

Han et al. (2012) estudaram o efeito da taxa de carregamento orgânico na produção fermentativa de H_2 e avaliaram a viabilidade da produção de hidrogênio usando água residuária de melaço como substrato. O melaço foi obtido em uma indústria chinesa de refino de açúcar. Apesar do baixo rendimento alcançado ($0,78 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose), os autores compararam a taxa de produção volumétrica de H_2 com a de outros trabalhos, a maioria utilizando substratos puros, e o resultado foi considerado satisfatório.

Tawfik e Salem (2012) utilizaram resíduos de palha de arroz colhidos na cidade de Mansoura (Egito) para estudar os efeitos de diferentes taxas de carga orgânica no rendimento de hidrogênio, conversão de carboidrato e eficiência de remoção de DQO. A palha de arroz foi pré-acidificada antes de ser utilizada. O rendimento de hidrogênio exibiu melhoria constante com o aumento da concentração de DQO, variando de 95,5 para 117 mmol d^{-1} . No entanto, quando esse rendimento é apresentado em $\text{mol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose, o valor é de apenas 0,01, um valor muito baixo se comparado a outros tipos de substrato.

Kargi, Eren e Ozmihci (2012) estudaram o efeito da concentração inicial de substrato sobre o rendimento e taxa de produção de hidrogênio. O substrato utilizado foi pó de soro de queijo, obtido em uma indústria em Izmir. Com um rendimento de $1,03 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose, os autores consideraram o pó de soro de queijo uma abordagem promissora, desde que se atente para o uso de culturas de bactérias eficazes e se otimize condições operacionais.

Yang et al. (2007) compararam a produção de hidrogênio por batelada e por processo contínuo utilizando água residuária que contém soro de queijo, obtendo o

maior rendimento ($1,97 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ hexose}$) com a produção em batelada. Também foi estudada a relação entre as concentrações de substrato e de microrganismos.

Azbar et al. (2009) estudaram a produção contínua de hidrogênio a partir de soro de queijo fresco obtido em uma grande instalação de laticínios em Izmir (Turquia). Os experimentos sofreram alterações na taxa de carregamento orgânico e no TDH a fim de obter as melhores condições de operação. Obtendo o rendimento de $4,22 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ hexose}$ os autores concluíram que o soro de queijo é um excelente substrato para a produção de hidrogênio. Porém, esse é um valor questionável, que deveria ser revisto, uma vez que o limite teórico máximo é de $4 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ hexose}$.

Peixoto et al. (2011), no intuito de estudar a produção de hidrogênio, utilizaram água residuária semissintética oriunda da lavagem de tanques utilizados para a produção de refrigerantes, sendo a sacarose o carboidrato principal. Dois experimentos foram submetidos às mesmas condições operacionais, diferindo apenas pela adição de meio contendo macro e micronutrientes ao substrato em um dos reatores. O reator que não recebeu adição de nutrientes obteve melhor rendimento ($1,74 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ hexose}$).

Jo et al. (2008) isolaram a bactéria produtora de hidrogênio *Clostridium tyrobutyricum* JM1 por um processo de tratamento de restos alimentares. O reator foi operado em diferentes TDHs para avaliar o desempenho da bactéria na produção de H_2 . O rendimento de $1,58 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ hexose}$ levou os autores a concluir que esse microrganismo é eficaz e estável para a produção contínua de hidrogênio.

Buitrón e Carvajal (2010) realizaram diversos experimentos para estudar os efeitos da concentração inicial de substrato, temperatura e TDH na produção de hidrogênio. O substrato utilizado foi a vinhaça de uma indústria de Tequila em Guadalajara (México). O maior rendimento obtido foi $0,65 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ hexose}$, um valor baixo, mas que não inviabiliza o processo, considerando que o substrato era um resíduo e foi reutilizado.

Fernandes et al. (2010) realizaram experimentos para avaliar o potencial de produção de hidrogênio por diferentes tipos de substratos através de ensaios simples em reatores de batelada em escala de bancada, usando sacarose como substrato controle. Um dos substratos utilizados foi a vinhaça obtida a partir da destilação do álcool de milho em Piracicaba (Brasil); também foram utilizados esgoto doméstico e glicerina. Os melhores resultados foram obtidos a partir da vinhaça (rendimento de

1,99 mol H₂ mol⁻¹ hexose), mesmo se comparados aos resultados da sacarose, um substrato puro.

Yu et al. (2002) utilizaram água residuária de vinho de arroz, obtido em uma destilaria de vinho em Jinzi (China). O objetivo do estudo foi verificar efeitos individuais dos parâmetros operacionais a partir de culturas mistas. O rendimento de 2,14 mol H₂ mol⁻¹ hexose é superior ao rendimento de muitos trabalhos que utilizam substratos puros, como a glicose.

5.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E TAXA DE PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA

Muitas pesquisas optam por alterar um ou mais parâmetros operacionais a partir do mesmo substrato, a fim de obter a melhor condição de operação do processo. A tabela 4 apresenta as condições de operação e a taxa de produção volumétrica de hidrogênio para os rendimentos máximos e/ou médios verificados. Pode ser observado que maior rendimento não significa necessariamente a melhor taxa de produção volumétrica; em alguns trabalhos observam-se justamente efeitos contrários. Na sequência da tabela 4, a discussão detalhada dos resultados possibilita um melhor entendimento sobre tais condições.

Convém ressaltar que para a concentração do substrato, expressa na unidade gDQO L⁻¹, a DQO foi representada pela lactose nos trabalhos que utilizaram o queijo como substrato e pela sacarose quando o substrato foi refrigerante; nos demais casos, a glicose foi assumida como principal fonte de carbono. Caso se mostre necessário, é possível fazer a transformação de gDQO L⁻¹ para g glicose L⁻¹, g lactose L⁻¹ ou g sacarose L⁻¹ através da reação de combustão desses compostos (Anexo A). Devido à complexidade da molécula de amido, sua unidade de concentração é exceção, estando expressa em g amido L⁻¹.

Tabela 4 - Condições de operação e taxa de produção volumétrica de hidrogênio para os rendimentos máximo e/ou médio observados

Substrato	Condições de operação						Y máximo (mol H ₂ mol ⁻¹ hexose)	Y médio (mol H ₂ mol ⁻¹ hexose)	VHPR (L H ₂ L ⁻¹ d ⁻¹)	Referência
	Reator	Fonte de C (gDQO L ⁻¹)	pH	T (°C)	TDH (h)	tempo pro- cesso (d)				
ácido cítrico	UASB	19,2	7,0	37	12	12,5	0,84	-	0,72	Yang, H. (2006)
amido*	UASB	16,0	4,9	55	48	12	1,68	-	1,38	Akutsu, Y. (2009)
	UASB	16,0	4,7	55	24	5	1,20	-	1,68	
	UASB	60,0	5,0	55	24	5	1,65	-	5,00	
	UASB	30,0	5,0	55	24	5	0,77	-	1,80	
	UASB	15,0	5,0	55	24	5	1,12	-	1,82	
	UASB	15,0	5,0	55	24	5	1,12	-	1,82	
batata doce	batelada	150,0	6,7	37	97	4,0	1,24	-	6,74	Lay, C. (2012)
	batelada	50,0	6,7	37	113	4,7	1,14	-	6,81	
	batelada	50,0	7,0	37	174	7,3	0,83	-	3,14	
café	CSTR	20,0	8,0	35	12	21	0,20	0,16	1,68	Jung, K-W. (2010)
	CSTR	20,0	8,0	35	8	27	0,38	0,32	7,44	
	CSTR	20,0	8,0	35	6	4	0,30	0,20	8,16	
	UASB	20,0	5,5	35	6	35	1,29	-	62,16	
cerveja	batelada	6,1	6,0	36	-	-	1,11	-	4,04	Shi, X. (2010)
cerveja	ASBR	40,0	5,5	37	24	14	1,46	-	7,44	Sreethawong, T. (2010)
mandioca	batelada	5,0	7,0	36	90	3,8	2,41	-	1,32	Cappelletti, B. (2011)
	batelada	7,5	7,0	36	80	3,3	1,20	-	0,46	
	batelada	10,7	7,0	36	80	3,3	1,34	-	2,07	
	batelada	15,0	7,0	36	24	1	1,00	-	0,28	
	batelada	30,0	7,0	36	24	1	0,60	-	0,27	
	batelada	30,0	7,0	36	24	1	0,60	-	0,27	
melaço	CMISR	2,0	-	35	6	45	-	0,16	2,25	Han, W. (2012)
	CMISR	4,0	-	35	6	45	-	0,78	4,66	
	CMISR	6,0	-	35	6	45	-	0,39	6,51	
	CMISR	8,0	4,2	35	6	45	-	0,46	7,58	
palha de arroz	UASB	26,8	6,1	40	30	140	0,01	-	0,03	Tawfik, A. (2012)
refrigerante**	RALFFA	2,4	6,5	25	0,5	65	-	1,67	5,76	Peixoto, G. (2011)
refrigerante***	RALFFA	2,4	6,5	25	0,5	70	-	1,74	9,84	
resto alimentar	leito fixo	5,0	6,7	37	2	50	1,58	-	7,20	Jo, J. (2008)

*concentração em g amido L⁻¹

** com adição de nutrientes

*** sem adição de nutrientes

Continuação tabela 4

Substrato	Condições de operação						Y máximo (mol H ₂ mol ⁻¹ hexose)	Y médio (mol H ₂ mol ⁻¹ hexose)	VHPR (L H ₂ L ⁻¹ d ⁻¹)	Referência		
	Reator	Fonte de C (gDQO L ⁻¹)	pH	temp. (°C)	TDH (h)	tempo pro- cesso (d)						
queijo	batelada	5,5	5,6	55	504	21	-	0,76	0,20	Kargi, F. (2012)		
	batelada	10,0	5,6	55	504	21	-	1,03	0,07			
	batelada	17,6	5,6	55	504	21	-	0,44	0,08			
	batelada	21,3	5,6	55	504	21	-	0,73	0,13			
	batelada	25,1	5,6	55	504	21	-	0,54	0,18			
	batelada	30,4	5,6	55	504	21	-	0,35	0,03			
queijo	CSTR	14,0	4,8	37	24	35	0,44	0,38	-	Yang, P. (2007)		
	batelada	5,0	7,3	35	48	2	-	1,97	-			
queijo	CSTR	164,5	5,6	55	84	84	-	4,22	1,50	Azbar, N. (2009)		
	CSTR	94,0	5,9	55	48	100	-	2,88	0,25			
	CSTR	47,0	5,2	55	24	90	-	0,96	1,00			
	CSTR	47,0	5,9	55	24	48	-	0,58	1,50			
	CSTR	35,0	5,6	55	24	41	-	1,73	1,55			
	CSTR	21,0	5,5	55	24	72	-	1,15	-			
vinhaça	ASBR	0,5	5,5	25	24	28	-	0,64	0,16	Buitrón, G. (2010)		
	ASBR	1,0	5,5	25	24	28	-	0,34	0,17			
	ASBR	2,0	5,5	25	24	28	-	0,08	0,09			
	ASBR	3,0	5,5	25	24	28	-	0,04	0,06			
	ASBR	1,0	5,5	35	24	28	-	0,65	0,34			
	ASBR	3,0	5,5	35	24	28	-	0,25	0,35			
	ASBR	5,0	5,5	35	24	28	-	0,17	0,44			
	ASBR	1,0	5,5	35	12	14	-	0,56	0,59			
	ASBR	3,0	5,5	35	12	14	-	0,38	1,21			
	ASBR	5,0	5,5	35	12	14	-	0,20	1,07			
	vinhaça	batelada	88,4	5,5	25	25	1	1,99	-		8,33	Fernandes, B. (2010)
	vinho de arroz	UASB	34,0	5,5	35	24	21	2,14	-		0,57	Yu, H. (2002)
UASB		13,0	5,5	35	2	21	1,89	-	1,48			
UASB		34,0	5,5	35	2	21	1,74	-	3,28			
UASB		34,0	5,5	55	2	21	1,92	-	3,74			

Yang et al. (2006) realizaram um experimento em escala industrial, utilizando ácido cítrico contido em água residuária como única fonte de carbono. As condições de pH e temperatura foram previamente estabelecidas e o experimento foi realizado em duas séries que visavam investigar os efeitos do TDH e da taxa de carregamento orgânico. Na Série 1, o TDH foi gradualmente reduzido de 48 para 8 h; os dois extremos tiveram baixas produções, sendo 12 h o TDH ótimo. Na Série 2, a taxa de carregamento orgânico foi gradualmente aumentada de 10 para 75 kgDQO m⁻³ d⁻¹; os melhores resultados de produção surgiram com a taxa de 38,4 kgDQO m⁻³ d⁻¹, valor transformado neste trabalho para 19,2 gDQO L⁻¹.

Akutsu et al. (2009) utilizaram água residuária sintética de amido para produzir hidrogênio em um reator UASB a 55°C. O estudo foi dividido em 3 experimentos. No primeiro, a taxa de carregamento orgânico (variável de 8 a 127 kgDQO m⁻³ d⁻¹) foi investigada reduzindo o TDH de 48 para 3 h, sem controle do pH; o decréscimo desse parâmetro provocou aumento na taxa de produção de H₂, com ponto ótimo em 6 h, caindo drasticamente quando igual a 3 h; relação inversa foi obtida com o rendimento de H₂, que cresceu linearmente com o aumento do TDH, com ponto ótimo em 48 h. Após obter resultados do primeiro experimento, surgiu a necessidade de verificar os efeitos do pH e da concentração de substrato, o que levou aos experimentos 2 e 3. No experimento 2, o TDH foi mantido constante em 24 h e o pH efluente foi observado, sendo 4,7 o valor ótimo. No experimento 3, com TDH de 24 h e pH controlado a 5, a concentração de substrato foi testada para 15, 30 e 60 g amido L⁻¹; a maior concentração obteve melhores resultados, mas os três valores foram aproveitados para a Tabela 3 deste estudo de revisão, pela contribuição de dados na análise da produção de H₂. Apesar de o maior rendimento de H₂ (1,68 mol H₂ mol⁻¹ hexose) ter ocorrido no experimento 1, o experimento 3 produziu um rendimento próximo (1,65 mol H₂ mol⁻¹ hexose) e taxa de produção 3,6 vezes maior.

Através da fermentação da batata doce, Lay et al. (2012) produziram hidrogênio e etanol em 4 experimentos diferentes com foco nos efeitos do inóculo, da concentração de substrato, do tamanho de partículas e do pH inicial de cultivo, numerados respectivamente de 1 a 4. Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura de 37°C. No experimento 1, o rendimento de H₂ não foi informado, por isso os dados não foram úteis a este trabalho; os de 2 a 4 se encontram na Tabela

4, nessa ordem. No experimento 2, a concentração do substrato variou de 30 a 240 gDQO L⁻¹ com pH inicial de 6,7; a maior taxa de produção foi obtida com 240 gDQO L⁻¹ de substrato mas, por outro lado, o maior rendimento se deu à concentração de 150 gDQO L⁻¹. O experimento 3 considera o efeito do tamanho de partículas e, apesar de não ser objeto deste estudo, teve os dados de produção de H₂ inseridos na tabela por contribuir na correlação dos parâmetros. Por fim, no experimento 4 a concentração de substrato foi mantida constante a 50 gDQO L⁻¹ e o pH variou de 4,0 a 9,0; os picos de rendimento, produção e taxa de produção de H₂ foram observados para pH 7,0. Em uma análise conjunta, os valores ótimos de produção são obtidos para pH entre 6,7 e 7,0 e para concentração de 150 gDQO L⁻¹.

Jung, Kim e Shin (2010) utilizaram água residuária da produção de café; esse substrato possui alta carga orgânica (180 g DQO L⁻¹), sendo 71% de carboidratos, mas foi ajustado por diluição para 20 g DQO L⁻¹ antes de ser utilizado. Como o desempenho no reator CSTR é limitado, após 10 dias de operação 1,5 L de mistura líquida do CSTR foi transferido para um UASB como inóculo. Nos dois reatores houve produção de H₂, ambos a 35°C. No CSTR o pH inicial foi mantido a 8,0 e o de operação a 5,5; o TDH foi reduzido progressivamente de 12 para 6 h; o rendimento neste reator aumentou ligeiramente no TDH de 8 h, mas o valor obtido ainda é bastante insatisfatório. No reator UASB, o pH se manteve próximo a 5,5 e o TDH foi reduzido progressivamente de 8 para 4 h; quando reduzido de 8 para 6 h, houve um avanço constante no rendimento de hidrogênio, atingindo o maior valor do experimento, 1,29 mol H₂ mol⁻¹ hexose; quando reduzido a 4 h, o rendimento caiu brusquemente, tornando necessário o retorno a 6 h. O reator UASB aumentou significativamente a produção de H₂, confirmando a hipótese dos autores.

Shi et al. (2010), utilizando água residuária do sistema de drenagem de uma cervejaria, utilizaram a tecnologia RSM e se basearam nos parâmetros temperatura, pH e concentração inicial de substrato. Após encontrarem a melhor combinação dos parâmetros através da RSM, os pesquisadores a aplicaram experimentalmente, encontrando rendimento e taxa de produção próximos ao esperado, comprovando a eficácia do teste. O rendimento de H₂ foi consideravelmente pequeno a baixos valores de temperatura e pH, e uma vez atingido o máximo rendimento de hidrogênio, o aumento dessas duas variáveis passou a ser prejudicial ao processo. Em concentrações de substrato baixas, a taxa de produção foi limitada; por outro

lado, concentrações elevadas podem resultar na inibição do substrato e do produto. Temperatura de 35,9°C, pH 5,95 e concentração de 6,05 g DQO L⁻¹ foram os valores ótimos para rendimento e taxa de produção simultaneamente.

Sreethawong et al. (2010) utilizaram água residuária contendo glicose como substrato para produção de hidrogênio e ácidos em um reator ASBR; como inóculo, utilizou-se lodo coletado de uma estação de tratamento de uma cervejaria. Temperatura, pH e TDH foram mantidos constantes e as concentrações do substrato variaram de 10 a 50 gDQO L⁻¹, obtendo-se o maior rendimento com a concentração de 40 gDQO L⁻¹.

A água residuária do processamento da mandioca foi utilizada por Cappelletti et al. (2011) para produzir hidrogênio com o *Clostridium acetobutylicum*, ou seja, uma cultura pura. A produção foi inibida por baixos valores de pH, que precisou ser controlado entre 7 e 5. Foram 5 concentrações diferentes de DQO testadas, com 3 reatores em batelada para cada; os resultados de produção representam a média dos 3 procedimentos. Das concentrações de DQO analisadas, as menores (10,7; 7,5 e 5 g L⁻¹) apresentaram o maior potencial de produção de hidrogênio; e ainda, o melhor rendimento foi obtido com a menor concentração, de 5 gDQO L⁻¹. As melhores taxas de produção de hidrogênio de 2,07 e 1,32 L H₂ L⁻¹ d⁻¹ também foram obtidas com as menores concentrações de DQO, de 10,7 e 5 g L⁻¹, respectivamente. Nesse estudo, 80% da concentração de DQO era representada pela glicose.

Han et al. (2012) usaram água residuária de melaço como substrato para estudar o efeito da taxa de carregamento orgânico na produção fermentativa de H₂ em um reator CMISR operado a temperatura e TDH constantes. Foram comparados os desempenhos de produção para concentrações de 2, 4, 6 e 8 gDQO L⁻¹; o pH foi monitorado, mas apenas o que produziu a maior taxa de produção foi informado. Apesar de o melhor rendimento de H₂ ter ocorrido com a concentração de substrato de 4 gDQO L⁻¹, o mesmo não ocorreu com a taxa de produção, que aumentou de forma significativa com o aumento da concentração.

Tawfik e Salem (2012) estudaram os efeitos da taxa de carregamento orgânico no rendimento de hidrogênio a partir de resíduos de palha de arroz, cujas concentrações variaram de 7,1 a 26 gDQO L⁻¹ d⁻¹. O melhor rendimento surgiu com a taxa de 21,4 gDQO L⁻¹ d⁻¹, valor transformado neste trabalho para 26,8 gDQO L⁻¹. Foi utilizado um reator UASB de 80 L de volume útil e os valores de pH, temperatura e

TDH foram mantidos constantes. Para o substrato utilizado e as condições de operação empregadas, a carga orgânica apresentou influência significativa na produção de H₂ geral, e ainda na remoção de carboidratos e de DQO, que também foram objeto de estudo dos autores.

Peixoto et al. (2011) trabalharam com água residuária proveniente da produção de refrigerantes para estudar a viabilidade de produção de H₂ em um reator RALFFA em escala de bancada. O efeito da adição de suplemento ao substrato foi investigado em dois experimentos submetidos às mesmas condições operacionais, diferenciados apenas na adição (reator R1) ou não adição (reator R2) de meio contendo micro e macronutrientes. Houve diferença de desempenho, com maior rendimento de H₂ no R2, que pela baixa razão DQO:N gerou menos biomassa e metabólitos solúveis concorrentes, produzindo, conseqüentemente, mais hidrogênio. De acordo com os autores, essa tendência indica que a adição excessiva de nitrogênio mudou a via metabólica de produção, levando ao crescimento de células em vez de aumentar a produção de gás, e aumentando a produção de compostos menos reduzidos, que podem aprisionar hidrogênio em cadeias longas de ácidos e solventes e evitar a sua liberação como biogás.

Jo et al. (2008) utilizaram restos alimentares como substrato para produção de hidrogênio e, como inóculo, uma cultura pura da bactéria *Clostridium tyrobutyricum* JM1. Para avaliar o desempenho da bactéria na produção de H₂, um reator de leito fixo foi operado em diferentes TDHs: 24, 18, 12, 9, 5, 4, 3, 2 e 1 h. Com o decréscimo do TDH, a taxa de produção aumentou significativamente, sendo 2 h o valor ótimo, quando a taxa de produção foi 7 vezes maior do que a 24 h; o funcionamento a TDH inferior (1 h), se mostrou indesejável pela produção de metabólitos indesejados. Temperatura e pH foram mantidos constantes.

Kargi, Eren e Ozmihci (2012) estudaram o efeito da concentração inicial de pó de soro de queijo na produção de hidrogênio. Foram testados seis experimentos com iguais pH, temperatura e TDH, mas com diferentes concentrações de substrato, variando de 5,2 a 28,5 g açúcar L⁻¹. Considerando que 1 gDQO L⁻¹ equivale a 0,9375 g glicose L⁻¹(ver Anexo A), as concentrações variaram de 5,5 a 30,4 gDQO L⁻¹. Observando todos os experimentos, não foi possível estabelecer uma relação entre concentração de substrato e rendimento ou taxa de produção de H₂, mas nota-se que as duas menores concentrações resultaram na maior taxa de produção e maior

rendimento, respectivamente, indicando que as concentrações mais baixas se mostraram mais favoráveis à produção de hidrogênio.

Yang et al. (2007) pesquisaram a viabilidade da produção de hidrogênio a partir de água residuária contendo soro de queijo, utilizando método por batelada e processo contínuo em um CSTR; o rendimento de H_2 foi calculado a partir do volume e do conteúdo de biogás produzido. No processo por batelada, foram testadas relações entre concentração de alimentação e de microrganismos (*F/M – feed-to-microorganisms*), onde a concentração de alimentação (*F*), baseada na DQO do soro de queijo, foi mantida fixa em $5,0 \text{ gDQO L}^{-1}$. No processo contínuo, as variáveis TDH, taxa de carregamento orgânico e pH foram observadas para detecção da melhor condição de produção de H_2 em séries que mantinham um parâmetro constante e outros variáveis; para todos os experimentos, a fermentação era interrompida quando o pH caía abaixo de 4,0 e o intervalo de pH entre 4,0 e 5,0 mostrou-se mais favorável; os autores concluíram que o TDH de menos de 24 h não é adequado à fermentação de H_2 de soro de queijo.

Azbar et al. (2009) estudaram a produção contínua de hidrogênio em um CSTR, em temperatura de 55°C , pH 5,5 e utilizando soro de queijo fresco como substrato. A fim de obter as melhores condições de operação, foram utilizadas duas estratégias: variar o TDH (1, 2 e 3,5 dias) a uma taxa de carregamento orgânico constante ($47 \text{ gDQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) e variar a taxas de carregamento orgânico (21, 35 e $47 \text{ gDQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) com TDH de 1 dia. De acordo com os autores, valores baixos de THD (1 dia), tendem a aumentar a produção de H_2 , mas pela tabela pode-se observar que a mesma taxa de produção foi obtida com o TDH de 3,5 dias; e ainda, maiores TDHs proporcionaram maiores rendimentos. Não foi possível obter uma relação de comportamento com a variação na taxa de carregamento orgânico.

A partir da vinhaça de uma indústria de Tequila, Buitrón e Carvajal (2010) estudaram os efeitos da temperatura, TDH e concentração inicial de substrato na produção de hidrogênio; alterando o parâmetro desejado, os demais eram mantidos constantes; o pH foi controlado a 5,5 em todos os experimentos. A quantidade de biogás e hidrogênio fora afetados pela concentração inicial de substrato no reator, mas a intensidade de efeito foi dependente do TDH e da temperatura. Entre os três parâmetros estudados, o TDH foi o que mais influenciou na produção; quanto menor

o TDH, maior a produção de H_2 . Altos TDHs e baixas temperaturas produziram efeitos inibidores.

A vinhaça obtida a partir da destilação do álcool de milho foi um dos substratos utilizados por Fernandes et al. (2010) para testar a produção de H_2 , além de sacarose, glicerina e esgoto doméstico. Os parâmetros pH, temperatura, tempo de processo e TDH foram os mesmos em todos os procedimentos, que se diferenciavam pelos tipos de substrato; a vinhaça apresentou produção, rendimento e taxa de produção maiores. A conversão de carboidratos foi completa em todas as experiências (20 h para vinhaça e 10 h para os demais). A concentração de matéria orgânica total, medida como DQO, manteve-se praticamente constante nos quatro casos, com uma remoção máxima de 22%; os autores justificam que esse baixo valor é esperado porque a matéria orgânica é convertida em ácidos orgânicos e principalmente alcoóis como consequência da digestão anaeróbia parcial, justamente o que provoca a liberação de hidrogênio. Os autores consideram razoável supor que um ensaio de batelada simples possa ser empreendido num curto período de apenas 25 horas para quantificar o potencial de produção biológica de hidrogênio de várias fontes diferentes.

A partir de água residuária de vinho de arroz, Yu et al. (2002) estudaram os efeitos individuais dos parâmetros pH, TDH, concentração de substrato e temperatura; alterando o parâmetro desejado, os demais eram mantidos constantes. Com a variação do pH, o rendimento de H_2 , a taxa de produção de H_2 e a concentração de ácidos foram fortemente alterados; o pH ótimo foi 5,5. O aumento do TDH (de 2 para 24h) propiciou um maior rendimento de H_2 , sugerindo que mais carboidratos foram convertidos em hidrogênio em TDHs maiores; por outro lado, a taxa de produção de H_2 sofreu um grande decréscimo, sendo que a maior capacidade de produção ocorreu para TDH de 2h. Na análise da concentração de substrato, um acréscimo de 13 pra 36 gDQO L^{-1} exerceu um efeito negativo no rendimento. Por fim, tanto o rendimento como a taxa produção de H_2 aumentaram com o aumento da temperatura (de 20°C para 55°C), sendo 55°C a temperatura ótima nesse estudo, mas apenas quando analisada individualmente, pois o maior rendimento de H_2 se deu na temperatura de 35°C.

5.3 PRODUÇÃO DE ÁCIDOS E COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

A tabela 5 apresenta a produção de ácidos e a composição do biogás para os rendimentos máximo e/ou médio de hidrogênio observados. Dentre os diversos ácidos formados, constam apenas os que representaram maiores proporções.

Na sequência, a discussão detalhada dos dados possibilita um melhor entendimento sobre a relação entre produção de hidrogênio e ácidos, uma vez que distribuições diferentes de ácidos orgânicos indicam a existência de vias de degradação distintas para cada água residual analisada (Fernandes et al., 2010).

Vale lembrar que a grande quantidade de produtos secundários formados é um dos obstáculos à aplicação prática. Durante uma produção de H_2 bem sucedida, concentrações de produtos finais reduzidos da fermentação (por exemplo, etanol, butanol, lactato) são baixas porque estes representam o hidrogênio que não foi liberado como gás. O rendimento ótimo de H_2 deve ser obtido com acetato como produto final da fermentação. Na prática, os rendimentos elevados de H_2 são normalmente associados com a produção de butirato, e baixos rendimentos com a produção de propionato e de produtos finais reduzidos.

Tabela 5 - Produção de ácidos e composição do biogás para os rendimentos máximo e/ou médio de hidrogênio observados

Substrato	Y máximo (mol H ₂ mol ⁻¹ hexose)	Y médio (mol H ₂ mol ⁻¹ hexose)	VHPR (L H ₂ L ⁻¹ d ⁻¹)	Produção (mg L ⁻¹)						Composição biogás (%)			Referência
				Ác. acético	Ác. pro- piônico	Ác. butírico	Ác. láctico	Etanol	Total	H ₂	CH ₄	CO ₂	
amido	1,68	-	1,38	3996,0	244,2	3880,8	9,0	340,4	8505,0	-	-	-	Akutsu, Y. (2009)
	1,20	-	1,68	990,0	155,4	2631,2	2259,0	897,0	7379,6	-	-	-	
	1,65	-	5,00	3114,0	111,0	3704,8	10215,0	1476,6	20881,6	-	-	-	
	0,77	-	1,80	1074,0	111,0	3704,8	8586,0	731,4	15268,2	-	-	-	
	1,12	-	1,82	1074,0	222,0	4593,6	9,0	998,2	7021,4	-	-	-	
batata doce*	1,24	-	6,74	2569	896	7942	-	3339	14746	-	-	-	Lay, C. (2012)
	1,14	-	6,81	4538	442	13000	-	5656	23636	-	-	-	
	0,83	-	3,14	4773	3284	13066	-	6023	27146	-	-	-	
café*	0,20	0,16	1,68	1,6	0,5	3,0	7,4	1,9	15,992	-	-	-	Jung, K-W. (2010)
	0,38	0,32	7,44	2,2	1,5	5,3	5,8	1,8	18,265	-	-	-	
	0,30	0,20	8,16	1,8	2,0	5,3	4,8	2,0	17,769	-	-	-	
	1,29	-	62,16	2,2	1,7	4,8	2,2	2,8	18,477	-	-	-	
cerveja	1,46	-	7,44	34900,0	3926,3	40135,0	-	600,0	84360,0	44	-	56	Sreethawong, T. (2010)
melaço	-	0,16	2,25	882,0	59,2	783,2	-	777,4	2501,8	46,6	-	53,4	Han, W. (2012)
	-	0,78	4,66	1410,0	53,3	633,6	-	1113,2	3210,1	46,6	-	53,4	
	-	0,39	6,51	2184,0	91,8	662,6	-	2024,0	4962,4	46,6	-	53,4	
	-	0,46	7,58	2544,6	98,4	1170,4	-	2566,8	6380,2	46,6	-	53,4	
refrigerante	-	1,67	5,76	116,0	105,0	142,0	78,0	58,0	575,0	2,64	-	97,36	Peixoto, G. (2011)
	-	1,74	9,84	110,0	104,0	120,0	30,0	57,0	435,0	15,80	-	84,20	
resto alimentar	1,58	-	7,20	-	-	4158,0	-	-	5197,5	50,0	-	50,0	Jo, J. (2008)
vinhaça	1,99	-	8,33	25,9	11,7	11,1	2,3	10,0	75,1	-	-	-	Fernandes, B. (2010)
vinho de arroz	2,14	-	0,57	5,4	4,4	3,6	-	2,9	16,3	53-61	-	37-45	Yu, H. (2002)
	1,89	-	1,48	1,8	0,9	1,4	-	0,8	4,9	53-61	-	37-45	
	1,74	-	3,28	3,2	3,2	2,0	-	2,0	10,4	53-61	-	37-45	
	1,92	-	3,74	2,9	3,6	1,9	-	2,8	11,2	53-61	-	37-45	

* produção de ácidos em mgDQO L⁻¹

Continuação tabela 5

Substrato	Y máximo (mol H ₂ mol ⁻¹ hexose)	Y médio (mol H ₂ mol ⁻¹ hexose)	VHPR (L H ₂ L ⁻¹ d ⁻¹)	Produção (mg L ⁻¹)						Composição biogás (%)			Referência
				Ác. acético	Ác. pro- piônico	Ác. butírico	Ác. lático	Etanol	Total	H ₂	CH ₄	CO ₂	
queijo	-	0,76	0,20	-	-	-	-	-	3500,0	-	-	-	Kargi, F. (2012)
	-	1,03	0,07	-	-	-	-	-	4900,0	-	-	-	
	-	0,44	0,08	-	-	-	-	-	8600,0	-	-	-	
	-	0,73	0,13	-	-	-	-	-	12800,0	-	-	-	
	-	0,54	0,18	-	-	-	-	-	13900,0	-	-	-	
	-	0,35	0,03	-	-	-	-	-	14200,0	-	-	-	
queijo	0,44	0,38	-	2098,0	77,0	774,0	-	155,0	3349,0	26,7	5,7	67,6	Yang, P. (2007)
	-	1,97	-	423,0	-	839,0	206,0	30,0	1498,0	48,4	-	-	
queijo	-	4,22	1,50	519,0	79,0	520,0	1650,0	265,0	3033,0	42	-	44	Azbar, N. (2009)
	-	2,88	0,25	483,0	348,0	372,0	2578,0	95,0	3876,0	41	2	59	
	-	0,96	1,00	1239,0	467,0	405,0	6389,0	79,0	8579,0	44	-	44	
	-	0,58	1,50	449,0	345,0	437,0	1219,0	150,0	2600,0	37	7	57	
	-	1,73	1,55	338,0	80,0	2567,0	2212,0	107,0	5304,0	50	2	48	
	-	1,15	-	156,0	149,0	5,0	5889,0	72,0	6271,0	55	6	51	

Akutsu et al. (2009) realizaram 3 experimentos, conforme explicado anteriormente. No experimento 1, a distribuição dos produtos aquosos intermediários no efluente foi significativamente alterada na mudança de TDH; quando foi de 24 e 48 h, ácidos butírico e acético eram dominantes; por outro lado, quando foi menor do que 24 h, a quantidade destes ácidos se reduziu, enquanto a quantidade de ácido fórmico e ácido láctico aumentou drasticamente. No experimento 2 a distribuição de produtos solúveis foi significativamente afetada pelo pH; o ácido butírico aumentou significativamente em quantidade quando o pH esteve próximo de 5, ponto este de maior taxa de produção de hidrogênio; em torno de pH neutro, a quantidade de ácido acético aumentou, mas também aumentaram outros produtos intermediários: ácidos propiônico, fórmico e láctico e etanol. A produção máxima de H_2 foi obtida a um pH de 4,7 com uma elevada concentração de ácido láctico, mesmo sendo o hidrogênio estequiometricamente neutro na produção de ácido láctico. No experimento 3 a concentração de ácido acético foi quase a mesma para 15 e 30 g amido L^{-1} ; no entanto, aumentou significativamente a 60 g amido L^{-1} , ou seja, a concentração que proporcionou maior taxa de produção. A partir do estudo, os autores concluíram que ácidos láctico e fórmico aumentam gradativamente com a taxa de carregamento orgânico. Este resultado revela que o aumento desses dois ácidos em pequenos TDHs no experimento I não era apenas devido ao aumento do pH (demostrado no experimento II), mas também devido ao aumento de taxa de carregamento orgânico.

Lay et al. (2012) promoveram a fermentação da batata doce para produção de não só de hidrogênio, mas também de etanol. Quando a concentração de batata doce variou de 60 a 120 g L^{-1} , houve um deslocamento de produção de etanol para produção de hidrogênio; quando a concentração foi maior do que 120 g L^{-1} , o hidrogênio começou a chegar em uma região de inibição e então a via de produção de H_2 se deslocou novamente para a produção de etanol. A fermentação com formação de butirato resultou em uma melhor taxa de produção de hidrogênio (2,54 $L H_2 L^{-1} d^{-1}$) quando o pH se manteve na faixa de 6,5 a 8,0.

Jung, Kim e Shin (2010) realizaram experimentos em dois reatores, CSTR e USAB. No reator CSTR, o metabólito em estado líquido dominante foi o ácido láctico; no reator UASB, onde foram obtidos os melhores resultados, os ácidos butírico e capróico foram dominantes. A presença do ácido capróico também indica produção

de H_2 , em uma via metabólica com rendimento de $1,33 \text{ mol } H_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose. Nesse contexto, com o ácido capróico dominante e uma reação com rendimento máximo de 1,33, o rendimento obtido de $1,29 \text{ mol } H_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose é considerado excelente para o substrato café.

Sreethawong et al. (2010) trabalharam com concentrações do substrato variando de 10 a 50 gDQO L^{-1} , obtendo-se o maior rendimento foi à concentração de 40 gDQO L^{-1} . Sob as condições estudadas, os principais componentes do gás produzido foram hidrogênio e dióxido de carbono e nenhum metano foi detectado. Isto é devido à supressão completa da etapa metanogênica nas operações em altas taxas de carga orgânica pela toxicidade dos ácidos orgânicos acumulados.

No experimento de Han et al. (2012) a concentração máxima de etanol, acetato, butirato e proprionato coincidiu com o momento de maior taxa de produção de hidrogênio. Etanol e acetato foram os principais subprodutos, mas em geral as concentrações de etanol foram mais elevadas do que as concentrações de acetato, o que sugeriu que a fermentação do etanol foi realizada pelas bactérias produtoras de hidrogênio.

No trabalho de Peixoto et al. (2011), o reator R1 recebeu adição de nutrientes e o reator R2 não. O reator R1 produziu mais ácido butírico do que o reator R2 e, por conseguinte, deveria ter produzido mais hidrogênio, mas não foi o que sucedeu; uma redução considerável na transferência de massa líquido-gás pode ter ocorrido. De acordo com os autores, é possível que os elevados níveis de produção de etanol e de ácido láctico tenham sido causados pela composição do ambiente de R1. Isto é, a adição de um meio contendo vários nutrientes pode ter favorecido a prevalência de microrganismos produtores de solvente, tais como *Klebsiella sp.* e *Clostridium barkeri*, uma conhecida produtora de ácido láctico. A diminuição do volume útil do reator causada pelo crescimento de biomassa em excesso, além de ter reduzido o TDH, também pode ter causado as altas concentrações de ácido láctico; isso se explica pelo fato de o tempo de reação não ter sido suficiente para a conversão do lactato e acetato em butirato e hidrogênio. Nos dois reatores observou-se acúmulo de biomassa, o que possivelmente foi a causa da diminuição do TDH. A diminuição dos espaços vazios observados, os maiores níveis de CO_2 no biogás e as maiores concentrações de ácido propiônico e etanol no reator R1 provavelmente estiveram relacionados à maior relação DQO:N utilizada nesse sistema.

No experimento realizado por Jo et al. (2008), o melhor rendimento de hidrogênio foi observado com TDH de 2 h; o produto metabólito principal foi o butirato, representando aproximadamente 80% do total. Com a diminuição do TDH para 1 h, essa proporção caiu abruptamente para 1%, com uma acumulação de lactato, considerado como um indicador de bioconversão ineficiente. Isso justifica o baixo rendimento observado no TDH de 1 h.

No trabalho de Fernandes et al. (2010) foram gerados ácidos orgânicos em todos os experimentos (vinhaça, sacarose, glicerina e esgoto doméstico). Na produção de vinhaça, o TDH que proporcionou maior rendimento também foi aquele que aumentou a produção de ácido acético, butírico e propiônico, enquanto as produções dos ácidos láctico e fórmico foram substancialmente diminuídas. Os autores destacam que o meio líquido obtido após a produção de hidrogênio é composto principalmente de ácidos orgânicos que podem ser facilmente “metanizados” em um posterior reator anaeróbio metanogênico.

Na pesquisa de Yu et al. (2002), assim como na maioria dos trabalhos, nenhum metano foi detectado, sugerindo ocorrência de uma supressão completa da etapa metanogênica. A distribuição dos compostos do efluente (acetato, propionato, butirato e etanol na forma aquosa) foi mais sensível à variação de pH, temperatura e concentração do substrato, e menos sensível para o TDH

Em Kargi, Eren e Ozmihci (2012), os produtos metabólitos finais foram compostos principalmente pelos ácidos acético, butírico e láctico. Na visão dos autores, o gás hidrogênio é produzido como um subproduto da formação de ácidos graxos voláteis, a qual por sua vez é proporcional ao teor inicial de açúcar no substrato. Dessa forma, a formação dos ácidos aumentou com o aumento da concentração de substrato, como esperado pelos autores.

No trabalho de Yang et al. (2007), no processo por batelada, mais de 95% de lactose no soro de queijo foi fermentada sob as melhores condições de funcionamento. Nos biorreatores de fermentação contínua verificou-se que maiores rendimentos de H_2 correspondem a uma maior produção de etanol e a baixos níveis de ácido propiônico; por outro lado, CH_4 estava presente no biogás em vários níveis, mesmo quando o pH foi inferior a 5 – lembrando que um aumento no teor de CH_4 corresponde a uma diminuição do teor de H_2 .

Azbar et al. (2009) avaliaram os efeitos da concentração de substrato e do TDH na produção de hidrogênio. Na primeira avaliação, os ácidos graxos voláteis presentes no efluente do processo eram principalmente os ácidos isobutírico, butírico, propiônico, fórmico, acético e láctico, com maior predominância dos dois últimos. Na avaliação do TDH, ácidos acético, propiônico, láctico e fórmico foram os principais componentes dos produtos metabólicos finais. A grande predominância de ácidos lácticos se deve ao tipo de substrato, soro de queijo fresco, rico em lactose. Em todos os experimentos realizados a concentração de ácidos foi notadamente afetada pela alteração dos parâmetros operacionais.

5.4 AVALIAÇÃO GLOBAL

A mandioca ($2,41 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ hexose}$) e a água residuária contendo soro de queijo ($1,97$ e $4,22 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ hexose}$) se apresentaram como substratos altamente recomendáveis (CAPPELLETTI et al., 2011; YANG et al., 2007; AZBAR et al., 2009). O benefício do uso das águas residuárias da indústria alimentícia não deixa dúvidas, pela principal vantagem de incorporar a geração de energia ao tratamento de um resíduo, e vale lembrar que esses resíduos, quando não utilizados como substrato, ainda podem ser utilizados como inóculo (SREETHAWONG et al. 2010). Com relação à eficiência ao aproveitar esse tipo de resíduo, em experimento utilizando diversos substratos (vinhaça, esgoto, glicerina e sacarose) sob as mesmas condições operacionais, a vinhaça – efluente da indústria alimentícia – obteve o maior rendimento ($1,99 \text{ mol H}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ hexose}$), mesmo quando comparada ao substrato puro, a sacarose (FERNANDES et al., 2010).

Alguns dos trabalhos pesquisados têm dado enfoque nos efeitos individuais dos parâmetros ao alterar valores de um parâmetro e manter os demais constantes.

A maior parte dos trabalhos teve como objetivo a avaliação das concentrações de substrato. Em concentrações baixas, a taxa de produção pode ser limitada; por outro lado, concentrações elevadas podem resultar na inibição do produto por excesso de substrato (SHI et al. 2010). Sendo assim, um substrato com concentração de matéria orgânica muito alta deve ter sua concentração ajustada; em Jung, Kim e Shin (2010) a concentração foi alterada, por diluição, para 11% da carga inicial. Em muitos trabalhos a carga orgânica apresentou influência

significativa na produção de H₂ geral (TAWFIK; SALEM, 2012; PEIXOTO et al., 2011). Em Yu et al. (2002), um acréscimo da concentração de substrato exerceu um efeito negativo no rendimento. Obtendo os mesmos efeitos, em Cappelletti et al. (2011) as menores concentrações de DQO analisadas apresentaram as maiores taxas de produção de hidrogênio e o melhor rendimento foi obtido com a menor concentração. Também em Kargi, Eren e Ozmihci (2012) as duas menores concentrações resultaram na maior taxa de produção e maior rendimento, respectivamente, o que indica que concentrações mais baixas são mais favoráveis à produção de hidrogênio. Por outro lado, Akutsu et al. (2009) e Lay et al. (2012) obtiveram resultados melhores com maiores concentrações. Na pesquisa de Han et al. (2012) os resultados apresentaram relações opostas: apesar de o melhor rendimento de H₂ ter ocorrido com uma concentração de substrato baixa, o mesmo não ocorreu com a taxa de produção, que aumentou de forma significativa com o aumento da concentração. Por fim, alguns autores não conseguiram estabelecer uma relação de comportamento com a variação na taxa de carregamento orgânico (AZBAR et al., 2009). É importante ponderar que, em qualquer situação, o efeito da concentração do substrato na produção de hidrogênio dependerá de seu valor inicial, ou seja, o rendimento de H₂ será direta ou inversamente proporcional à concentração de substrato de acordo com o intervalo considerado.

Ao estudar o efeito do pH na produção de hidrogênio, observa-se que sua variação provocou alterações significativas no processo, o que comprova a importância desse parâmetro. Em Lay et al. (2012) o pH variou de 4,0 a 9,0 e os picos de rendimento, produção e taxa de produção de H₂ foram observados para pH 7,0; em Cappelletti et al. (2011) a produção foi inibida por baixos valores de pH, que precisou ser controlado entre 7 e 5; em Yang et al. (2007) a fermentação foi interrompida em todos os experimentos quando o pH caía abaixo de 4,0 e o intervalo de pH entre 4,0 e 5,0 mostrou-se mais favorável; em Yu et al. (2002) o rendimento de H₂, a taxa de produção de H₂ e a concentração de ácidos foram fortemente alterados com a variação do pH e o valor ótimo foi 5,5. Sendo assim, não é possível estabelecer um valor de pH mais favorável, pois os valores variam dentro de uma faixa, dependendo do experimento; nos experimentos compilados neste estudo de revisão, a faixa ótima variou entre 4,0 e 7,0.

Estudando o efeito conjunto do pH e da temperatura, em Shi et al. (2010) o rendimento de H_2 foi consideravelmente pequeno a baixos valores de temperatura e pH, sendo necessário aumentá-los, mas uma vez atingido o máximo rendimento de hidrogênio, o aumento dessas duas variáveis passou a ser prejudicial ao processo. Em Yu et al. (2002), tanto o rendimento como a taxa produção de H_2 aumentaram com o aumento da temperatura, mostrando que valores maiores desse parâmetro, quando analisado individualmente, pode proporcionar benefícios. Dos experimentos listados na Tabela 4, 68,4% foram realizados em temperatura mesofílica e 31,6% em temperatura termofílica. As informações apresentadas vão de encontro ao que diz a literatura: o processo termofílico tem o potencial de alcançar o melhor rendimento e a maior taxa de produção de hidrogênio, mas a maioria dos trabalhos na área têm sido feitos em temperaturas mesofílicas, porque grande parte das bactérias produtoras de hidrogênio apresenta essa faixa de temperatura como ótima.

Quanto ao TDH, convém lembrar que é desejável que seja curto, isso para favorecer a predominância de anaeróbios facultativos no sistema em virtude de seu tempo de geração, inferiores ao das bactérias metanogênicas. Mas o TDH também não pode ser muito baixo, para que não se estabeleça um processo de baixa eficiência. Isso pode ser claramente observado em Jung, Kim e Shin (2010), onde o TDH foi reduzido progressivamente de 8 para 4 h; quando reduzido de 8 para 6 h, houve um avanço constante no rendimento de hidrogênio, atingindo o maior valor do experimento, mas quando reduzido a 4 h, o rendimento caiu bruscamente, tornando necessário o retorno a 6 h. Em Jo et al. (2008), com o decréscimo do TDH de 24 para 2h, a taxa de produção aumentou significativamente; mas quando o TDH passou para 1 h, houve produção de metabólitos indesejados. Em Yang et al. (2006) e Akutsu et al. (2009), os dois extremos também tiveram baixa produção, e o TDH ótimo foi aquele intermediário, porém mais próximo do extremo inferior. No caso de fermentação de H_2 utilizando soro de queijo, Yang et al. (2007) concluíram que o TDH menor que 24 h não é adequado, o que pode ser confirmado nos outros dois trabalhos realizados a partir do mesmo substrato (AZBAR et al., 2009; KARGI; EREN; OZMIHCI, 2012), ambos utilizando um TDH maior do que 24 h; em Azbar et al. (2009) o valor sugerido é ainda maior, pois o aumento do TDH (1 a 3,5 dias) promoveu o aumento do rendimento de H_2 . Conforme já comentado anteriormente, em alguns casos foram observados efeitos opostos em relação a rendimento e taxa

de produção de hidrogênio; em Akutsu et al. (2009) o decréscimo do TDH provocou aumento na taxa de produção, mas relação inversa foi obtida com o rendimento de H_2 , que cresceu linearmente com o aumento do TDH; em Yu et al. (2002), um aumento do TDH de 2 para 24h propiciou um maior rendimento de H_2 , sugerindo que mais carboidratos foram convertidos em hidrogênio em TDHs maiores, mas a taxa de produção de H_2 sofreu um grande decréscimo, sendo que a maior capacidade de produção ocorreu em TDH de 2h.

Vale ressaltar a importância da inter-relação entre os parâmetros, bem observada no trabalho de Buitrón e Carvajal (2010), onde a quantidade de biogás e hidrogênio foi afetada pela concentração inicial de substrato no reator, mas a intensidade de efeito foi dependente do TDH e da temperatura; entre os três parâmetros estudados, o TDH foi o que mais influenciou na produção; quanto menor o TDH, maior a produção de H_2 ; altos TDHs e baixas temperaturas produziram efeitos inibidores.

Também é interessante chamar a atenção para o fato de que os experimentos não se restringem ao estudo de parâmetros operacionais. Os trabalhos têm atentado para o tamanho de partículas do substrato (LAY et al. 2012), para a relação entre as concentrações de substrato e de microrganismos (YANG et al. 2007), alguns elucidam sobre a eficiência da conversão do substrato (TAWFIK; SALEM, 2012) e formação de grânulos na produção (AKUTSU et al. 2009), e outros ainda forneceram dados úteis para a produção biológica de hidrogênio em larga escala (YANG et al., 2006). Confirmando as informações encontradas na literatura, espécies de bactéria do gênero Clostridia se mostraram eficazes e estáveis para a produção contínua de hidrogênio (CAPPELLETTI et al., 2011; JO et al., 2008).

E como a quantidade de produtos secundários formados é um dos obstáculos à aplicação prática, o entendimento dessa etapa é primordial para que se compreenda todo o processo. No trabalho de Jung, Kim e Shin (2010), a identificação do metabólito dominante propiciou um melhor entendimento do processo metabólico e o rendimento passou a ser considerado excelente para aquela situação. Em alguns trabalhos a proporção de H_2 , CH_4 e CO_2 no biogás não foi informada; para as proporções disponíveis, o CH_4 não foi detectado na maioria dos experimentos, indicando supressão completa da etapa metanogênica no processo.

Pôde ser observado que a distribuição dos produtos metabólitos solúveis intermediários no efluente foi significativamente alterada pelo TDH, pH e taxa de carregamento orgânico nos experimentos discutidos. A própria composição do substrato também interfere bastante nas vias metabólicas e, conseqüentemente, na produção de hidrogênio (AZBAR et al., 2009). Foi demonstrado que a adição de um meio contendo vários nutrientes pode favorecer a prevalência de microrganismos produtores de solvente, o que inibe a produção de hidrogênio; no entanto, uma estratégia possível para evitar a queda na produção de hidrogênio poderia ser a redução da carga orgânica, alterando a concentração de matéria orgânica no afluente ou ajustando o TDH (PEIXOTO et al., 2011).

Aplicando a teoria, pode ser facilmente observado em Akutsu et al. (2009) que a maior produção de hidrogênio coincidiu com a predominância dos ácidos acético e butírico; e nesse caso, a deterioração da produção de hidrogênio foi devido à mudança dos padrões de fermentação: de produção de H₂ por ácidos butírico e acético para a fermentação não produtora de H₂ formando ácidos fórmico e láctico. O aumento desses dois ácidos em Akutsu et al. (2009) foi causado pela combinação de pequenos TDHs, aumento do pH e aumento de taxa de carregamento orgânico. No caso de haver acumulação de lactato, este pode ser fermentado a buritato, CO₂ e H₂ por bactérias do gênero Clostridia na presença de acetato, mas de qualquer forma, a alta concentração de lactato no efluente é indicador de bioconversão ineficiente (JO et al., 2008). Lembrando que, se o meio líquido obtido após a produção de hidrogênio é composto principalmente de ácidos orgânicos, estes podem ser facilmente metanizados em um posterior reator anaeróbio metanogênico (FERNANDES et al., 2010).

Apesar da grande quantidade de trabalhos na área e de um entendimento cada vez mais consolidado sobre a energia de hidrogênio, ainda é preciso estudo e melhorias no sistema para que o hidrogênio se torne aplicável. Buscando esse aperfeiçoamento que a produção requer, alguns autores se utilizam de técnicas operacionais para melhorar o rendimento e a taxa de produção. Por exemplo, após alguns dias de operação, pode-se transferir um volume de mistura líquida de um reator para outro, como inóculo, baseado na hipótese de que este processo pode facilitar o desempenho de formação de gases (JUNG; KIM; SHIN, 2010). A

tecnologia RSM também tem sido utilizada, permitindo obter rendimento e taxa máxima de produção simultaneamente (SHI et al. 2010).

5.5 FATORES LIMITANTES E PROBLEMAS ASSOCIADOS

Um dos objetivos deste trabalho foi compreender e discutir o comportamento das variáveis do processo de produção de hidrogênio; outro objetivo foi discutir sobre as barreiras existentes na aplicação prática. Pode-se afirmar, sem receio, que uma das barreiras à aplicação prática é justamente a dificuldade em compreender o comportamento das variáveis, uma vez que um parâmetro tem seu valor ótimo quando investigado isoladamente, mas esse valor ótimo não se mantém quando analisado no conjunto, ou seja, não promove o maior rendimento do processo.

Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Yu et al. (2002), em que os autores pesquisaram o efeito da temperatura na produção de hidrogênio e encontraram o valor ótimo de 55°C, quando analisada individualmente. No entanto, é possível ver, pela tabela 4, que o maior rendimento de hidrogênio (2,14 mol H₂ mol⁻¹ hexose) foi obtido nas condições de pH 5,5, temperatura de 35°C e concentração da fonte de carbono igual 34 g DQO L⁻¹, o que contradiz a temperatura ótima. Nesse mesmo estudo, o aumento de concentração do substrato exerceu efeito negativo no rendimento; outra contradição, pois o maior rendimento foi obtido com uma elevada concentração de substrato. É certo que os resultados da produção dependerão da combinação de cada fator; dessa forma, a dificuldade em compreender e controlar as variáveis se apresenta como uma barreira.

Se existem vias metabólicas e fluxos relativamente bem compreendidos por uma fermentação de cultura pura e com um substrato definido, a produção de hidrogênio a partir de resíduos da indústria alimentícia se serve de um consórcio microbiano que envolve vários tipos de interações metabólicas com algumas interações ainda desconhecidas. Nesse contexto, outro problema diz respeito a alguns resultados obtidos que são contrários aos dados da literatura. Em Akutsu et al. (2009) a melhor condição de produção foi obtida com uma concentração muito elevada de substrato, enquanto a literatura explica que concentrações elevadas podem resultar na inibição do substrato e do produto.

Relacionar resultados de pesquisas recentes também foi trabalhoso devido às diferenças de unidades apresentadas para os parâmetros e para os resultados de

produção, o que dificulta e, em alguns casos, impossibilita a comparação dos trabalhos. Para permitir a compilação dos dados foram realizadas diversas transformações de unidades, e julgou-se conveniente detalhá-las no Anexo A para que sirvam de consulta a outros pesquisadores. No entanto, algumas unidades não puderam ser convertidas, como é o caso da concentração de ácidos informados em mgDQO L^{-1} , que não puderam ser transformados em mg L^{-1} ; nesse caso, deveria ser efetuada uma reação de combustão dos ácidos, que pela complexidade do processo não podem ser considerados isoladamente. Ainda fica a incerteza com relação à fidelidade dos dados de concentração da carga orgânica, pois estão expressos em g DQO L^{-1} e toda a DQO foi considerada como glicose, pois apenas alguns trabalhos (CAPPELLETTI et al., 2011; SREETHAWONG et al., 2010) informavam qual porcentagem da DQO era representada pela glicose. Isso torna a comparação de dados ainda mais difícil.

E ainda, quando se compara rendimento e/ou produção de hidrogênio com os reatores utilizados, são tantas configurações de reatores com siglas associadas, diferindo às vezes apenas pela forma de retenção da biomassa, que acaba tornando difícil determinar se as diferenças nos vários estudos devem-se a configurações de reatores ou a diferenças nos parâmetros operacionais.

Enfim, são vários os problemas que ainda devem ser superados. A própria comunicação entre os autores nos artigos revela deficiências de padronização na pesquisa de hidrogênio.

5.6 TECNOLOGIAS PROMISSORAS E PERSPECTIVAS NA ÁREA

Das, Khanna e Veziroglu (2008) afirmaram que não está claro como a produção de hidrogênio pode ser integrada com outros métodos de obtenção de produtos para melhorar os benefícios econômicos da produção de bio-hidrogênio. Mas os estudos estão avançando e hoje já são diversos trabalhos propondo sistemas de produção para que a tecnologia de hidrogênio se torne mais promissora.

5.6.1 Ganho Líquido de Energia - NEG

Sabe-se que a entrada de energia no sistema deve ser minimizada, mas muitos estudos de FFE têm sido operados a temperaturas superiores à temperatura ambiente, a fim de obter um rendimento elevado, sem ter em conta o NEG. Para desenvolver um sistema de produção de energia eficiente, muitas vezes é necessário fazer essa avaliação.

Para avaliar o NEG como uma função da temperatura de fermentação, Perera et. al. (2010) fizeram uma revisão da literatura e compilaram dados de trabalhos de produção de bio-hidrogênio que utilizaram glicose, sacarose ou resíduos orgânicos como substrato. Eles observaram que, para determinada concentração de matéria-prima, se o rendimento não é suficientemente elevado, o NEG do processo pode ser negativo a temperaturas mais altas. Todos os trabalhos que utilizaram resíduos orgânicos como substrato tiveram um NEG negativo; por outro lado, todos os estudos realizados com a glicose em temperaturas próximas a ambiente tiveram NEG positivo. No caso de resíduos orgânicos líquidos, o NEG é positivo na grande maioria de trabalhos operados a temperatura abaixo de 30°C.

Os autores concluíram que o NEG durante a FFE de águas residuárias é indiretamente proporcional à temperatura de cultivo e explicam que para maximizá-lo devem ser utilizadas culturas que sejam capazes de conseguir um alto rendimento de hidrogênio, além de o processo ter que ser operado a temperaturas próximas da ambiente, com a concentração mais baixa possível de matéria-prima. Qualquer energia adicional que pode ser adquirida a partir dos produtos finais aquosos resultantes também pode melhorar o NEG.

5.6.2 Produção de metano

Um processo anaeróbio de dois estágios produzindo bio-hidrogênio e metano a partir de resíduos orgânicos tem sido proposto por vários autores e foi discutido por Benemann (1996). Neste caso, como já mencionado neste estudo de revisão, as bactérias acidogênicas da primeira fase convertem substratos (como carboidratos) em H₂, CO₂ e ácidos graxos. Os produtos gasosos saem do reator e os ácidos graxos voláteis entram na segunda fase, em que são posteriormente convertidos em

CH₄ e CO₂ por metanogênicos. Os produtos globais do processo são bio-hidrogênio, metano e dióxido de carbono.

Também considerando o metano um biocombustível interessante produzido a partir da fermentação anaeróbia, Ting e Lee (2007) utilizaram a fermentação de hidrogênio a partir de águas residuárias como um pré-estágio para melhorar a produção subsequente de metano; os resultados experimentais atestam a viabilidade de utilizar dois reatores em série para a produção de H₂ e CH₄.

Chu et al. (2011), a fim de aumentar a eficiência da recuperação de energia total e reduzir a DQO do efluente orgânico para a descarga num sistema de esgotos, acoplaram um digestor anaeróbico a um processo de FFE e produziram metano usando o efluente desta etapa como substrato para o referido sistema. O sistema de suporte incluiu: (1) uma câmara de bio-hidrogênio/metano, (2) tanque de armazenamento de bio-hidrogênio/metano, (3) um sistema de abastecimento de bio-hidrogênio, (4) células de combustível, (5) um painel de distribuição de energia e (6) edifício de carga de energia. A câmara de produção de bio-hidrogênio/metano deve conter um tanque de substrato, um tanque de nutrientes, um fermentador de produção de H₂, um separador de líquido-gás, um dispositivo de purificação de H₂ e um fermentador de metano.

5.6.3 Outros sistemas de produção integrada

FFE com a digestão anaeróbia subsequente (isto é, a formação de metano) é apenas um dos modelos de produção integrada. Para aumentar a eficiência dos sistemas de produção integrada de bioenergia utilizando águas residuárias, têm sido propostos outros processos de fermentação em duas fases, como a fermentação em fase escura seguida de foto fermentação (CHEN et al., 2008; LO et al., 2008).

A combinação de FFE e foto fermentação poderia conduzir a um rendimento teórico máximo de 12 mols H₂ mol⁻¹ hexose. Este processo é investigado no projeto *Hyvolution* dentro do Programa-Quadro da União Europeia para investigação e desenvolvimento tecnológico. O objetivo da *Hyvolution* é entregar protótipos de módulos de processo, que são necessários para produzir bio-hidrogênio de alta qualidade num bioprocessamento alimentado com múltiplas fontes de biomassa. A combinação de bactérias foto-heterotróficas com processo de fermentação

termofílica alcançou a eficiência de conversão de 75% do rendimento máximo teórico de H_2 (isto é, 9 mols H_2 mol⁻¹ hexose) (CLAASSEN et al., 2010).

Sharma e Li (2010) trabalharam com a otimização do ganho de energia a partir de água residuária integrando duas novas tecnologias: produção anaeróbia de hidrogênio e célula combustível microbiana (MFC - *microbial fuel cell*). MFC é uma nova tecnologia bio-eletrouímica viável para a geração de eletricidade a partir de águas residuárias, pois os produtos líquidos da fermentação no efluente da FFE são os substratos desejáveis para as MFCs. No ânodo, os microrganismos geram elétrons através da degradação de substratos orgânicos em águas residuárias; os elétrons são transferidos através do circuito externo e reagem com o oxigênio no cátodo, através do qual a eletricidade é gerada.

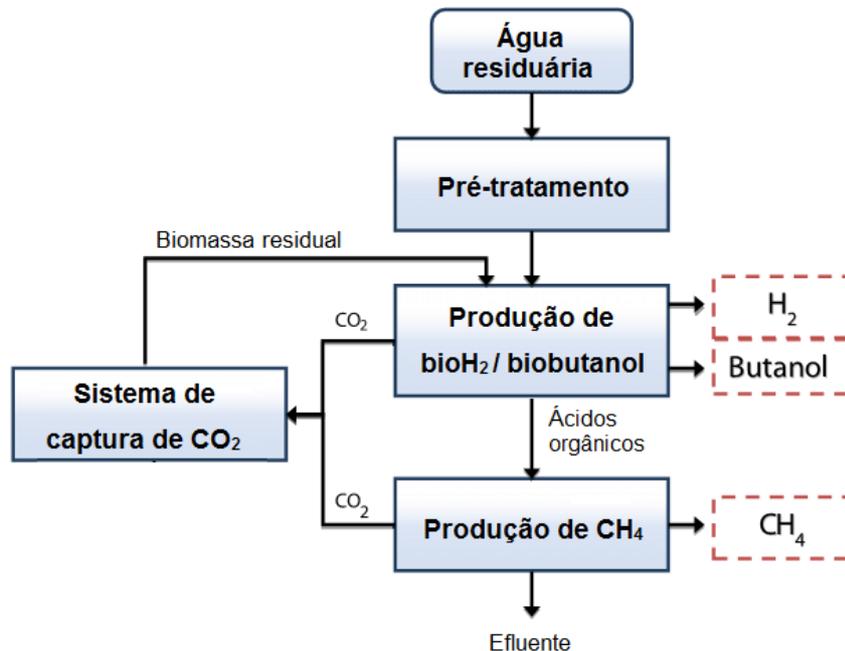
Perera et. al. (2010) também avaliaram a viabilidade de dar sequência à FFE com tecnologias de digestão anaeróbia ou MFCs, para identificar a temperatura de fermentação ideal para ganho de energia líquida máxima com as referidas combinações. Duas opções (FFE + digestão anaeróbia e FFE + MFC) para a recuperação de energia adicional a partir dos produtos aquosos finais são comparadas com base na energia elétrica líquida que pode ser potencialmente gerada. Concluíram que FFE seguida de MFC pode ser uma alternativa melhor do que se seguida por digestão anaeróbia.

A figura 9 foi retirada de Lin et al. (2012) e descreve o esquema de um processo de integração da produção bioenergética, que combina pré-tratamento, produção de H_2 por FFE, digestão anaeróbia e tecnologias de captura de CO_2 para converter matérias-primas em bio-hidrogênio, biobutanol e metano, sem qualquer emissão de CO_2 . Isso porque as algas podem converter radiações solares e dióxido de carbono para produzir energia para crescer. Assim, o CO_2 produzido durante o processo de produção pode ser capturado por essas algas.

O processo comercial mais viável para as tecnologias de geração de H_2 pode ser a utilização da água residuária no local do sistema, permitindo fornecimento estável e suficiente de resíduos de alto teor orgânico como matéria-prima para a produção. O bio-hidrogênio produzido durante o tratamento de águas residuárias pode ser alimentado para a caldeira para reduzir a carga de combustível fóssil ou pode ser convertido em eletricidade por célula a combustível para fornecer energia para a fábrica. Além disso, o CO_2 produzido pode ser capturado e reutilizado para

obter vantagens adicionais para a fábrica, resultando na redução do investimento de capital (LIN et al.,2012).

Figura 9 – Esquema de processos integrados de produção de bioenergia



Fonte: Lin et al. (2012)

5.6.4 Tratamentos estatísticos

Na tentativa de otimizar a FFE isoladamente, métodos de modelação e análise podem ser usados para determinar valores ótimos dos parâmetros relevantes. Tem sido desenvolvida uma variedade de métodos de modelagem que são amplamente aplicáveis a diversas áreas, incluindo engenharia, biologia, ciências do ambiente, processamento de alimentos e processamento industrial, e sua aplicação na produção de bio-hidrogênio é objeto de uma revisão muito recente (WANG; WAN, 2009a).

Um tipo de tratamento, a Análise de Componentes Principais, foi recentemente utilizada para avaliar os efeitos de pH, mistura e TDH na produção de hidrogênio (ACEVES-LARA et al., 2008). Este método tem por finalidade básica a análise dos dados visando sua redução, eliminação de sobreposições e a escolha das formas mais representativas de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais. Dois tipos principais de abordagens de modelagem amplamente

utilizados, e que são pertinentes na produção de bio-hidrogênio, são as redes neurais artificiais (ANN – *artificial neural network*) e planejamento de experimentos (DOE – *design of experiments*). ANN é um processo de modelagem estatística computacional baseada na conectividade dos neurônios biológicos. DOE é um método estruturado utilizado na determinação da relação entre uma série de variáveis de processo e a saída do referido processo; ele deve prever os parâmetros importantes e as suas relações entre si (HALLENBECK; GHOSH, 2009).

Uma abordagem comum e poderosa de DOE é proporcionada pela combinação do arranjo fatorial (FD – *factorial design*) com a metodologia de superfície de resposta (RSM) (HANRAHAN; LU, 2006). FD verifica como respostas de múltiplos fatores dependem um do outro e permite a identificação dos parâmetros mais importantes que controlam o processo e o grau de interação entre eles. Essa abordagem pode ser combinada com sistemas experimentais pela RSM pelo fato de esta utilizar uma função de resposta para ajustar os dados experimentais obtidos para o desenho teórico (HALLENBECK; GHOSH, 2009).

5.6.5 Engenharia metabólica

No entanto, mesmo com toda a pesquisa na área e os aperfeiçoamentos alcançados, o rendimento de H₂ por FFE ainda é restringido pelas vias metabólicas naturais, com um máximo de 4 mol H₂ mol⁻¹ hexose. É desejável que se consiga aumentar esses limites de hidrogênio.

A engenharia metabólica, que objetiva modificar as vias metabólicas para aumentar a produção de produtos naturais ou permitir a produção de produtos não naturais, pode ser utilizada em vários níveis para a melhoria do processo de FFE. Ela pode ser utilizada para superar a limitação de fatores de produção do bio-hidrogênio em vários sistemas, aumentando o fluxo de elétrons nas vias de produção de H₂, aumentando a gama de substratos utilizados por um dado microrganismo e identificando enzimas mais eficientes e/ou mais resistentes ao oxigênio. Por exemplo, nos casos em que há abundância de substratos lignocelulósicos utilizados como matéria-prima, pode ser dada aos organismos a capacidade de degradar diretamente a lignocelulose, ou de utilizar a mistura de pentoses e hexoses disponíveis após a conversão enzimática dessa matéria-prima.

Em suma, a engenharia metabólica pode ser utilizada para aumentar as taxas e/ou os rendimentos de hidrogênio (ABO-HASHESH; WANG; HALLENBECK, 2011).

Abo-Hashesh, Wang e Hallenbeck (2011) examinaram como algumas das várias ferramentas da engenharia metabólica têm sido aplicadas à produção de hidrogênio por FFE e indicam que duas abordagens podem ser tomadas: a modificação das vias já existentes, ou a introdução de novas vias de produção, e uma variedade de ferramentas estão agora disponíveis para que estes objetivos sejam alcançados. Ainda assim, seria necessária uma extensa remodelação das vias existentes para alcançar algo próximo da quantidade estequiométrica teórica de 12 mols H_2 mol⁻¹ hexose. Entre as modificações que seriam imprescindíveis para alcançar esse objetivo, estão a introdução de mutações em NADH desidrogenase e a capacidade da hidrogenase funcionar em condições de microaerofilia.

Alcançar estes objetivos ou introduzir outras vias de alto rendimento é o grande desafio. Mas apesar de os diversos organismos, com diferentes vias metabólicas, não conseguirem realizar a fermentação de hidrogênio em rendimentos elevados, os recentes avanços na engenharia metabólica sugerem que futuras modificações podem resultar em novo organismo capaz de produzir hidrogênio com rendimentos elevados. Algumas das técnicas discutidas permitiram grandes aumentos na taxa de produção de hidrogênio, e este avanço trouxe a produção fermentativa de hidrogênio até o ponto em que as taxas de produção com substratos em condições reais (resíduos) estão se aproximando de níveis práticos (ABO-HASHESH; WANG; HALLENBECK, 2011).

5.6.6 Outros exemplos

De acordo com Lin et al. (2012), o conceito de águas residuárias combinadas pode levar a um novo caminho para a produção de bio-hidrogênio; por exemplo, a combinação de um efluente rico em carboidratos com um efluente contendo alto teor de nitrogênio ou a combinação de resíduos sólidos orgânicos e águas residuárias. Os autores lembram que, apesar do grande número de pesquisas em produção de H_2 , ainda existem vários tipos de águas residuárias que permanecem inexploradas, tais como efluentes da indústria do petróleo com baixo pH.

Além da produção fermentativa de hidrogênio, várias espécies de *Clostridium*, em especial *C. acetobutylicum*, podem produzir 1-butanol (bio-butanol), cujo

conteúdo energético (27 MJ L^{-1}) é similar ao da gasolina (32 MJ L^{-1}) e acabam por ser biocombustíveis promissores que podem substituir completamente a gasolina ou se misturarem a ela, em qualquer proporção para o transporte. Portanto, usando uma cultura e condições fermentação adequadas, bio-hidrogênio e bio-butanol podem ser produzidos simultaneamente utilizando efluentes orgânicos como substrato (LIN et al., 2012).

Quanto ao pré-tratamento, recentemente Ning et al. (2012) encontraram uma melhoria considerável na produção fermentativa de H_2 através do tratamento com clorofórmio. O CHCl_3 mostrou uma inibição seletiva desejável em metanogênicos, em vez de bactérias produtoras de H_2 . Levando-se em consideração a eficiência de utilização do substrato, a produção acumulada, a porcentagem, a taxa máxima de produção e o rendimento de H_2 , a concentração de 0,05% de CHCl_3 verificou-se apropriada para aumentar a produção anaeróbia de hidrogênio.

6 CONCLUSÃO

Na extensa literatura, há muitas publicações sobre as abordagens e técnicas propostas para melhorar a produção de hidrogênio por fermentação anaeróbia a partir de resíduos da indústria alimentícia. É possível concluir, de forma sucinta, que para maximizar a produção de bio-hidrogênio, culturas apropriadas devem ser empregadas com os nutrientes necessários, as condições operacionais adequadas tem que ser concebidas para maximizar o fluxo de elétrons para o hidrogênio, a entrada de energia para o processo deve ser minimizada e uma energia adicional deve ser recuperada a partir dos produtos finais.

Essas tecnologias existentes oferecem um potencial para uma aplicação prática, mas para que os sistemas de produção de bio-hidrogênio se tornem comercialmente competitivos, eles devem ser capazes de sintetizar H_2 a taxas mais elevadas, com o trabalho da engenharia metabólica, ou devem ser utilizados juntamente com outros processos, formando um sistema de produção mais eficiente. A dificuldade em compreender o comportamento das variáveis é outra barreira à aplicação prática: devido à complexidade do processo, alguns resultados obtidos em trabalhos experimentais são contrários aos dados da literatura; ainda existem deficiências de padronização na pesquisa de hidrogênio, como as diferenças de unidades apresentadas para os parâmetros estudados.

Sem dúvida, integrar o processo de geração de H_2 com o tratamento de efluentes traz muitas vantagens, como a melhoria da compatibilidade ambiental do processo de tratamento de águas residuárias e a redução de seu custo por meio da geração de produtos limpos e valiosos de bioenergia. Mas, para que a economia de bio-hidrogênio se realize, é imprescindível que as tecnologias sejam integradas, e suas viabilidades precisarão ser questionadas em um cenário confiável.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, T.; ABBASI, S.A.. 'Renewable' hydrogen: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 3034-3040, 2011.
- ABBOTT, D.. Keeping the energy debate clean: How do we supply the world's energy needs? **Proceedings of the IEEE**, v. 98, n. 1, p. 42-66, 2010.
- ABO-HASHESH, M.; WANG, R.; HALLENBECK, P. C.. Metabolic engineering in dark fermentative hydrogen production: theory and practice. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8414-8422, 2011.
- ACEVES-LARA, C.A. et al. Experimental determination by principal component analysis of a reaction pathway of biohydrogen production by anaerobic fermentation. **Chemical Engineering Process**, v. 47, p. 1968-1975, 2008.
- AKUTSU, Y. et al. Thermophilic fermentative hydrogen production from starch-wastewater with bio-granules. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 5061-5071, 2009.
- ALZATE-GAVIRIA, L.M. et al. Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3141-3146, 2007.
- AMORIM, E. L. C.; SADER, L. T.; SILVA, E.L.. Effect of substrate concentration on dark fermentation hydrogen production using an anaerobic fluidized bed reactor. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 166, p. 1248-1263, 2012.
- AMORIM, E. L. C. et al. 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.
- ANTONOPOULOU, G. et al. Modeling of fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract based on modified ADM1. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 191-208, 2012.
- APPELS, L. et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 755-781, 2008.
- ARGUN, H. et al. Batch dark fermentation of powdered wheat starch to hydrogen gas: Effects of the initial substrate and biomass concentrations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 6109-6115, 2008.
- ARGUN, H. et al. Biohydrogen production by dark fermentation of wheat powder solution: Effects of C/N and C/P ratio on hydrogen yield and formation rate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 1813-1819, 2008.

AZBAR, N. et al. Continuous fermentative hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic anaerobic conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 7441-7447, 2009.

BABU, V.L.; MOHAN, S.V.; SARMA, P.N.. Influence of reactor configuration on fermentative hydrogen production during wastewater treatment. Technical Communication. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 3305-3312, 2009.

BADIEI, M. et al. Microbial community analysis of mixed anaerobic microflora in suspended sludge of ASBR producing hydrogen from palm oil mill effluent. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 3169-3176, 2012.

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, p. 3379-3388, 2010.

BARROS, A.R.; SILVA, E.L.. Hydrogen and ethanol production in anaerobic fluidized bed reactors: Performance evaluation for three support materials under different operating conditions. **Biochemical Engineering Journal**, v. 61, p. 59-65, 2012.

BARTACEK, J.; ZABRANSKA, J.; LENS, P. N. L.. Developments and constraints in fermentative hydrogen production. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 1, p. 201-214, 2007.

BENEMANN, J.. Hydrogen biotechnology: progress and prospects. **Nature Biotechnology**, v. 14, p. 1101-1103, 1996.

BIRCAN, S. Y. et al. Behavior of heteroatom compounds in hydrothermal gasification of biowaste for hydrogen production. **Applied Energy**, v. 88, p. 4874-4878, 2011.

BOSSEL, U.. Does a hydrogen economy make sense? **Proceedings of the IEEE**, v. 94, n. 10, p. 1826-1837, out. 2006.

BUITRÓN, G.; CARVAJAL, C.. Biohydrogen production from Tequila vinasses in an anaerobic sequencing batch reactor: Effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention time. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9071-9077, 2010.

CAPPELLETTI, B. M. et al. Fermentative production of hydrogen from cassava processing wastewater by *Clostridium acetobutylicum*. **Renewable Energy**, v. 36, p. 3367-3372, 2011.

CARLO, A. D.; DELL'ERA, A.; PRETE, Z. D.. 3D simulation of hydrogen production by ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 11815-11824, 2011.

CHAGANTI, S. R.; KIM, D-H.; LALMAN, J. A.. Impact of oleic acid on the fermentation of glucose and xylose mixtures to hydrogen and other byproducts. **Renewable Energy**, v. 42, p. 60-65, 2012.

CHANG, P-L. et al. Constructing a new business model for fermentative hydrogen production from wastewater treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 13914-13921, 2011.

CHEN, C-Y. et al. Biohydrogen production using sequential two-stage dark and photo fermentation processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4755-4762, 2008.

CHEN, W-H.; SUNGB, S.; CHEN, S-Y.. Biological hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor: pH and cyclic duration effects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 227-334, 2009.

CHENG, J. et al. Cogeneration of hydrogen and methane from *Arthrospira maxima* biomass with bacteria domestication and enzymatic hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 1474-1481, 2011.

CHONG, M.L. et al. Biohydrogen production by *Clostridium butyricum* EB6 from palm oil mill effluent. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 764-771, 2009.

CHU, C-Y. et al. Anaerobic fermentative system based scheme for green energy sustainable houses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 8719-8726, 2011.

CLAASSEN, P.A.M.. Non-thermal production of pure hydrogen from biomass: HYVOLUTION. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, p. 54-58, 2010.

COHCE, M.K.; DINCER, I.; ROSEN, M.A.. Energy and exergy analyses of a biomass-based hydrogen production system. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8466-8474, 2011.

CRITTENDEN, B.; KOLACZKOWSKI, S.. **Waste minimization: A practical guide**. England: Institution of Chemical Engineers. 1995. 81 p.

DAS, D.; KHANNA, N.; VEZIROGLU, T.N.. Recent developments in biological hydrogen production processes. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 14, p.57-67, 2008.

DUGBA, P.N.; ZHANG, R.. Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems - thermophilic versus mesophilic operations. **Bioresource Technology**, v. 68, p. 225-233, 1999.

EROGLU, E. et al. Biological hydrogen production from olive mill wastewater with two-stage processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1527-1535, 2006.

FERNANDES, B.S. et al. Potential to produce biohydrogen from various wastewaters. **Energy for Sustainable Development**, v. 14, p. 143-148, 2010.

FUKUSHIMA, Y. et al. Material and energy balances of an integrated biological hydrogen production and purification system and their implications for its potential to reduce greenhouse gas emissions. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8550-8556, 2011.

GAVALA, H.N.; SKIADAS, I.V.; AHRING, B.K.. Biological hydrogen production in suspended and attached growth anaerobic reactor systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1164-1175, 2006.

HALLENBECK, P.C.. Fermentative hydrogen production: Principles, progress, and prognosis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 7379-7389, 2009.

HALLENBECK, P.C.; BENEMANN, J.R.. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 1185-1193, 2002.

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

HAN, W. et al. Fermentative hydrogen production from molasses wastewater in a continuous mixed immobilized sludge reactor. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 219-223, 2012.

HANRAHAN, G.; LU, K.. Application of factorial and response surface methodology in modern experimental design and optimization. [Critical Reviews in Analytical Chemistry](#), v. 36, p. 141-151, 2006.

HANS, S-K.; KIM, S-H.; SHIN, H-S.. UASB treatment of wastewater with VFA and alcohol generated during hydrogen fermentation of food waste. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2897-2905, 2005.

HAWKES, F. R. et al. Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 1339-1347, 2002.

HUSSY, I. et al. Continuous fermentative hydrogen production from sucrose and sugarbeet. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 471-483, 2005.

IVANOVA, G.; RÁKHELY, G.; KOVÁCS, K.L.. Thermophilic biohydrogen production from energy plants by *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* and comparison with related studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 3659-3670, 2009.

JEONG, T-Y. et al. Comparison of hydrogen production by four representative hydrogen-producing bacteria. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 14, p. 333-337, 2008.

JO, J. H. et al. Biological hydrogen production by immobilized cells of *Clostridium tyrobutyricum* JM1 isolated from a food waste treatment process. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6666-6672, 2008.

JUNG, K-W; KIM, D-H; SHIN, H-S.. Continuous fermentative hydrogen production from coffee drink manufacturing wastewater by applying UASB reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 13370-13378, 2010.

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

KARGI, F.; EREN, N. S.; OZMIHCI, S.. Hydrogen gas production from cheese whey powder (CWP) solution by thermophilic dark fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 2260-2266, 2012.

KAVACIK, B.; TOPALOGLU, B.. Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. **Biomass and bioenergy**, v. 34, p. 1321-1329, 2010.

KESKIN, T.; ABO-HASHESH, M.; HALLENBECK, P.C.. Photofermentative hydrogen production from wastes. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8557-8568, 2011.

KIM, D-H; KIM, M-S.. Thermophilic fermentative hydrogen production from various carbon sources by anaerobic mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 2021-2027, 2012.

KIM, D-H; KIM, M-S.. Hydrogenases for biological hydrogen production. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8423-8431, 2011.

KIM, M. et al. Hydrogen production by anaerobic co-digestion of rice straw and sewage sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 3142-3149, 2012.

LAY, C-H. et al. Optimal pH and substrate concentration for fermentative hydrogen production from preserved fruits soaking solution. **Journal of Environmental Engineering and Management**, v. 20, p. 35-41, 2010.

LAY, C-H. et al. Simultaneous hydrogen and ethanol production from sweet potato via dark fermentation. **Journal of Cleaner Production**, v. 27, p. 155-165, 2012.

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, p. 579-586, 2008.

LEVIN, D.B.; PITT, L.; LOVE, M.. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p. 173-185, 2004

LIN, C-Y. et al. Fermentative hydrogen production from wastewaters: A review and prognosis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p.1-11, 2012.

LIN, P.-J. et al. Enhancing the performance of pilot-scale fermentative hydrogen production by proper combinations of HRT and substrate concentration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 14289-14294, 2011.

LO, Y.-C. et al. Combining enzymatic hydrolysis and dark-photo fermentation processes for hydrogen production from starch feedstock: A feasibility study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 5224-5233, 2008.

LU, Y. et al. Characteristics of hydrogen and methane production from cornstalks by an augmented two- or three-stage anaerobic fermentation process. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2889-2895, 2009.

MARTÍN, M.; GROSSMANN, I.E.. Energy optimization of hydrogen production from lignocellulosic biomass. **Computers and Chemical Engineering**, v. 35, p. 1798-1806, 2011.

MOHAN, S.V. et al. Optimization and evaluation of fermentative hydrogen production and wastewater treatment processes using data enveloping analysis (DEA) and Taguchi design of experimental (DOE) methodology. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 216-226, 2009.

NATH, K.; DAS, D.. Modeling and optimization of fermentative hydrogen production. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8569-8581, 2011.

NAVARRO, R.M. et al. Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities. **Energy & Environmental Science**, v. 2, p. 35-54, 2009. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org> | doi:10.1039/B808138G>. Acesso em: 21 mai. 2012.

NGO, T. A.; NGUYEN, T. H.; BUI, H. T. V.. Thermophilic fermentative hydrogen production from xylose by *Thermotoga neapolitana* DSM 4359. **Renewable Energy**, v. 37, p. 174-179, 2012.

NGUYEN, T. D. et al. Optimization of hydrogen production by hyperthermophilic eubacteria, *Thermotoga maritima* and *Thermotoga neapolitana* in batch fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 1483-1488, 2008.

NING, Y.-Y. et al. Evaluation of the stability of hydrogen production and microbial diversity by anaerobic sludge with chloroform treatment. **Renewable Energy**, v. 38, p. 253-257, 2012.

O-THONG, S. et al. High-rate continuous hydrogen production by *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* PSU-2 immobilized on heat-pretreated methanogenic granules. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 6498-6508, 2008.

PEIXOTO, G. et al. Hydrogen production from soft-drink wastewater in an upflow anaerobic packed-bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 8953-8966, 2011.

PEIXOTO, G. et al. Hydrogen and methane production, energy recovery, and organic matter removal from effluents in a two-stage fermentative process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 168, p. 651-671, 2012.

PEIXOTO, G. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente a partir de água residuária de indústria de refrigerantes**. 2008. 107 p. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

PEIXOTO, G. **Sistema fermentativo de duas fases para a produção de hidrogênio e metano a partir de esgoto sanitário combinado com águas residuárias industriais**. 2011. 191 p. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

PELIZER, L. H.; PONTIERI, M. H.; MORAES, I. de O.. Utilização de resíduos agroindustriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. **Journal of Technology Management & Innovation**, v. 2, p. 118-127, 2007.

PERERA, K.R.J. et al. Fermentative biohydrogen production: Evaluation of net energy gain. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 12224-12233, 2010.

QUÉMÉNEUR, M. et al. Inhibition of fermentative hydrogen production by lignocelluloses-derived compounds in mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 3150-3159, 2012.

RICCI, M. et al. The transition to hydrogen-based energy: combining technology and risk assessments and lay perspectives. **International Journal of Sector Management**, v. 1, n. 1, p. 34-50, 2007.

RINCÓN, B. et al. Influence of organic loading rate and hydraulic retention time on the performance, stability and microbial communities of one-stage anaerobic digestion of two-phase olive mill solid residue. **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, p. 253-261, 2008.

ROJAS, M. D. P.. **Influência da relação C/N na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

SHARMA, Y.; LI, B.. Optimizing energy harvest in wastewater treatment by combining anaerobic hydrogen producing biofermentor (HPB) and microbial fuel cell (MFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 3789-3797, 2010.

SHARMA, Y.; LI, B.. Optimizing hydrogen production from organic wastewater treatment in batch reactors through experimental and kinetic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 6171-6180, 2009.

SHI, X-Y. et al. Optimization of conditions for hydrogen production from brewery wastewater by anaerobic sludge using desirability function approach. **Renewable Energy**, v. 35, p. 1493-1498, 2010.

SIGFUSSON, T. I.. Pathways to hydrogen as an energy carrier. [Philosophical Transactions of the Royal Society A](#), v. 365, p. 1025-1042, 2007.

SREETHAWONG, T. et al. Hydrogen production from glucose-containing wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor: Effects of COD loading rate, nitrogen content, and organic acid composition. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 322-332, 2010.

SRIRANGAN, K.; PYNE, M.E.; CHOU, C.P.. Biochemical and genetic engineering strategies to enhance hydrogen production in photosynthetic algae and cyanobacteria. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8589-8604, 2011.

TAWFIK, A.; SALEM, A.. The effect of organic loading rate on bio-hydrogen production from pre-treated rice straw waste via mesophilic up-flow anaerobic reactor. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 186-190, 2012.

TEMUDO, M.; KLEEREBEZEM, R.; LOOSDRECHT, M. van.. Influence of the pH on (open) mixed culture fermentation of glucose: a chemostat study. [Biotechnology and Bioengineering](#), vol. 98, p. 69, 2007.

TING, C.H.; LEE, D.J.. Production of hydrogen and methane from wastewater sludge using anaerobic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 677-682, 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO. Biblioteca Universitária. **Manual para elaboração de trabalhos acadêmicos baseado nas normas de documentação da ABNT**. Uberaba: Biblioteca Universitária; organizado por Beatriz Gabellini Alves, Rache Inês da Silva, Maria Silveira de Almeida, 2011. 103 p.

VAN GINKEL, S. W.; OH, S. E.; LOGAN, B. E.. Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1535-1542, 2005.

VAVILIN, V.A.; RYTOW, S.V.; LOKSHINA, L.Y.. Modelling hydrogen partial pressure change as a result of competition between the butyric and propionic groups of acidogenic bacteria. **Bioresource Technology**, v. 54, p. 171-177, 1995.

VILLEN, R. A.. Tratamento biológico de efluentes. In: LIMA, U. A. et al. **Biotecnologia industrial: processos fermentativos e enzimáticos**. Volume 3. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2002, cap. 23, p. 513-546.

VRIJE, T. de, et al. Pretreatment of Miscanthus for hydrogen production by Thermotoga elfii. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 1381-1390, 2002.

WANG, J.; WAN, W.. Effect of temperature on fermentative hydrogen production by mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 5392-5397, 2008.

WANG, J.; WAN, W.. Experimental design methods for fermentative hydrogen production: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 235-244, 2009a.

WANG, J.; WAN, W.. Factors influencing fermentative hydrogen production: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 799-811, 2009b.

WINTER, C-J.. Hydrogen energy – Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. S1-S52, 2009.

XIE, B. et al. Production of hydrogen and methane from potatoes by two-phase anaerobic fermentation. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5942-5946, 2008.

YANG, H. et al. Continuous bio-hydrogen production from citric acid wastewater via facultative anaerobic bacteria. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1306-1313, 2006.

YANG, P. et al. Biohydrogen production from cheese processing wastewater by anaerobic fermentation using mixed microbial communities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 4761-4771, 2007.

YU, H. et al. Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 1359-1365, 2002.

ZHENG, G. H.; WANG, L.; KANG, Z. H.. Feasibility of biohydrogen production from tofu wastewater with glutamine auxotrophic mutant of *Rhodobacter sphaeroides*. **Renewable Energy**, v. 35, p. 2910-2913, 2010.

ZHI, X. et al. Potential improvement to a citric wastewater treatment plant using bio-hydrogen and a hybrid energy system. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 6945-6953, 2010.

ZHU, H.; BÉLAND, M.. Evaluation of alternative methods of preparing hydrogen producing seeds from digested wastewater sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1980-1988, 2006.

ANEXO A – TRANSFORMAÇÕES DE UNIDADES

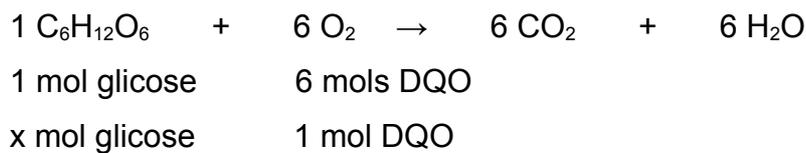
A1 – RENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

O rendimento de hidrogênio está expresso neste trabalho em $\text{mol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose. As seguintes unidades sofreram transformações:

- a) $\text{mmol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ DQO
- b) $\text{mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$ DQO
- c) $\text{mmol H}_2 \text{ d}^{-1}$
- d) $\text{mol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ sacarose
- e) $\text{mL H}_2 \text{ g}^{-1}$ hexose
- f) $\text{mL H}_2 \text{ g}^{-1}$ DQO
- g) $\text{mL H}_2 \text{ g}^{-1}$ ST
- h) mL H_2

a) transformação de $\text{mmol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ DQO para $\text{mol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose

Para transformar mol DQO em mol hexose desenvolve-se a reação de combustão da glicose, que mostra quanto de oxigênio é necessário para converter glicose em gás carbônico e água:



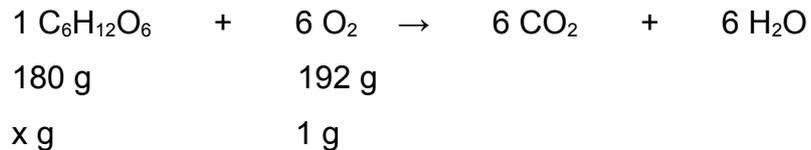
$$x = 0,1667$$

A estequiometria da reação fornece que para 1 mol DQO tem-se 0,1667 mol glicose.

Logo, 1 $\text{mmol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ DQO equivale a 0,006 $\text{mol H}_2 \text{ mol}^{-1}$ hexose.

b) transformação de $\text{mmol H}_2 \text{g}^{-1}$ DQO para $\text{mol H}_2 \text{mol}^{-1}$ hexose

Para transformar g DQO em mol hexose encontra-se primeiramente a relação entre g DQO e g glicose através da reação de combustão da glicose:



$$x = 0,9375$$

Logo, 1 g DQO equivale a 0,9375 g glicose.

Em seguida, é possível encontrar a proporção de g DQO para mol glicose:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol glicose} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 180 \text{ g} \\ y \text{ mol glicose} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 0,9375 \text{ g (1 g DQO)} \end{array}$$

$$y = 0,0052$$

Dessa forma, 1 g DQO contém 0,0052 mol glicose e, por conseguinte, $1 \text{ mmol H}_2 \text{g}^{-1}$ DQO equivale a $0,192 \text{ mol H}_2 \text{mol}^{-1}$ hexose.

c) transformação de $\text{mmol H}_2 \text{d}^{-1}$ para $\text{mol H}_2 \text{mol}^{-1}$ hexose

Com a taxa específica de carga orgânica em $\text{g DQO L}^{-1} \text{d}^{-1}$ e o volume do reator em L, obtém-se a taxa de carregamento orgânico em g DQO d^{-1} .

A divisão entre rendimento ($\text{mmol H}_2 \text{d}^{-1}$) e taxa de carregamento orgânico (g DQOd^{-1}) resulta em um rendimento expresso em $\text{mmol H}_2 \text{g}^{-1} \text{DQO}$, cuja transformação para $\text{mol H}_2 \text{mol}^{-1}$ hexose está descrita no item b.

d) transformação de mol H₂ mol⁻¹ sacarose para mol H₂ mol⁻¹ hexose

Considerando, de maneira simplificada, que uma molécula de sacarose é composta por duas moléculas de hexose, admite-se dividir por 2 o rendimento dado em mol H₂ mol⁻¹ sacarose, obtendo assim o rendimento em mol H₂ mol⁻¹ hexose.

e) transformação de mL H₂ g⁻¹ hexose para mol H₂ mol⁻¹ hexose

Para transformar mL H₂ para mol H₂, utiliza-se a equação geral dos gases perfeitos, $PV = nRT$, onde:

P = fornecida; se não, considerar 1 atm

V = dado em mL H₂, transformar para L H₂

n = procurado, em mol

R = 0,082 atm L K⁻¹ mol⁻¹

T = informada em °C, transformar para K

Em seguida, encontra-se a proporção entre g hexose e mol hexose:

1 mol glicose _____ 180 g

x mol glicose _____ 1 g

x = 0,00556

Logo, obtém-se o rendimento de hidrogênio em mol H₂ mol⁻¹ hexose pela divisão do *n* encontrado na equação geral dos gases perfeitos pelo valor 0,00556.

f) transformação de mL H₂ g⁻¹DQO para mol H₂ mol⁻¹ hexose

A transformação de mL H₂ para mol H₂ está descrita no item e.

Conforme detalhado no item b, 1 g DQO contém 0,0052 mol glicose.

g) transformação de mL H₂ g⁻¹ ST para mol H₂ mol⁻¹ hexose

O rendimento de hidrogênio foi apresentado com a unidade mL H₂ g⁻¹ ST em apenas um artigo (KARGI; EREN; OZMIHCI, 2012). Neste caso, dentre seis rendimentos apresentados, apenas o maior deles foi expresso em duas unidades, mol H₂ mol⁻¹ glicose e mL H₂ g⁻¹ ST. Para encontrar os outros rendimentos em mol H₂ mol⁻¹ glicose, efetuou-se regra de três simples para todos os casos.

h) transformação de mL H₂ para mol H₂ mol⁻¹ hexose

No caso de trabalhos que não apresentam rendimento, mas apenas produção de H₂ em mL, é possível encontrar a produção específica (mL H₂ L⁻¹) dividindo a produção pelo volume útil do reator. Em seguida, divide-se a produção específica pela concentração inicial da fonte de carbono (g DQO L⁻¹) e obtém-se o rendimento em mL H₂ g⁻¹DQO, cuja transformação para mol H₂ mol⁻¹ hexose encontra-se no item f.

A2 – OUTRAS CONSIDERAÇÕES SOBRE RENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

Para os trabalhos de Azbar (2009) e Yang (2007), ambos desenvolvidos a partir do substrato queijo, foram utilizados os procedimentos descritos no item b de A1, transformação de mmol H₂ g⁻¹ DQO para mol H₂ mol⁻¹ hexose, apesar de a DQO ser representada principalmente pela lactose e não pela glicose.

Caso se opte pela alternativa de realizar a reação de combustão da lactose, o rendimento encontrado será em mol H₂ mol⁻¹ lactose; na sequência, deve-se dividir o resultado por 2, assim como descrito no item d de A1, sobre transformação de mol H₂ mol⁻¹ sacarose para mol H₂ mol⁻¹ hexose. Nesse caso, o resultado será estatisticamente igual àquele encontrado pelo procedimento do primeiro parágrafo.

A3 – TAXA DE PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA DE HIDROGÊNIO

A taxa de produção volumétrica de hidrogênio está expressa neste trabalho em $L H_2 L^{-1}d^{-1}$. As seguintes unidades sofreram transformações:

- a) $L H_2 d^{-1}$
- b) $L H_2 g^{-1}VSS d^{-1}$
- c) $mmol H_2 L^{-1} d^{-1}$
- d) $L H_2 g^{-1} DQO d^{-1}$

a) transformação de $L H_2 d^{-1}$ para $L H_2 L^{-1}d^{-1}$

É possível encontrar a taxa de produção volumétrica ($L H_2 L^{-1}d^{-1}$) através da divisão da taxa de produção ($L H_2 d^{-1}$) pelo volume útil do reator (L).

b) transformação de $L H_2 g^{-1}VSS d^{-1}$ para $L H_2 L^{-1}d^{-1}$

A princípio é necessário transformar apenas g VSS para L, através da concentração total de sólidos no reator e da produção total. Mas esta unidade $L H_2 g^{-1}VSS d^{-1}$ foi utilizada somente em um artigo desta pesquisa (YU et al., 2002), no qual a relação entre g VSS e L foi dificultada, pela forma como os dados estavam dispostos.

Por outro lado, foram informadas as taxas de produção em $L H_2 g^{-1}VSS d^{-1}$ e $L H_2 L^{-1}d^{-1}$ para um único valor, sendo possível recorrer a regra de três simples para transformar os outros valores de interesse.

c) transformação de $mmol H_2 L^{-1}d^{-1}$ para $L H_2 L^{-1}d^{-1}$

Para converter $mmol H_2$ em $L H_2$, utiliza-se a equação geral dos gases perfeitos, $PV = nRT$, onde:

P = fornecida; se não, considerar 1 atm

V = procurado, em L

n = dado em mmol, transformar para mol

R = 0,082 atm L K⁻¹ mol⁻¹

T = informada em °C, transformar para K

d) transformação de $L H_2 g^{-1} DQO d^{-1}$ para $L H_2 L^{-1} d^{-1}$

É necessário conhecer a concentração da DQO do substrato ($g DQO L^{-1}$). Com o produto dessa concentração pela taxa de produção dada ($L H_2 g^{-1} DQO d^{-1}$) tem-se a taxa de produção volumétrica em $L H_2 L^{-1} d^{-1}$.

A4 – PRODUÇÃO DE ÁCIDOS E ETANOL

A produção de ácidos e etanol está representada neste trabalho em $mg L^{-1}$. Foram transformadas as unidades expressas em:

- a) porcentagem
- b) $mmol L^{-1}$

a) transformação de porcentagem para $mg L^{-1}$.

Se o resultado estiver em porcentagem de produção, mas apresentar ou permitir o cálculo da produção total em L , é possível encontrar a produção de cada ácido pelo produto da porcentagem pela produção total.

b) transformação de $mmol L^{-1}$ para $mg L^{-1}$

Considerando os pesos atômicos $H = 1$, $C = 12$ e $O = 16$, calcula-se o peso molar dos ácidos e do etanol (g). A relação de $mmol$ para mg é a mesma relação de mol para g .

Tabela 6 – Peso molar dos ácidos e do etanol

Nome	Fórmula molecular	Peso de 1 mmol
etanol	CH_3CH_2OH	46 mg
ác. acético	CH_3COOH	60 mg
ác. propiônico	CH_3CH_2COOH	74 mg
ác. butírico	$CH_3(CH_2)_2COOH$	88 mg
ác. láctico	$CH_3(CH)(OH)COOH$	90 mg

A5 – CONCENTRAÇÃO DA FONTE DE CARBONO

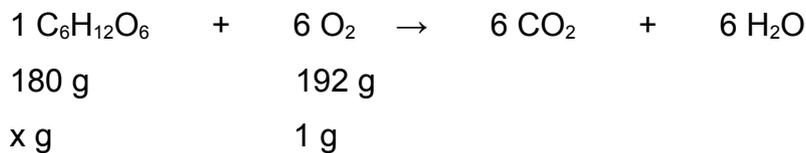
Em alguns artigos, a concentração da fonte de carbono não é dada em g DQO L⁻¹, mas em taxa de carregamento orgânico (OLR), expressa em g DQO L⁻¹ d⁻¹. Neste caso, deve-se atentar para o TDH, pois o interesse é descobrir a concentração para o TDH estudado, e não para o período de 1 dia.

Logo, como um dia tem 24 horas, divide-se por 24 e multiplica-se pelo TDH, também em horas, para encontrar a concentração em g DQO L⁻¹.

Se a OLR for informada em kgDQO m⁻³ d⁻¹, repete-se o mesmo procedimento explicado acima. Sabe-se que kg m⁻³ é equivalente a g L⁻¹, logo tem-se que kgDQO m⁻³ d⁻¹ equivale a g DQO L⁻¹ d⁻¹.

Apesar de as concentrações estarem uniformizadas em gDQO L⁻¹, a DQO é representada por diferentes moléculas, como glicose, sacarose e lactose. Caso se mostre necessário, é possível fazer a transformação de gDQO L⁻¹ para g glicose L⁻¹, g lactose L⁻¹ ou g sacarose L⁻¹ através da reação de combustão desses compostos:

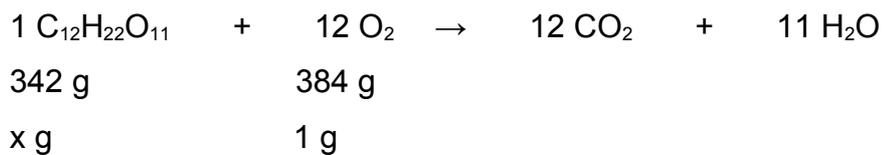
Encontra-se a relação entre g DQO e g glicose através da reação de combustão da glicose:



$$x = 0,9375$$

Logo, 1 g DQO equivale a 0,9375 g glicose.

Da mesma maneira, encontra-se a relação entre g DQO e g lactose/sacarose através da reação de combustão desses compostos (dissacarídeos isômeros):



$$x = 0,890625$$

Logo, 1 g DQO equivale a 0,89 g lactose ou 0,89 g sacarose.