

II-199 - PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E METANO EM SISTEMA DE DUAS FASES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE FÉCULA DE MANDIOCA

Shaiane Dal' Maso Lucas⁽¹⁾

Tecnóloga em Gerenciamento Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Doutoranda em Engenharia Agrícola, área de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, PGEAGRI/CCET, UNIOESTE, Cascavel-PR.

Douglas Guedes Batista Torres⁽²⁾

Engenheiro Agrícola, Doutorando em Engenharia Agrícola, PGEAGRI/CCET, UNIOESTE, Cascavel-PR.

Simone Damasceno Gomes⁽³⁾

Engenheira Agrônoma, Doutora em Agronomia, Prof^a Associada, PGEAGRI/CCET, UNIOESTE, Cascavel-PR.

Leonardo Shultz⁽⁴⁾

Engenheiro Agrícola, UNIOESTE, Cascavel-PR.

Karine Natani Lupatini⁽⁵⁾

Tecnóloga em Biocombustíveis, UFPR, Palotina-PR.

Endereço⁽¹⁾: Rua Universitária 2069 – Jardim Universitário - Cascavel - PR - CEP: 85819-110 - Brasil - Tel: (45) 3220-3175 - e-mail: shaianelucas@gmail.com

RESUMO

Nos últimos anos as pesquisas têm voltado atenção especial na busca por processos alternativos capazes utilizar fontes renováveis de energia bem como aproveitar os resíduos agroindustriais. Dentre os processos alternativos, destaca-se a digestão anaeróbia que resulta em diminuição da carga poluidora do resíduo e produção de energia na forma de hidrogênio e metano. O efluente do processamento de fécula de mandioca apresenta elevado teor de carboidratos e potencial para o tratamento anaeróbio. Neste contexto, justifica-se a realização do trabalho que tem por objetivo avaliar o potencial de produção de hidrogênio e metano em sistema fermentativo de duas fases, constituído por um reator acidogênico seguido de reator metanogênico, no tratamento do efluente de indústria de fécula de mandioca. A produção volumétrica do reator anaeróbio acidogênico foi de 6,32 L/d com 20% de hidrogênio no biogás e apresentou eficiência de remoção de açúcar total e DQO de 96,7% e 10,11%. A produção volumétrica do reator anaeróbio metanogênico foi de 11,8 L/d com 84% de metano no biogás. O sistema fermentativo de duas fases, com reatores anaeróbios acidogênico e metanogênico em série, apresentou eficiências de remoção de DQO e sólidos suspensos de 89 e 81%, respectivamente, no tratamento do efluente de indústria de fécula de mandioca. O sistema em sério mostrou-se viável para produção de hidrogênio e metano a partir de efluente agroindustrial.

PALAVRAS-CHAVE: Bioenergia, efluente agroindustrial, hidrogênio, tratamento anaeróbio.

INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda energética e a preocupação com o aquecimento global, fontes alternativas de energia têm sido abordadas a fim de evitar a escassez dos recursos naturais e as mudanças climáticas drásticas, ocasionadas pela grande utilização de combustíveis fósseis. Dentro desse contexto, o gás hidrogênio é considerado uma fonte de energia limpa, liberando apenas energia e vapor d'água na sua combustão (Show et al., 2012). As abordagens biológicas de produção de hidrogênio são mais viáveis economicamente, especialmente se o hidrogênio for produzido pela fermentação de materiais orgânicos renováveis, como os resíduos agroindustriais, que contêm carboidratos em sua composição (Wang; Wan, 2009).

O Brasil é um grande produtor de mandioca no mundo, e o estado do Paraná representa 17,6% da produção nacional (IBGE, 2011). O processo de extração da fécula de mandioca está vinculado à geração de grande

volume de resíduos líquidos, provenientes da lavagem das raízes e prensagem da massa, e apresenta elevada concentração de carboidratos, tornando-o atrativo para a produção biológica de hidrogênio.

Esse efluente, quando submetido ao processo de digestão anaeróbia, resulta em hidrogênio e metabólitos orgânicos solúveis, que apresentam grande potencial de geração de metano e redução da carga orgânica em reatores metanogênicos. Nesse contexto, o trabalho tem como objetivo avaliar a produção de hidrogênio em reator acidogênico a partir de efluente do processamento de mandioca, seguido por um reator metanogênico, alimentado com o efluente acidificado do reator acidogênico.

MATERIAIS E MÉTODOS

A produção de hidrogênio e metano foi realizada em sistema fermentativo de duas fases composto por dois reatores anaeróbios em série: o primeiro acidogênico e o segundo metanogênico.

Reator Acidogênico (RA)

O reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente, com volume útil de 2,78 L e 75 cm de comprimento, foi preenchido com aparas de polietileno de baixa densidade. O reator foi operado em fluxo contínuo e mantido em câmara climatizada a temperatura de $36 \pm 0,5^\circ\text{C}$. O substrato para o RA foi o efluente de uma indústria de fécula de mandioca, coletado na calha de alimentação do descascador de mandioca, localizada no município de Toledo, Paraná, Brasil. A carga de orgânica aplicada ao RA foi de $6,85 \text{ g açúcar total L}^{-1}_{\text{reator}} \text{ d}^{-1}$.

Reator Metanogênico (RM)

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo, com volume útil de 10,5 L e 90 cm de comprimento, foi preenchido com anéis de bambu de aproximadamente 10 cm de comprimento. O reator foi operado em fluxo contínuo e mantido em câmara climatizada à temperatura de $30 \pm 1^\circ\text{C}$. O substrato para o RM foi o efluente acidificado do RA com carga orgânica de $0,91 \text{ g DQO L}^{-1}_{\text{reator}} \text{ d}^{-1}$.

Inóculo

O inóculo utilizado nos dois reatores foi proveniente do lodo de um reator anaeróbio horizontal operado para o tratamento do efluente da indústria de fécula de mandioca. Para a inoculação do RA, o lodo anaeróbio foi submetido a um pré-tratamento térmico (95°C por 15 minutos) para eliminação dos micro-organismos consumidores de hidrogênio (Wang; Wan, 2008).

O RA foi inoculado com lodo de reator anaeróbio tratado, na proporção de 10% do volume útil do reator, sendo o restante do volume completado com efluente de indústria de fécula de mandioca. A fim de promover a fixação dos micro-organismos no meio suporte, essa solução foi recirculada por um período de 3 dias. O RM foi preenchido com 30% de inóculo e o restante do volume útil preenchido com o efluente do reator acidogênico e o efluente de indústria de fécula de mandioca na proporção 1:1. O RM foi alimentado com o efluente do RA procedendo a correção de pH para 7,0 (Park et al., 2010).

Métodos Analíticos

Na caracterização do efluente da indústria de fécula de mandioca e no monitoramento do efluente dos reatores foram determinados os parâmetros de pH, temperatura, demanda química de oxigênio (DQO) e a série de sólidos suspensos segundo metodologia de Apha (2005). O açúcar total foi determinado por método colorimétrico segundo Dubois et al. (1956) e, a alcalinidade total (AT) e acidez volátil (AV) por titulometria segundo Silva et al (1977). A produção volumétrica do gás foi realizada por deslocamento de líquido, e a composição do biogás foi determinada por cromatografia gasosa (GC 2010 Shimadzu®).

RESULTADOS

A caracterização média dos afluentes e efluentes dos reatores anaeróbios utilizados para a produção de hidrogênio e metano encontra-se na Tabela 1. Verifica-se que o pH atinge um valor neutro para básico após a passagem do afluente pelos reatores acidogênico e metanogênico.

Os maiores valores de alcalinidade e diminuição de ácidos voláteis no efluente do RM (Tabela 1) indicam que houve incremento de alcalinidade no sistema e consumo dos ácidos voláteis, proporcionando maior capacidade tampão ao reator, em virtude do equilíbrio entre as culturas produtoras e consumidoras de ácidos voláteis estabelecido com a separação física das fases. O efluente do RM apresentou um percentual de redução de AV em torno de 92%. A relação AV/AT baixa da fase metanogênica evidencia que o sistema estava em equilíbrio, representando uma boa condição ambiental para os microorganismos.

Tabela 1. Valores médios da caracterização dos afluentes e dos efluentes dos reatores acidogênico e metanogênico.

Parâmetros	Unidade	Afluente RA	Efluente RA	Efluente RM
pH	----	3,8	5,67	7,69
Temperatura	°C	18,00	17,68	19,45
Alcalinidade Total	mg/L	--	271,67	859,11
Acidez Volátil	mg/L	67,50	564,50	46,98
AV/AT	--	--	7,18	0,06
Açúcar Total	mg/L	1500,00	50,00	5,00
DQO	mg/L	5428,50	4879,91	51,98
SST	mg/L	755,13	696,35	156,60
SSV	mg/L	672,58	534,75	99,88
SSF	mg/L	108,61	161,59	73,91

A concentração média de açúcar total no afluente do RA foi de 1500 mg/L e a matéria orgânica, expressa em DQO, foi de 5428 mg/L (Tabela 1). Sendo os carboidratos a principal fonte de energia para as bactérias acidogênicas, e o efluente do RA apresentar uma eficiência de remoção de açúcar total de 96,7% é possível afirmar que as condições operacionais foram adequadas para a biomassa. O efluente do RA apresentou uma redução de apenas 10,11% da matéria orgânica, indicando que a matéria orgânica foi transformada, em grande parte, em ácidos voláteis (Tabela 1) possibilitando a utilização desse efluente para produção de metano. Resultado semelhante foi encontrado por Cappelletti et al., (2011), que avaliaram diferentes concentrações iniciais de DQO e pH na produção de hidrogênio a partir de efluente de mandioca. Os autores acima encontraram reduções de 17 a 35% de DQO durante a produção de hidrogênio.

No RM a eficiência de remoção de matéria orgânica atinge valores acima de 89%, o que permite afirmar que a separação de fases não foi prejudicial para eficiência do processo anaeróbico no tratamento do efluente de fecularia. As altas eficiências de remoção de DQO solúvel, SST e SSV de 89, 78 e 81% no RM, provavelmente, ocorreram em virtude da retenção de sólidos suspensos, os quais foram estabilizados e convertidos em metano (Fig.1B). Colin et al., (2007) encontraram reduções de 87 e 67% de DQO e SST, respectivamente, ao trabalhar com reator horizontal preenchido com bambu e alimentado com efluente de fecularia. Eficiência de 93% na redução de DQO foi encontrada por Tavares et al. (1997) ao operarem um sistema de duas fases alimentado com efluente de fecularia, a um TDH de 4 dias e temperatura ambiente.

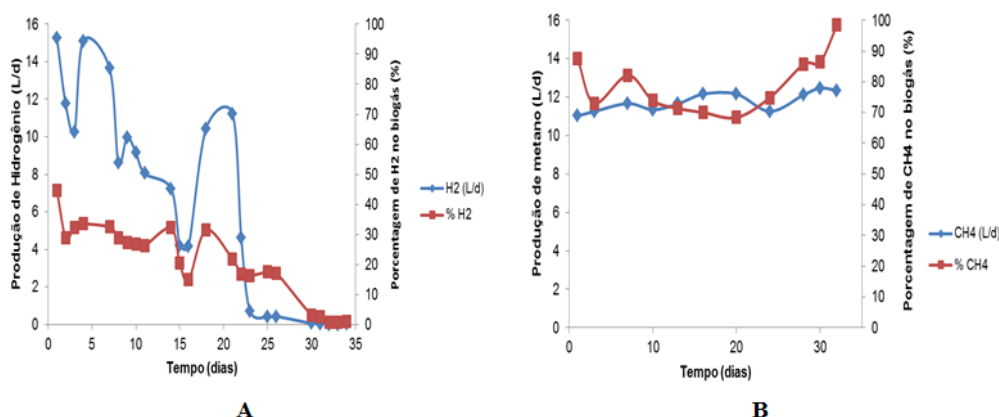


Figura 1. Produção volumétrica e porcentagem de hidrogênio (A) e metano (B) no biogás nos reatores acidogênico e metanogênico, respectivamente.

Na Fig.1A é possível observar que a produção de hidrogênio apresentou um pico de produção na primeira semana de condução desse tratamento, diminuindo ao poucos até cessar, embora tenham ocorrido eventos de alta produção durante o período de condução. A porcentagem média de H_2 no biogás foi de 20%, e zerou ao final do período de condução do RA.

Quanto ao RM (Fig.1B) verifica-se uma estabilidade maior no processo para a carga aplicada. A produção volumétrica apresentou tendência de aumento ao longo do tratamento e a porcentagem de metano no biogás gerado foi na faixa de 70 a 98%, com valor médio de 84%. Os maiores percentuais de metano foram obtidos em períodos de maior redução de AV. A estabilidade apresentada pelo RM demonstra que o sistema se adaptou bem ao sistema com fases separadas. Colin et al., (2007) ao avaliarem um reator horizontal preenchido com bambu e alimentado com efluente de fecularia encontraram percentuais de metano no biogás na faixa de 69 a 81%, resultado semelhante ao encontrado nesse trabalho.

CONCLUSÕES

As produções volumétricas de 6,32 e 11,8 L/d e porcentagens de 20 e 84% de hidrogênio e metano no biogás, respectivamente, são valores condizentes com a literatura. O sistema fermentativo de duas fases, com reatores anaeróbios acidogênico e metanogênico em série, apresentou eficiências de remoção de DQO e sólidos suspensos de 89 e 81%, respectivamente, no tratamento do efluente de indústria de fécula de mandioca.

Portanto, a produção de hidrogênio e metano em série para as cargas aplicadas aos RA e RM demonstra que a separação física do processo é viável e merece atenção das pesquisas associadas à utilização de efluentes agroindustriais.

AGREDECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro e a Capes pelas bolsas de estudo concedidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WPCF - Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: Association, American Public Health, 2005. 1600 p.
2. CAPPELLETTI, B.M.; REGINATTO, V.; AMANTE, E.R.; ANTÔNIO, R.V. Fermentative production of hydrogen from cassava processing wastewater by *Clostridium acetobutylicum*. Renewable Energy, v. 36, p.3367-3372, 2011.
3. COLIN, X.; FARINET, J.L.; ROJAS, O.; ALAZARD, D. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. Bioresource Technology, v.98, p.1602-1607, 2007.
4. 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, p. 350-356, 1956.
5. IBGE. Indicadores IBGE: Estatística da produção agrícola. Instituto Brasileiro de Estatística e Geografia, 2011. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/estProdAgr_201109.pdf>. Acesso em: 5 Set 2012.
6. PARK, M.J.; JO, J.H.; PARK, D.; LEE, D.S.; PARK, J.M. Comprehensive study on a two-stage anaerobic digestion process for the sequential production of hydrogen and methane from cost-effective molasses. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 6194-6202, 2010.
7. SILVA, M.O.S. Análises físico-químicas para o controle das estações de tratamento de esgoto. São Paulo: Cetesb, 1977. 226 p.
8. SHOW, K. Y.; LEE, D. J.; TAY, J. H.; LIN, C. Y.; CHANG, J. S. Biohydrogen production: Current perspectives and the way forward. International Journal of Hydrogen Energy, p. 1-16, 2012.
9. TAVARES, C.R.G.; SAMPAIO, B.M.L.; GARCIA, F.L.M.; MARQUES, F.L. Tratamento de efluentes do processamento de mandioca em processo anaeróbio com separação de fases. Revista UNIMAR, v. 19, n.4, p.1099-1111, 1997.



10. WANG J, WAN W. Comparison of different pretreatment methods for enriching hydrogen-producing bacteria from digested sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, p.2934-2941, 2008.
11. WANG, J.; WAN, W. Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, 2009.