

II-128 - ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA DE MANDIOCA APLICADA EM REATOR CONTÍNUO DE TUBOS MÚLTIPLOS VISANDO A PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO

Ana Beatriz Alves de Araújo ⁽¹⁾

Pesquisadora do Instituto nacional do Semiárido (INSA). Doutora em Manejo de Solo e Água pela Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA).

Willyan Goergen de Souza ⁽²⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI/UNIOESTE).

Lucas Keiji Ogassawara ⁽³⁾

Graduando de Engenharia Civil na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE).

Ana Paula Trevisan ⁽⁴⁾

Doutora em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE).

Simone Damasceno Gomes ⁽⁵⁾

Doutora em Agronomia pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). Pós-doutorado no Laboratório de Processos Biológicos da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Atualmente Professor Associado na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE).

Endereço⁽¹⁾: Av. Francisco Lopes de Almeida, S/N - Bairro Serrotão - Campina Grande-PB - CEP: 58.434-700 - Brasil - Tel: +55 (83) 99990-2946 - e-mail: beatrizufersa@gmail.com

RESUMO

Na busca pela produção sustentável de hidrogênio, importante alternativa de combustível para o futuro, o uso de águas residuárias em sistemas biológicos fermentativos se destaca por aliar tratamento concomitantemente a geração de biogás. A água residuária de fecularia de mandioca (ARFM) apresenta alto teor de açúcares prontamente disponíveis, além de amido e nutrientes, características de potencial para geração de biohidrogênio; contudo, por se tratar de um efluente real, apresenta grande variação de composição e presença de microrganismos potenciais inibidores dos produtores de hidrogênio. O modelo RCTM (reator contínuo de tubos múltiplos), que fora concebido com a premissa de descarga constante de biomassa, após sofrer algumas modificações em testes posteriores, apresenta capacidade de produção contínua e estável, porém esses resultados foram obtidos com água residuária sintética. Desta forma, o objetivo dessa análise foi a operação de um RCTM de 1,15L (útil) alimentado com ARFM, em regime anaeróbico, fluxo contínuo e ascendente, temperatura $25 \pm 2^\circ\text{C}$, TDH de 4 horas e pH inicial ajustado para próximo de 6,0. O reator foi inoculado com lodo anaeróbico, de estação de tratamento de esgoto urbana, após passar por tratamento térmico. Durante o período de operação dessa análise, que compreendeu 76 dias, a média dos carboidratos totais (e conversão média) e DQO total (e remoção média) afluentes foi, respectivamente, 2555 mg L^{-1} (72%) e 8940 mg L^{-1} (10%). A relação de sólidos suspensos voláteis afluente e efluente sugeriu períodos alternados de acúmulo e descarte de biomassa. Do biogás produzido, 32% da composição, em média, foi H_2 , o que resultou em uma produção volumétrica média de $185,40 \text{ mL H}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ durante todo o período. Porém, essa média apresenta grande desvio padrão, uma vez que a produção oscilou entre momentos de pouca ou nenhuma produção, com picos em torno de $0,5 \text{ L H}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. O pH efluente teve média de 5,90, porém também com grandes variações, nas quais valores mais discrepantes da média, tanto para mais quanto para menos, coincidiram com períodos de pouca produção de biohidrogênio. Essa relação sugere certa instabilidade e possíveis mudanças nas rotas metabólicas dos microrganismos presentes no sistema. Apesar das variações, o modelo RCTM demonstrou capacidade de longevidade na produção de hidrogênio, sem necessidade de manutenções.

PALAVRAS-CHAVE: Biohidrogênio, biogás, digestão anaeróbia, reator contínuo, efluente agroindustrial.

INTRODUÇÃO

Devido ao baixo impacto ambiental de sua combustão, o gás hidrogênio já se destaca no cenário global como uma alternativa de combustível sustentável. Porém, para que sua aplicação como fonte de energia renovável seja viável se faz interessante que o processo de obtenção dele siga a linha de sustentabilidade. Nesse

contexto, pode-se destacar a produção de forma biológica, através da digestão anaeróbia, e a partir de fontes abundantes e baratas como águas residuárias.

Esse processo apresenta como vantagens a operação simplificada, baixo custo e baixa demanda energética, além de possibilitar o tratamento do efluente concomitantemente à geração de energia, uma vez que as bactérias convertem a matéria orgânica em biogás (KHAN *et al.*, 2018). Como as etapas da digestão anaeróbia dependem da atividade de três grupos principais de microrganismos, sendo eles as bactérias fermentativas (acidogênicas), bactérias sintróficas (acetogênicas) e arqueias metanogênicas, e sabendo que o hidrogênio é produzido na fase acidogênica e parte da fase acetogênica, logo a atividade de bactérias acetogênicas consumidoras de hidrogênio e arqueias metanogênicas deve ser evitada. Para isso, são aplicadas determinadas condições operacionais estabelecidas na literatura, como tempo de detenção hidráulica (TDH) reduzido, pH inicial ligeiramente ácido e temperatura mesofílica para maior variedade de microrganismos (LEVIN *et al.*, 2004).

Tendo em vista que se fazem necessários modelos contínuos de produção, por razões práticas de engenharia, várias configurações diferentes de reatores experimentais são encontradas em trabalhos científicos. Todavia, um número considerável destes são acompanhadas por relatos de dificuldade na continuidade da produção do biohidrogênio. Esses problemas estão geralmente associados à falta de controle da biomassa dentro do reator, uma vez que, por exemplo, sistemas com leito para fixação dos microrganismos tendem a apresentar envelhecimento da biomassa intersticial, consequentemente favorecendo o desenvolvimento das arqueias metanogênicas e outros consumidores do hidrogênio (ANZOLA-ROJAS *et al.*, 2015).

O reator contínuo de tubos múltiplos (RCTM) é um modelo que se baseia na premissa da descarga contínua de biomassa, devido à alta velocidade superficial, e, por conseguinte, prevenindo a acumulação e propiciando condições favoráveis à produção de hidrogênio (GOMES *et al.*, 2015). Porém, em trabalhos iniciais, foi verificado como fator impeditivo à produção do biogás uma descarga excessiva de biomassa. Em testes posteriores de Trevisan *et al.* (2019) com algumas modificações nos tubos do reator, alcançou-se a produção contínua e estável nesse modelo de reator, mas o efluente aplicado na ocasião foi apenas ARS (água residuária sintética), remanescendo a necessidade de confirmar esses resultados com efluentes reais. O efluente da produção de fécula de mandioca apresenta altas concentrações de amido e carboidratos solúveis, além de nutrientes, características essas de bom potencial para produção biológica de hidrogênio (LUCAS, 2015).

Por fim, as bactérias anaeróbias necessárias para iniciar o processo podem ser encontradas em lodos de ambientes naturais ou de estações de tratamento de esgoto. Contudo, é grande a probabilidade de contaminação com microrganismos consumidores de hidrogênio ao utilizar essas culturas mistas como inóculo do sistema. Por isso, a literatura recomenda a aplicação de pré-tratamentos para inibir ou eliminar os mesmos. Destaca-se aqui o processo de tratamento térmico pela sua praticidade na execução (BAKONYI *et al.*, 2014).

Feitas essas considerações, o objetivo principal dessa pesquisa foi verificar o comportamento da produção de biohidrogênio ao longo do tempo em um RCTM alimentado com efluente real ARFM (água residuária de fecularia de mandioca), para assim, através dos resultados, buscar explicar quais podem ser os fatores impeditivos à estabilidade da produção.

MATERIAIS E MÉTODOS

O aparato experimental e os detalhes construtivos do RCTM utilizado nesta pesquisa é mostrado na Figura 1. O reator é composto de três partes principais (Figura 1b): câmara de entrada, em Nylon; região intermediária, composta por 12 tubos em PA12 (poliamida) de dimensão 12x1,5mm (diâmetro interno de 9mm) e altura livre de 680mm; e câmara de saída, feita em acrílico. A superfície interna da parede de todos os tubos possui ranhuras no formato rosca para promover melhor aderência da biomassa. O volume total do reator é de aproximadamente 1,35L, sendo 1,15L o volume útil.

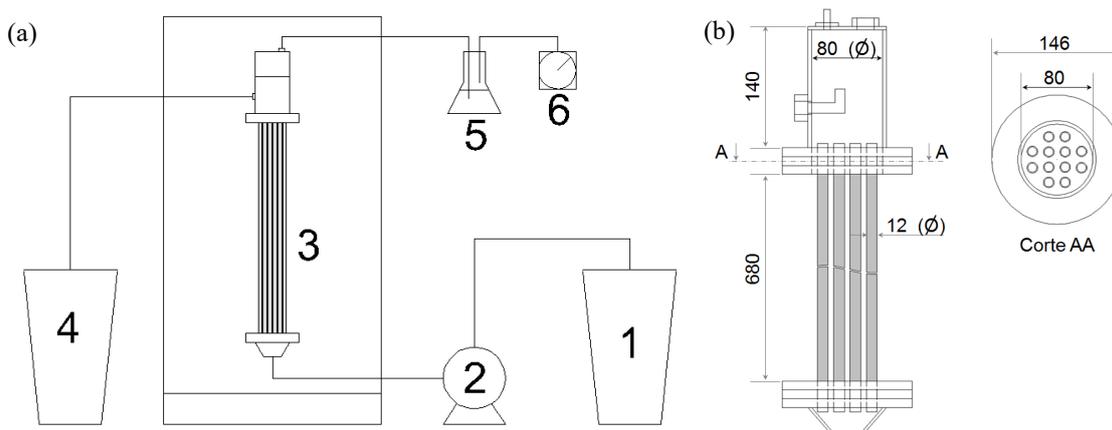


Figura 1: (a) aparato experimental (Legenda: 1- reservatório de substrato de alimentação; 2- bomba peristáltica; 3- reator de tubos múltiplos; 4- coleta de efluente; 5- selo hídrico; 6- gasômetro); (b) características construtivas do RCTM.

As condições operacionais do ensaio foram: regime anaeróbico; fluxo contínuo e ascendente; câmara climatizada $25\pm 2^{\circ}\text{C}$; TDH de 4 horas; pH inicial ajustado para próximo de 6,0 com bicarbonato de sódio (NaHCO_3). O substrato de alimentação do reator foi ARFM coletado diretamente em indústrias e mantido a -18°C até o momento do seu uso.

A inoculação do sistema foi realizada utilizando lodo anaeróbio termicamente tratado. Inicialmente, 1 L de lodo proveniente de reator UASB de estação de tratamento de esgoto urbana foi submetido à aquecimento até 95°C e mantido nessa faixa de temperatura por 15 minutos (SREETHAWONG *et al.*, 2010). Em seguida, resfriado a temperatura ambiente e diluído a 10% v/v em ARS (água residuária sintética) a base de sacarose. Após, recirculado no reator por 5,5 dias para aderência da biomassa.

As variáveis de análise, realizadas entre 2 e 3 vezes semanais no líquido afluente e efluente ao reator, foram (APHA, 2005): pH; Carboidratos totais (DUBOIS *et al.*, 1956); DQO total; Sólidos totais, sólidos voláteis totais e sólidos suspensos voláteis. Para o monitoramento do biogás, a produção foi contabilizada diariamente por gasômetro modelo MGC-1 V30 (Ritter®). A composição do biogás em termos de hidrogênio (H_2) foi verificada em cromatógrafo gasoso GC 2010 (Shimadzu®).

A partir dos dados de análise, as variáveis respostas calculadas foram: Conversão de carboidratos (EC_{carb} , em %); Remoção de DQO (ER_{DQO} , em %); Remoção de sólidos (ER_{ST} e ER_{STV} , em %); Vazão de biogás ($Q_{\text{biogás}}$, em mL h^{-1}); Produção volumétrica de hidrogênio (PVH_2 , em $\text{mL H}_2 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os resultados dos parâmetros físico-químicos avaliados durante o ensaio, bem como os dados referentes à produção de biogás. Os valores das médias, apenas, não permitem uma análise adequada do comportamento do reator operado ao longo de quase 80 dias, uma vez que os valores de desvio padrão foram altos, o que caracteriza grande variação nos dados. Por isso seguiu-se a análise gráfica temporal dos principais parâmetros.

Por se tratar de um efluente real passível de variação durante o processo produtivo, e sabendo da contaminação natural por bactérias lácteas presentes na mandioca que podem estar agindo consumindo açúcares prontamente disponíveis, a taxa de carboidratos totais afluente sofreu grandes variações ao longo do experimento (Figura 2). A eficiência de conversão desses carboidratos se manteve, a maior parte do tempo, entre 60 e 80%, sendo valores relativamente baixos se comparado à literatura. Lucas (2015), operando reator contínuo de leito fixo, também com ARFM, encontrou valores acima de 91% na taxa de conversão em seus 3 ensaios.

Tabela 1: Avaliação de desempenho do reator RCTM (parâmetros físico-químicos e biogás)

Variável	Unidade	Média ± Desvio Padrão (Máximo)
Operação	(dias)	76
TDH real	(h)	4,53 ± 0,99
CT afluente	(mg . L ⁻¹)	2555,08 ± 1293,30
EC _{CT}	(%)	72,25 ± 8,60
DQO afluente	(mg . L ⁻¹)	8940,04 ± 1606,41
ER _{DQO}	(%)	10,01 ± 6,95
ST afluente	(mg . L ⁻¹)	7515,70 ± 1337,76
ER _{ST}	(%)	26,88 ± 4,59
SVT afluente	(mg . L ⁻¹)	5096,30 ± 869,05
ER _{STV}	(%)	32,95 ± 5,28
SSV afluente	(mg . L ⁻¹)	522,45 ± 265,09
SSV efluente	(mg . L ⁻¹)	470,52 ± 256,07
pH afluente	-	5,91 ± 0,15
pH efluente	-	5,90 ± 0,40
Q _{biogás}	(mL . h ⁻¹)	24,80 ± 22,98 (103,67)
Composição H ₂ no biogás	(%)	32,38 ± 12,36 (48,59)
PVH ₂	(mL H ₂ . L ⁻¹ d ⁻¹)	185,40 ± 148,12 (558,71)

Legenda: TDH (tempo de detenção hidráulica); CT (carboidratos totais) EC (eficiência de conversão); DQO (demanda química de oxigênio); ER (eficiência de remoção); ST (sólidos totais); SVT (sólidos voláteis totais); SSV (sólidos suspensos voláteis); Q_{biogás} (vazão de biogás); H₂ (hidrogênio molecular); PV (produção volumétrica).

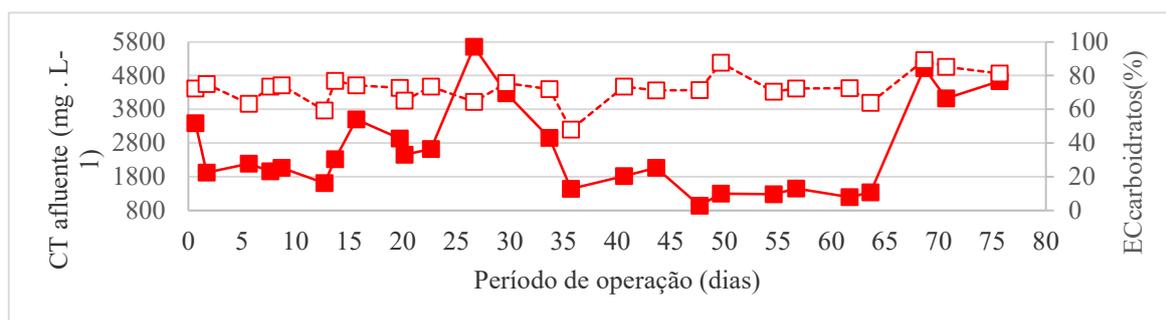


Figura 2: Carboidratos totais (Legenda: ■ CT afluente; □ Eficiência de conversão).

O parâmetro DQO (Figura 3) apresentou uma variação relativamente menor, e a baixa eficiência de remoção, 10% em média, é característica desse tipo de reator operado com baixos TDH, uma vez que não há tempo hábil para a matéria orgânica mais complexa ser totalmente degradada.

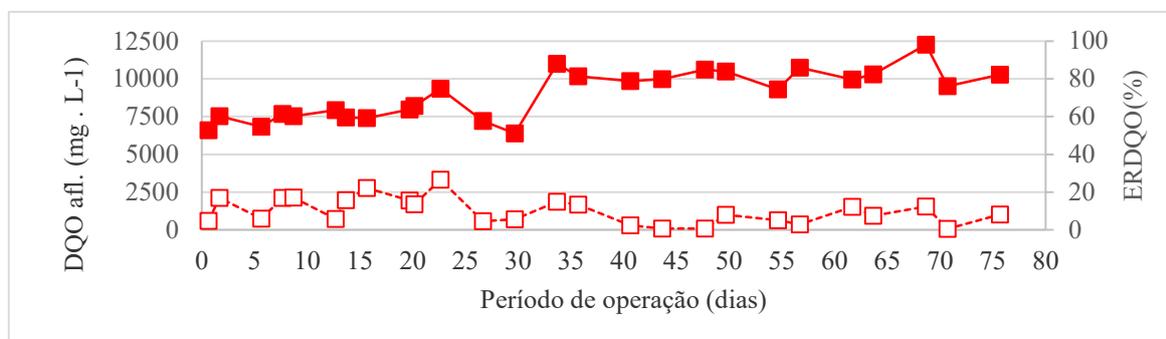


Figura 3: DQO total (Legenda: ■ DQO afluente; □ Eficiência de remoção).

Os sólidos suspensos voláteis (Figura 4), cujos podem ser relacionados com a biomassa, também apresentaram grande variação ao longo do período operacional. Analisando as discrepâncias entre o valor afluente e efluente, consegue-se inferir que houve momentos de maior acúmulo de biomassa no sistema, e outros de

grande descarte. Na Figura 5 pode-se constatar a variação ocorrida no pH de saída do reator, o que, aliado à variação da biomassa, pode indicar instabilidade e mudança nas rotas metabólicas dos microrganismos presentes no sistema.

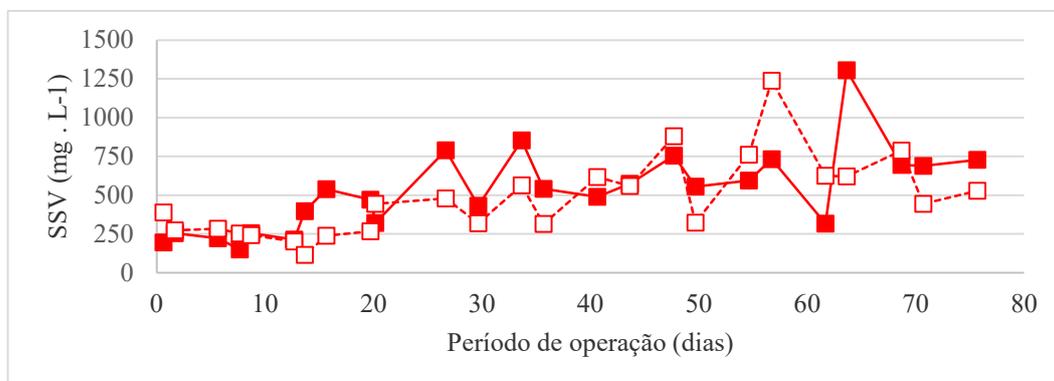


Figura 4: Sólidos suspensos voláteis (Legenda: ■ SSV afluente; □ SSV efluente).

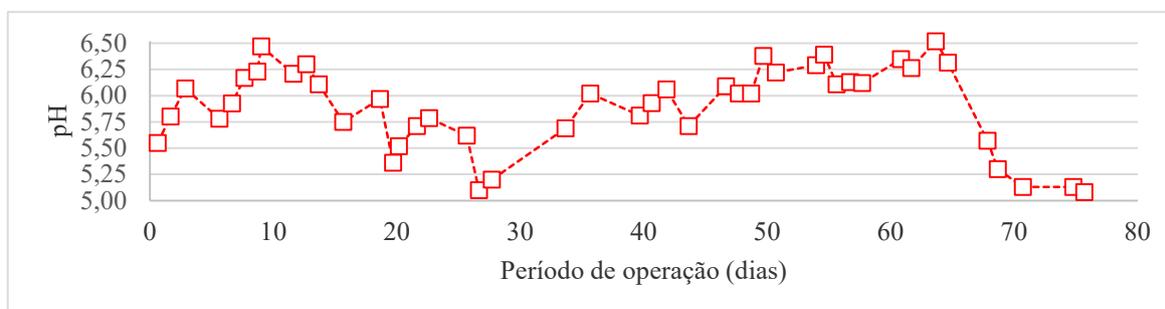


Figura 5: pH efluente.

O perfil da produção de biogás é traçado na Figura 6, evidenciando várias oscilações ocorridas ao longo do ensaio. Considerando apenas os períodos em que houve um patamar de produção, os melhores valores ficaram entre 40 e 100 mL h⁻¹, apesar da média geral ter ficado bastante abaixo disso (próximo a 25 mL h⁻¹). Em relação à porcentagem de hidrogênio, percebe-se que a mesma apresentou uma diminuição ao longo do ensaio, iniciando na faixa dos 50% e terminando próximo a 15%. É possível verificar que essa porcentagem tendeu a diminuir conforme maior foi o CT afluente (Figura 2). Ainda assim, a média de 32,4% pode ser considerado um bom valor. Ademais, não foi verificado a produção de gás metano durante o período de operação.

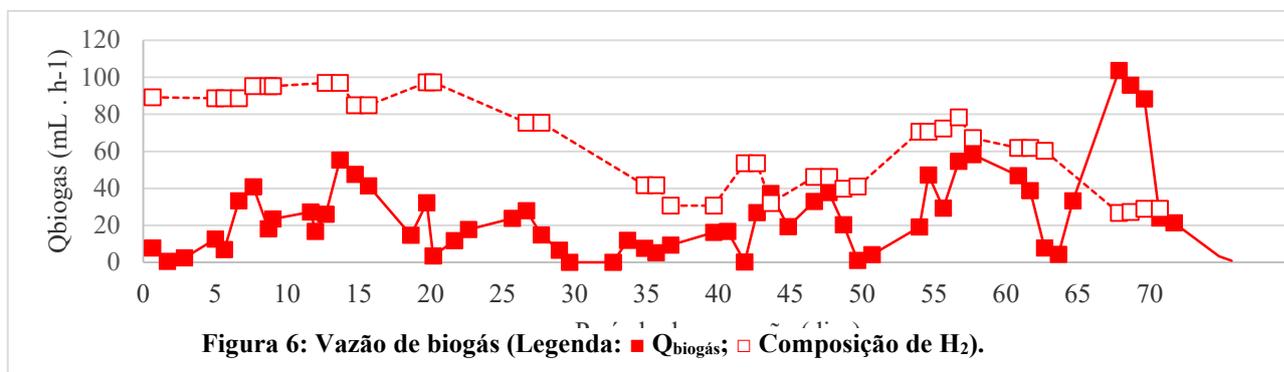


Figura 6: Vazão de biogás (Legenda: ■ Q_{biogás}; □ Composição de H₂).

Como resultado do volume de biogás produzido por litro de reator por dia, multiplicado pela porcentagem de hidrogênio, tem-se a produção volumétrica de hidrogênio ao longo dos dias de operação na Figura 7. A partir do 5º dia até próximo ao 20º, houve uma produção considerável de hidrogênio, se mantendo, em média nesse período, na faixa de 0,3 L H₂ L⁻¹ d⁻¹, inclusive com o maior valor de produção do ensaio (0,55 L H₂ L⁻¹ d⁻¹) próximo ao 15º dia. Então seguiu-se um período de queda e instabilidade na produção, com valores abaixo dos

200 mL H₂ L⁻¹ d⁻¹. A partir do 50º dia, com a produção voltando a aumentar, obteve-se mais um período de boa produção até próximo ao 70º dia, chegando ao valor de 0,45 L H₂ L⁻¹ d⁻¹ entre o dia 56 e 57.

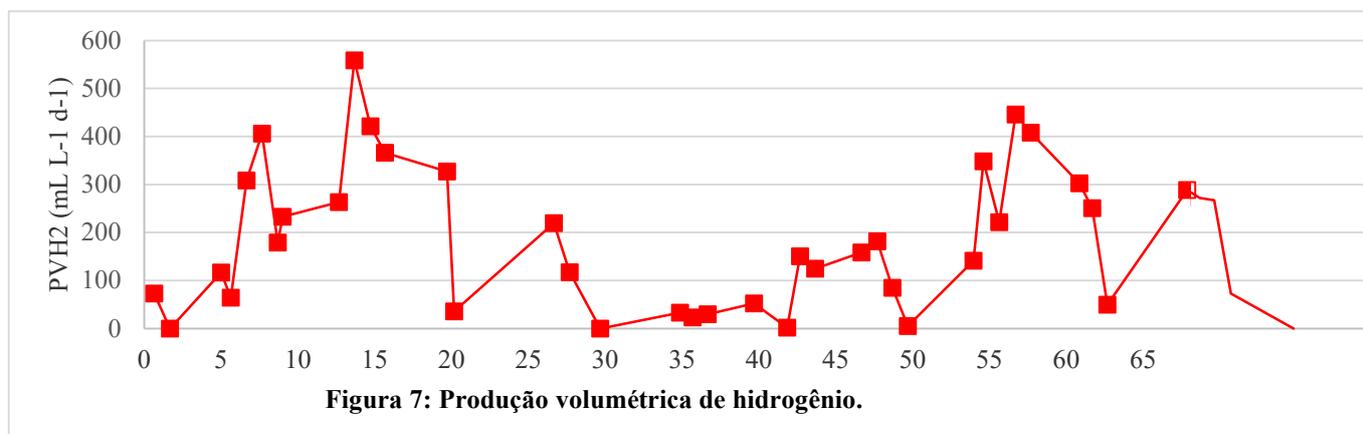


Figura 7: Produção volumétrica de hidrogênio.

Os valores máximos de produção alcançados podem ser considerados baixos se comparados com Andreani *et al.* (2015) que obteve 1,1 L H₂ L⁻¹ d⁻¹ utilizando reator de leito fixo com o mesmo substrato (ARFM), porém esses valores foram obtidos em ensaio de curta duração (6 dias). Ao comparar a média final de PVH₂ deste ensaio (185 mL H₂ L⁻¹ d⁻¹) com outros estudos de maior duração e utilizando reatores contínuos, o valor é interessante. Lucas (2015) obteve 149,89 mL H₂ L⁻¹ d⁻¹ em experimento de quase 80 dias, verificando também algumas oscilações nas taxas de produção ao longo da operação. Corbari *et al.* (2019), utilizando reator de leito fixo, obteve 0,23 L H₂ L⁻¹ d⁻¹ com TDH de 4 horas, e alcançou 0,46 L H₂ L⁻¹ d⁻¹ diminuindo o TDH para 2 horas, em ensaios de quase 40 dias.

Comparando a PVH₂ (Figura 7) com o pH efluente (Figura 5), foi possível verificar um princípio de correlação, de maneira que quando o pH estava com valores mais discrepantes da média (5,90), tanto para mais quanto para menos, coincidiu com períodos de queda na produção de hidrogênio e, de forma contrária, o pH em faixas entre 5,8 e 6,2, aproximadamente, ocorreu nos momentos que houveram picos na produção, mantendo-se essa relação cíclica até o final do ensaio.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Nesse trabalho foi possível alcançar uma produção contínua de hidrogênio, em termos de longevidade, porém com instabilidades ao longo desse período de 76 dias de análise. O efluente de água residuária de fecularia de mandioca pode ter causado impactos negativos no RCTM, uma vez que esse modelo apresenta renovação contínua da biomassa. Dessa forma, a variação do pH efluente e dos sólidos suspensos voláteis é um indício de que o reator pode ter operado em constante alteração de ciclos metabólicos, afetando a estabilidade dos microrganismos produtores de hidrogênio.

Para confirmar essas informações, se faz interessante futuramente o cálculo da COVe (carga orgânica volumétrica específica) para quantificar adequadamente o acúmulo da biomassa dentro do sistema e verificar a razão “alimento x microrganismo”, bem como a análise da composição dos ácidos orgânicos voláteis que, por serem produtos intermediários do metabolismo dessas populações, podem indicar as rotas metabólicas ocorridas ao longo do tempo.

Entretanto, os valores máximos de produção de hidrogênio, próximos a 500 mL H₂ L⁻¹ d⁻¹, confirmam o potencial de geração desse biogás pela via biológica. A capacidade do RCTM de renovar a biomassa com a própria operação e, sem manutenções, retomar a produção de hidrogênio após períodos de baixa vazão de gás, indica que essa é uma configuração de reator promissora que necessita mais testes para encontrar os parâmetros operacionais que garantam a estabilidade da geração de biohidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREANI, C. L., TORRES, D. G. B., SCHULTZ, L., CARVALHO, K. Q., GOMES, S. D. Hydrogen production from cassava processing wastewater in an anaerobic fixed bed reactor with bamboo as a support material. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v.35, n.3, p.578-587, 2015.
2. ANZOLA-ROJAS, M. D. P., FONSECA, S. G., SILVA, C. C., OLIVEIRA, V. M., ZAIAT, M. The use of the carbon/nitrogen ratio and specific organic loading rate as tools for improving biohydrogen production in fixed-bed reactors. *Biotechnology Reports*, v. 5, p. 46-54, mar. 2015.
3. APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: Association, American Public Health, 2005.
4. BAKONYI, P., BORZA, B., ORLOVITS, K., SIMON, N., NEMESTÓTHY, K., BÉLAFI-BAKÓ, K. Fermentative hydrogen production by conventionally and unconventionally heat pretreated seed cultures: A comparative assessment. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 5589-5596, abr. 2014.
5. CORBARI, S. D. M. L., ANDREANI, C. L., TORRES, D. G. B., ENG, F., GOMES, S. D. Strategies to improve the biohydrogen production from cassava wastewater in fixed-bed reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 32, p. 17214-17223, jun. 2019.
6. DUBOIS, M., GILLES, K. A., HAMILTON, J. K., REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry*, Minnesota, v. 28, p. 350-356, 1956.
7. GOMES, S. D., FUESS, L. T., PENTEADO, E. D., LUCAS, S. D.M., GOTARDO, J. T., ZAIAT, M. The application of an innovative continuous multiple tube reactor as a strategy to control the specific organic loading rate for biohydrogen production by dark fermentation. *Bioresource Technology*, v. 197, p. 201-207, 2015.
8. KHAN, M.A., NGO, H.H., GUO, W., LIU, Y., ZANG, X., GUO, J., CHANG, S. W., NGUTYEN, D.D., WANG, J. Biohydrogen production from anaerobic digestion and its potential as renewable energy. *Renewable Energy*, v.129 B, p. 754-768, dez. 2018.
9. 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.
10. LUCAS, S. D. M. Produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbios de leito fixo em série a partir de efluente de fecularia de mandioca. Cascavel, 2015. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2015.
11. SREETHAWONG, T., CHATSIRIWATANA, S., RANGSUNVIGIT, P., CHAVADY, 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*, v. 35, p. 4092-4102, mai. 2010.
12. TREVISAN, A. P., LIED, E. B., DEVENS, K. U., TONELLO, T. U., BIASOTTO, G., ROSSI, L. C. L., FERNANDES, J. R., GOMES, S. D. Continuous Multiple Tube Reactor in the Hydrogen Production Using Sucrose. *Chemical Engineering Transactions*, v. 74, mai. 2019.