

REVISTA BRASILEIRA DE **ENERGIAS RENOVÁVEIS**



PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO A PARTIR DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA EM REATOR ANAERÓBIO DE BATELADA SEQUENCIAL E BIOMASSA IMOBILIZADA¹

TAMIRISUANA TONELLO¹; CRISTIANE LURDES ANDREANI¹;
ANGELO GABRIEL MARI¹; LUANA CALLIARI LEITE¹; JOSÉ ROBERTO
FERNANDES DOS SANTOS¹; LUCAS SOUSA DIDONET¹; SIMONE
DAMASCENO GOMES¹

¹Apresentado no I SIMPHI – Simpósio Paranaense de Hidrogênio- 2017

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste R. Universitária, 1619, Cascavel-PR, Brasil.

Resumo: Este trabalho avaliou a produção de biohidrogênio a partir da água residuária de fecularia, utilizando reator anaeróbico de bateladas sequenciais com biomassa imobilizada. O ensaio utilizou carga orgânica volumétrica de $9 \text{ g}_{\text{carboidratos totais}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, tempo de ciclo de 4h, e temperatura de 30 °C, com 12 dias de operação. Foram avaliados produtividade molar e rendimento de hidrogênio. O volume de biogás foi quantificado utilizando-se frasco mariotte e sua composição por cromatografia gasosa. Foi possível produzir $27 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, com rendimento de hidrogênio sobre açúcares totais de $2,35 \text{ molH}_2 \cdot \text{Kg}^{-1}$. Concluiu-se que a produção de biohidrogênio a partir da água residuária de fecularia foi possível, apresentando potencial neste sentido.

Palavras Chave: Biogás, Digestão Anaeróbia, Bioenergia.

Biohydrogen production from cassava wastewater using an anaerobic sequential batch reactor with immobilized biomass

Abstract: This work evaluated the biohydrogen production from cassava wastewater using anaerobic sequential batch reactor with immobilized biomass. The assay used a volumetric organic load of $9 \text{ g}_{\text{total carbohydrates}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, cycle time of 4h, and temperature of 30°C , with 12 days of operation. Molar productivity and hydrogen yield were evaluated. The biogas volume was quantified using the Mariotte flask and its composition by gas chromatography. It was possible to produce $27 \text{ mol H}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, with yield of hydrogen on total sugar of $2.35 \text{ mol H}_2 \cdot \text{Kg}^{-1}$. It is concluded that the production of biohydrogen from the starch wastewater was possible, presenting potential in this sense.

Keyword: Biogas; Anaerobic Digestion; Bioenergy.

Introdução

O uso de combustíveis fósseis no atendimento da demanda energética tem resultado em um quadro crítico de sustentabilidade ambiental, tornando necessário a pesquisa por alternativas renováveis na geração de energia.

O hidrogênio é considerado um substituto promissor dos combustíveis fósseis, devido à sua elevada densidade energética e por sua combustão gerar apenas água (CHENG & LIU, 2011). A produção de biohidrogênio por meio da fermentação escura se destaca por utilizar efluentes agroindustriais como fonte para obtenção deste biocombustível, além de exigir baixo consumo de energia externa (BIČÁKOVÁ e STRAKA, 2012).

Dentre as formas para produção de biohidrogênio, destacam-se os reatores anaeróbios operados em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (AnSBBR), nele ocorre predominantemente a formação de biofilme aderido à superfície, favorecendo a estabilidade das colônias. Além disso, a utilização do suporte inerte permite ciclos com períodos mais curtos, conferindo agilidade ao processo (NOVAES et al., 2010).

Diversos trabalhos científicos vêm avaliando a utilização de água residuária de fecularia (ARF) para a obtenção de hidrogênio, porém os experimentos utilizando os AnSBBR para este fim têm sido conduzidos, na sua maioria, com substratos sintéticos, à base de carboidratos simples, como glicose e sacarose.

Assim, o presente trabalho visa avaliar a produção de biohidrogênio a partir da água residuária de fecularia em reator AnSBBR.

Materiais e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de Saneamento Ambiental da Unioeste, campus Cascavel. Para a realização do experimento a água residuária do processo de extração da fécula de mandioca foi coletada em indústria localizada no município de Toledo, PR.

Água residuária de fecularia de mandioca (ARF)

A amostragem para caracterização físico-química do efluente ocorreu após a homogeneização de todo o volume coletado. Foram determinados os parâmetros DQO, sólidos totais, sólidos voláteis, e nitrogênio total Kjeldahl (EATON et al., 2005); açúcares totais (DUBOIS et al., 1956) e pH.

Reator AnSBBR com agitação mecânica

Na Figura 1 é apresentado o esquema do reator que foi utilizado no experimento: um reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada, e sistema de agitação mecânica constituído por impelidor do tipo turbina (RATUSZNEI et al. 2000). O reator foi confeccionado em plexiglass, com as seguintes dimensões: 5 mm de espessura, 30 cm de altura, 20 cm de diâmetro, capacidade total de 6,0 L e capacidade útil de 4,3 L (MANSSOURI, 2012; INOUE, 2013).

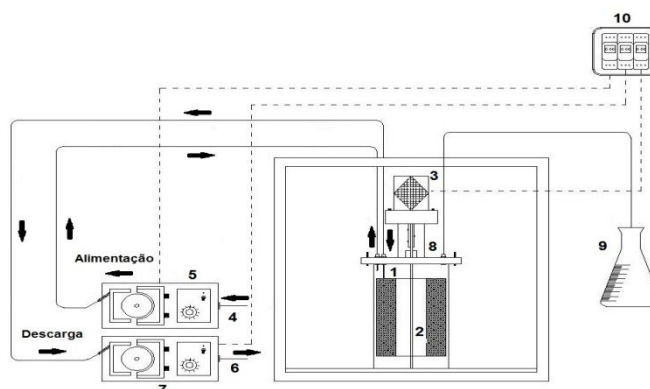


Figura 1. Representação esquemática do reator AnSBBR. 1 – Reator; 2 – Cesto de retenção e material suporte da biomassa; 3 – Sistema de agitação; 4 – Afluente; 5 – Bomba de entrada (alimentação); 6 – Efluente; 7 – Bomba de saída (descarte); 8 – Câmara de aquecimento; 9 – Saída do biogás; 10 – Sistema de automação (timers).

Para a realização das etapas de operação em batelada sequencial (alimentação, agitação e descarga) foram utilizadas bombas peristálticas dosadoras, comandadas por temporizadores digitais que controlavam o acionamento/parada das bombas e do sistema de agitação.

O reator foi monitorado através de coletas do afluente e efluente. Nessas amostras foram avaliados açúcares filtrados e totais, conforme o método proposto por Dubois et al. (1956). O volume de biogás produzido diariamente foi mensurado por meio de um Frasco Mariotte de 3 L (BUÍTRON; CARVAJAL, 2010; SCOMA; BERTIN; FAVA, 2013), preenchido com água. Nesse sistema, o volume de líquido deslocado, correspondia ao volume de gás gerado. O volume final foi obtido após a correção para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP) (Equação 1), em que P_r corresponde à pressão atmosférica (mmHg); V_r é o volume de gás nas condições do ensaio (mL); T_r é a temperatura a qual o reator foi submetido ($^{\circ}\text{C}$); P_{CNTP} é a pressão atmosférica nas CNTP (760 mmHg); V_{CNTP} é o volume de gás nas CNTP (mL); T_{CNTP} representa a temperatura nas CNTP (273 K – 0 $^{\circ}\text{C}$).

$$\frac{P_r \times V_r}{T_r + 273} = \frac{P_{\text{CNTP}} \times V_{\text{CNTP}}}{T_{\text{CNTP}}} \quad (1)$$

Material suporte e inóculo

O inóculo utilizado foi proveniente de um reator anaeróbio em escala piloto, instalado para o tratamento do efluente da indústria de fécula de mandioca. Para a inoculação do reator, o lodo foi submetido a um pré-tratamento térmico para eliminação dos microorganismos consumidores de hidrogênio. O tratamento térmico consistiu em elevar a temperatura a 95°C por 15 minutos (SREETHAWONG et al., 2010). Para a imobilização da biomassa foram utilizados grânulos de PEBD (polietileno de baixa densidade), suporte que favorece a colonização por bactérias hidrolíticas, fermentativas e não redutoras de sulfato (SILVA et al., 2006).

Água residuária de fecularia de mandioca (ARF)

Para a realização do experimento, a água residuária do processo de extração da fécula de mandioca foi coletada em indústria localizada no oeste do Paraná. O efluente foi coletado na calha de alimentação do descascador de mandioca, onde é reutilizado o efluente das etapas da extração da fécula. A amostragem para caracterização físico-química do afluente ocorreu após a homogeneização de todo o volume coletado, para iniciar todas as condições obtendo quatro coletas. Foram determinados os parâmetros pH, carboidratos totais, DQO, sólidos totais e voláteis, nitrogênio total Kjeldahl (NTK). Em que, as medidas de pH foram realizadas em pHmetro de bancada. A demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos totais (ST) e nitrogênio total foram determinados pelos métodos preconizados pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (EATON; CLESCERI; GREENBERG, 2005). A concentração de carboidratos totais (CT) foi quantificada de acordo com a metodologia de Dubois et al. (1956).

Para a quantificação dos parâmetros: cálcio (Ca), cobre (Cu), potássio (K), ferro (Fe), magnésio (Mg) e manganês (Mn), foram determinados pela metodologia *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

Condições experimentais

Com base no trabalho realizado por Manssouri (2012), a estratégia de alimentação foi de batelada alimentada, na qual o tempo de alimentação consiste em 50% do tempo total de ciclo. O pH inicial da água residuária de fecularia foi corrigido para 6,0 com bicarbonato de sódio. A condição experimental avaliada consiste em bateladas sequenciais com quatro horas de duração e concentração afluente de $3.500 \text{ mg}_{\text{açúcares totais}} \cdot \text{L}^{-1}$, resultando na carga orgânica volumétrica de $9,0 \text{ g}_{\text{açúcares totais}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

Métodos analíticos

A coleta de alíquotas para análise qualitativa do biogás foi realizada diretamente na mangueira que liga o reator ao gasômetro. Os constituintes do biogás (hidrogênio, dióxido de carbono e metano) foram determinados por cromatografia gasosa em sistema Shimadzu®2010 equipado com coluna capilar Carboxen® 1010 plot (30 m x 0,53 mm x 0,30 μm). A análise foi realizada de acordo com a metodologia de Peixoto et al. (2011). Gás de arraste: argônio; temperatura do injetor: 200 °C; temperatura do detector: 230 °C; detector de condutividade térmica (TCD); volume de amostra: 500 μL ; vazão do ar de make-up (AR): 8 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; programa de temperatura do forno: temperatura inicial de 40 °C (2 min); 1ª taxa de aquecimento: 5 °C $\cdot \text{min}^{-1}$ até 60 °C; 2ª taxa de aquecimento: 25 °C $\cdot \text{min}^{-1}$ até 200 °C; temperatura final: 200 °C (5 min).

A concentração molar de hidrogênio no biogás foi calculada através de curvas de calibração. O número de mols de H_2 na amostra foi determinado pela equação dos gases ideais (Equação 2). Em que P, corresponde à pressão atmosférica (atm); V é o volume de gás injetado (500 μL); n, o número de mols; R é a constante universal dos gases ideais (0,082 atm.L/mol.K) e T, a temperatura absoluta (K):

$$PV = nRT \quad (2)$$

Desempenho do reator

O desempenho do reator foi avaliado com base nas seguintes variáveis respostas: a produtividade molar volumétrica (Equação 3) e o rendimento de hidrogênio sobre a carga

orgânica aplicada e removida (Equação 4 e 5, respectivamente) como parâmetros de avaliação do potencial de produção de biohidrogênio, conforme definido por Manssouri (2012).

$$PrM = \frac{n_{H_2}}{V_R} \quad (3)$$

Em que:

PrM: produtividade molar ($\text{molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$);

n_{H_2} : quantidade molar de hidrogênio produzido por dia (mol H_2);

V_R : volume total de água residuária no reator por ciclo.

$$RMCA = \frac{n_{H_2}}{N \times V_A \times C_{AFL}} \quad (4)$$

$$RMCR = \frac{n_{H_2}}{N \times V_A \times (C_{AFL} - C_{EFL})} \quad (5)$$

Em que:

RMCA: rendimento entre hidrogênio produzido e matéria orgânica aplicada na forma de DQO ou de carboidratos ($\text{molH}_2 \cdot \text{KgDQO}^{-1}$ ou em $\text{molH}_2 \cdot \text{KgCT}^{-1}$);

N: numero de ciclos por dia;

V_A : volume alimentado no reator (L);

C_{AFL} : matéria orgânica aplicada em KgDQO ou decarbohidratos totais (KgCT);

C_{EFL} : matéria orgânica removida em KgDQO ou decarbohidratos totais (KgCT);

Resultados e Discussão

Caracterização do afluente

A caracterização do afluente (Tabela 1 e 2) demonstra que a água residuária de fecularia apresenta elevada DQO, oriunda principalmente da alta concentração de carboidratos – principalmente amido. Esta característica, associada à presença de nutrientes,

torna a ARF uma fonte adequada para obtenção do biohidrogênio pela fermentação (LUCAS, 2015).

Tabela 1. Caracterização da água residuária de fecularia, em mg L^{-1}

pH	Carbo. Totais	DQO	NTK	Sólidos Totais	Sólidos Voláteis
4,29	5950,3	8046,2	2,04	1000,0	936,36

Tabela 2. Caracterização da água residuária de fecularia, em mg L^{-1}

Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn
40.39	0.00	20.44	469.95	31.68	1.03
					318.77
					2.10

Produção de Hidrogênio

O biogás produzido apresentou concentração máxima de hidrogênio de 23,3%, no nono dia de monitoramento do reator. Este resultado é semelhante aos obtidos em reatores AnSBBR operados com afluente sintético (MANSSOURI et al. 2013).

A produtividade molar volumétrica apresentou valor máximo de $27 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, (Figura 2). A maior produção de biogás está relacionada ao crescimento de biomassa, que por sua vez resulta na maior colonização das bactérias.

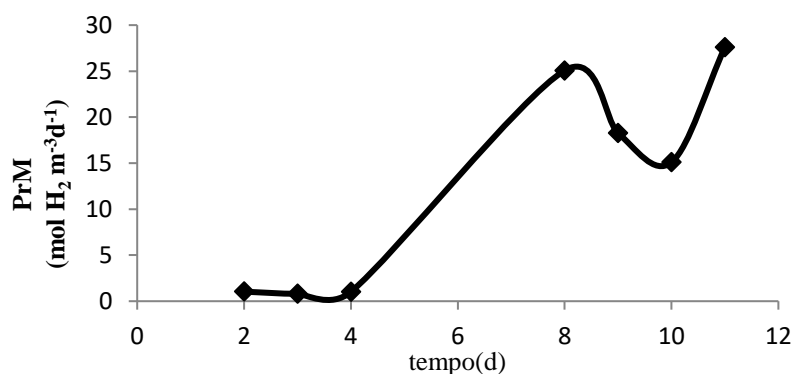


Figura 2. Produtividade molar volumétrica de biohidrogênio.

Observa-se na Figura 2 a produção mínima foi no quarto de operação de $0,80 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e entre os dias 4 e 8 apresentaram um crescimento linear atingindo $25 \text{ molH}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Após o oitavo dia de monitoramento, iniciou um decréscimo na produtividade molar volumétrica, isso pode estar relacionada pela competição dos micro-organismos que utilizam outras vias metabólicas para a produção de hidrogênio (ALBANEZ et al., 2016).

O máximo rendimento de hidrogênio em relação aos açúcares totais aplicados foi de 2,35 mol $\text{H}_2 \cdot \text{KgCT}^{-1}$ (Figura 3). Manssouri et al. (2013) observou rendimento máximo de produção molar por carga aplicada de 2,23 mol $\text{H}_2 \cdot \text{KgCT}^{-1}$ nas mesmas condições experimentais, em um AnSBBR a partir de afluente sintético a base de sacarose.

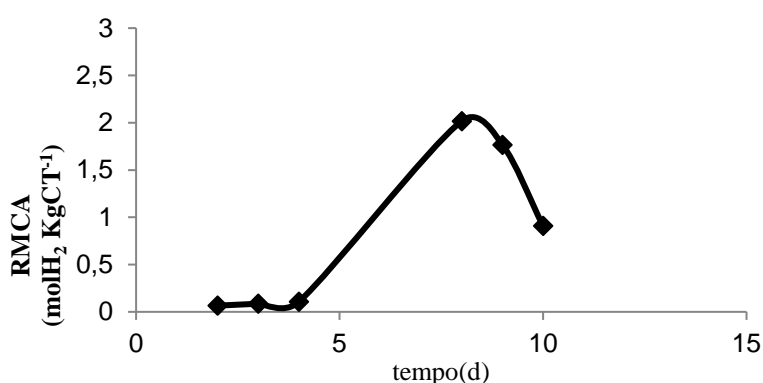


Figura 3. Rendimento molar de hidrogênio em relação a carboidratos totais aplicados.

O máximo rendimento de hidrogênio em relação ao carboidrato total (CT) aplicado e foi inferior a 4 mol $\text{H}_2 \cdot \text{KgCT}^{-1}$, em que os resultados apresentam semelhança com Manssouri (2012); Bravo et al. (2015); Rosa et al. (2014).

Conclusão

Foi possível produzir biohidrogênio a partir de água residuária de fecularia em reator AnSBBR com carga orgânica volumétrica de 9,0 g açúcares totais $\cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ com quatro horas de duração e concentração afluente de 3.500 mg açúcares totais $\cdot \text{L}^{-1}$, com resultados semelhantes ao encontrado na literatura com afluente sintético a base de sacarose.

Referências

- Albanez, R. Lovato, G.; Zaiat, M.; Ratusznei, S. M.; Rodrigues, J. A. D. Optimization ,metabolic pathways modeling and scale up estimative of na AnSBBR applied to biohydrogen production by co-digestion of vinasse and molasses. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 45, p. 20473–20484, 2016.
- APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 2h ed Washington D.C., 1998.

- Bicáková, O.; Straka, P. Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.37, p.11563-11578, 2012.
- Bravo, I. S. M.; Lovato, G.; Rodrigues, J. A. D.; Ratusznei, S. M.; Zaiat, M. Biohydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor treating glycerol-based wastewater: effects of organic loading, influent concentration, and cycle time. *Appl Biochem. Biotechnol.* v.175: p.1892–1914. 2015.
- 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.
- Cheng X-Y, Liu C-Z. Hydrogen production via thermophilic fermentation of corn stalk by *Clostridium thermocellum*. *Energy Fuels*. v. 25, 2011
- Dubois, M.; Gilles, K. A.; Hamilton, J. K.; Rebers, P. A.; Smith, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v.28, 1956.
- Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 21th. American Public Health Association. 2005.
- Lucas, S.D'M. Produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbios de leito fixo em série a partir de efluente de fecalária de mandioca. *Tese* (Doutorado) Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Programa Stricto Sensu em Engenharia Agrícola, Centro de Ciência Exatas e Tecnológicas. Cacavel, PR. 2015.
- Manssouri, E. M. Influência da carga orgânica na produção de biohidrogênio em ASBBR com agitação tratando água residuária sintética. *Dissertação* (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, 2012.
- Manssouri, M.; Rodrigues, J. A. D.; Ratusznei, S. M.; Zaiat, M. Effects of organic loading, influent concentration, and feed time on biohydrogen production in a mechanically stirred AnSBBR treating sucrose-based wastewater. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 171, n. 7, p. 1832–1854, 2013.
- Novaes, L.F.; Saratt, B.L.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Moraes, D.; Ribeiro, R.; Zaiat, M.; Foresti, E. Effect of impeller type and agitation on the performance of pilot scale ASBR and AnSBBR applied to sanitary wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*. v. 91, 2010.
- Peixoto, G.; Saavedra, N. K.; Varesche, M. B. A.; Zaiat, M. Hydrogen production from soft-drink wastewater in an upflow anaerobic packed-bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, 2011.
- Ratusznei, S. M.; Rodrigues, J. A. D.; Camargo, E. F. M.; Zaiat, M.; Borzani, W. Feasibility of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 75, 2000.
- Rosa, P.R.F; Santos, S.C; , Sakamoto, I.K.; Varesche, M.B.A; Silva, E.L. Hydrogen production from cheese whey with ethanol-type fermentation: Effect of hydraulic retention time on the microbial community composition. *Bioresource Technology*. v.161, 2014.
- Scoma, a.; Bertin, L.; Fava, F. Effect of hydraulic retention time on biohydrogen and volatile fatty acids production during acidogenic digestion of dephenolized olive mill wastewaters. *Biomass and Bioenergy*, v. 28, 2013.

Silva, A. J.; Hirasawa, M. B.; Varesche, M. B.; Foresti, E.; Zaiat, M. Evaluation of support materials for the immobilization of sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea. *Anaerobe*, v.12, 2006.

Sreethawong, T.; Chatsiriwatana, S.; Rangsunvigit, P.; Chavadej, S. Hydrogen production from cassava wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor: Effects of operational parameters, COD:N ratio, and organic acid composition. *International Journal of Hydrogen Energy*. v35, 2010.