

VI-094 - PRODUÇÃO DE METANO A PARTIR DE ALGAS ARRIBADAS MARINHAS EM REATORES ANAERÓBIOS EM BATELADA

Isabella Maria Tenório Soares Santos⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim⁽²⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo. Professor Associado I dos cursos de Engenharias e pesquisador do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Alagoas, R. Paulo de Souza - Cidade Universitária, Maceió - AL - CEP: 57072-900 - Brasil - Tel: (82) 3214-1100 - e-mail: isabella_tenorio@hotmail.com

RESUMO

A tecnologia de digestão anaeróbica está sendo cada vez mais aplicada em todo o mundo, pois seus benefícios econômicos e ambientais são comprovados através de vários estudos. Portanto, pesquisas que tratam da determinação do potencial de biogás de substratos orgânicos sólidos vêm sendo realizadas como fonte alternativa de energia visando a diminuição do uso de combustíveis fósseis e, consequentemente, a diminuição da emissão de poluentes. O gás metano é muito conhecido por suas propriedades energéticas e usado como fonte de energia limpa. O processo experimental de produção de metano foi dividido em duas etapas. Na primeira parte realizada, objetivou-se a produção de etanol e os resíduos dessa etapa foram utilizados como substrato para produção de metano. Para a produção de etanol utilizou-se como substrato resíduos de algas arribadas pré-tratadas quimicamente com solução de ácido sulfúrico diluído (H_2SO_4) a 1,0%, 1,5% e 2,0% (v/v) com o tempo de exposição de 60 minutos. Os reatores intitulados como sem pré-tratamento químico, 1,0%, 1,5% e 2,0% (com pré-tratamento químico), cada um feito em duplicata, provenientes da etapa anterior, foram reinoculados, sem pré-tratamento térmico, objetivando a produção de metano. Os reatores foram operados em batelada durante uma média de 40 dias. A maior taxa de produção específica de metano foi obtida com o reator pré-tratado com a concentração de 1% (v/v) de H_2SO_4 , com pH de 7,1 no final do processo de reação, decorrente da possível inibição do metabolismo das bactérias no processo de digestão anaeróbica por subprodutos gerados no pré-tratamento ácido devido a degradação dos compostos complexos que ocorre na hidrólise. Constatou-se que o pré-tratamento ácido promoveu maior produção específica de metano quando comparada ao reator sem pré-tratamento, comprovando a eficiência da metodologia, porém quanto maior a concentração do ácido diluído, menor o volume de metano produzido. Portanto, o custo do processo pode ser reduzido, uma vez que a utilização de menor concentração de ácido foi a mais eficiente.

PALAVRAS-CHAVE: Digestão anaeróbica, Algas marinhas, Biometano, Biocombustível.

INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbica é uma das mais antigas e difundidas tecnologias usadas para converter diferentes matérias orgânicas e resíduos de biomassa em biogás (um tipo de energia limpa composta principalmente de CH_4 e CO_2) com impactos ambientais limitados (Zhao et al., 2017). Devido à crescente demanda por produção de energia renovável, ela está ganhando cada vez mais visibilidade. Uma consequência da crescente implementação desta tecnologia é a necessidade de determinar o potencial de biogás para vários substratos sólidos.

O processo de digestão anaeróbica envolve a hidrólise de carboidratos, gorduras e/ou proteínas complexas de alto peso molecular em polímeros solúveis por meio da ação enzimática de bactérias fermentativas hidrolíticas e a conversão desses polímeros em ácidos orgânicos, álcoois, H_2 e CO_2 . Os ácidos graxos voláteis e os álcoois são então convertidos em ácido acético pelas bactérias acetogênicas produtoras de H_2 e, por fim, as archaeas metanogênicas convertem o ácido acético e o gás H_2 em CO_2 e CH_4 . A estabilidade do processo depende do equilíbrio crítico que existe entre o crescimento simbiótico dos principais grupos metabólicos de bactérias (Angelidaki et al., 2009).

A biomassa de macroalgas pode ser processada para gerar biodiesel, bioetanol e biogás. Entre esses, o custo extenso e as limitações técnicas da produção de biodiesel a partir de microalgas restringiram seu desenvolvimento. Assim, espera-se que a biometanização da biomassa de microalgas por meio da digestão anaeróbia seja uma alternativa ecologicamente correta e altamente eficiente (He et al., 2016). Além disso, o cultivo de macroalgas não envolve o uso de alimentos, fertilizantes, pesticidas ou outros produtos químicos. São alimentadas apenas por nutrientes naturais na água do mar, bem como energia solar e dióxido de carbono, dessa forma se dá seu crescimento. As macroalgas contêm açúcares e proteínas facilmente hidrolisáveis, baixas frações de lignina e altas frações de hemicelulose e um bom rendimento de hidrólise, tornando essa biomassa adequada para a fermentação anaeróbica (Costa et al., 2015).

O objetivo do pré-tratamento ácido é desorganizar os complexos polissacarídicos, tornando a celulose das algas mais propícia à hidrólise enzimática (Hargreaves et al., 2013). A hidrólise é o primeiro passo da digestão anaeróbia e é de enorme importância para a continuação do processo. O etanol é produzido, juntamente com a produção de hidrogênio, durante o processo de digestão anaeróbia e altamente aproveitado como fonte de energia. Esse processo gera resíduos os quais podem ser aproveitados como biomassa para produção de biogás. Os hidrolisados resultantes da digestão anaeróbia durante a produção de hidrogênio, ricos em ácidos graxos voláteis, podem ser convertidos em metano através de um processo de digestão anaeróbica sem pré-tratamento térmico (Costa et al., 2015).

O principal objetivo do trabalho é desenvolver uma metodologia para produção de metano a partir do sargasso marinho (*Sargassum* sp.) encontrado no estado de Alagoas. Inicialmente objetiva-se a produção de etanol para, em seguida, produzir metano utilizando como biomassa os resíduos provenientes da primeira etapa. A produção de biocombustíveis já foi exaustivamente estudada em escala de bancada e, baseado na comprovação dos benefícios econômicos e ambientais, o projeto busca a produção do biometano.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coletou-se algas arribadas em dezembro de 2017 na praia de Ponta Verde em Maceió, Alagoas. Em seguida, as algas foram lavadas e secas em estufa à 40°C e depois moídas em um processador com o objetivo de aumentar sua área superficial e potencializar a ação dos microrganismos.

PRODUÇÃO DE ETANOL

O processo experimental foi dividido em duas etapas, de acordo com Costa et al., 2015. Na primeira parte realizada, objetivou-se a produção de etanol por fermentação anaeróbia utilizando inóculo proveniente do lodo de reatores UASB coletados em uma estação de tratamento de esgoto doméstico (ETE) e usando as algas como substrato. Os reatores anaeróbios de 500 mL foram operados em batelada com volume reacional de 250 mL. Em seguida, foi realizado um pré-tratamento químico com solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) nas concentrações 1,0%, 1,5% e 2,0% (v/v) com o tempo de exposição de 60 minutos. A segunda etapa seria a produção de metano a partir dos resíduos dessa etapa.

Um pré-tratamento térmico foi realizado no inóculo utilizado. O procedimento ocorre da seguinte forma: o inóculo é aquecido até a temperatura de 90°C, essa é mantida por 15 minutos e, em seguida, o inóculo é resfriado até atingir a temperatura de 25°C. Esse tipo de pré-tratamento foi escolhido devido à eficiência comprovada em trabalhos anteriores, com o objetivo de inativar os consumidores de hidrogênio e colher as bactérias anaeróbicas formadoras de esporos (Maintinguer et al., 2011).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A biomassa seca e triturada foi adicionada aos reatores intitulados como sem pré-tratamento químico e 1,0%, 1,5% e 2,0% (com pré-tratamento químico), cada um feito em duplicata, totalizando sete reatores. A proporção de substrato utilizada nos reatores foi de 6,25 g de alga seca para 250 mL de meio reacional.

Os reatores foram preenchidos com 225 mL de substrato pré-tratado e 25 mL de inóculo sendo este adicionado aos reatores após o tempo de exposição de 60 minutos ao pré-tratamento a temperatura ambiente.

O pH do meio foi ajustado para 7,0 em todos os reatores utilizando hidróxido de sódio (NaOH). Após o ajuste do pH foi retirada uma amostra de cada reator para estudo da sacarificação da biomassa com e sem pré-tratamento. Nitrogênio foi borbulhado durante 1 minuto nos reatores para substituição do ar atmosférico presente no headspace com o objetivo de tornar o meio anaeróbio. Os reatores foram hermeticamente fechados e dispostos em uma incubadora rotativa shaker a uma temperatura de 35°C e rotação de 120 rpm.

PRODUÇÃO DE METANO

Os resíduos provenientes da produção de etanol foram utilizados como substrato na etapa de produção de metano. Foram utilizados reatores batelada de 100 mL com volume reacional de 50 mL. Os reatores intitulados como sem pré-tratamento químico, 1,0%, 1,5% e 2,0%, cada um feito em duplicata, provenientes da etapa anterior, foram reinoculados, sem pré-tratamento térmico, objetivando a produção de metano que ocorre durante a etapa de acetogênese da digestão anaeróbia realizada por archeas metanogênicas que foram eliminadas no pré-tratamento da etapa de produção de etanol.

O pH do meio foi ajustado para 7,0 em todos os reatores utilizando hidróxido de sódio (NaOH). Nitrogênio foi borbulhado durante 1 minuto nos reatores para substituição do ar atmosférico presente no headspace com o objetivo de tornar o meio anaeróbio. Os reatores foram hermeticamente fechados e dispostos em uma incubadora rotativa *shaker* a uma temperatura de 37°C e rotação de 120 rpm e operados em batelada durante uma média de 40 dias.

RESULTADOS

As concentrações de metano acumuladas durante o tempo de reação nos reatores sem pré-tratamento e nos reatores que sofreram hidrólise ácida são apresentadas na Figura 1.

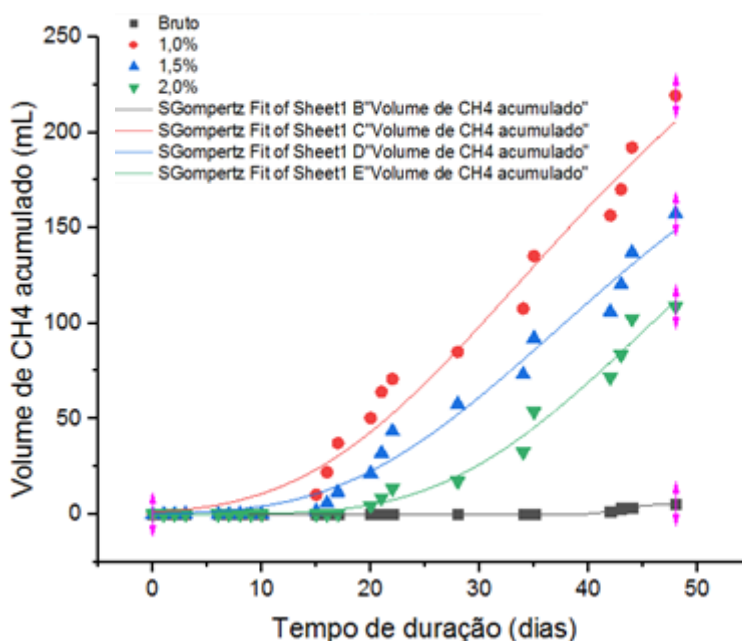


Figura 1: Quantificação de metano (mL) nos reatores.

A Figura 1 mostra a produção de metano durante o tempo de reação de cada reator. Pode-se observar que inicialmente não houve produção de metano, caracterizando a etapa de produção de hidrogênio para este ser consumido posteriormente durante a metanogênese. A partir do décimo dia de reação, houve produção de metano para os reatores sem pré-tratamento químico, em menor quantidade, 1%, 1,5% e 2% (v/v), sendo o reator de 1% (v/v) o que apresentou maior produção.

As análises físico-químicas realizadas foram: pH (feito de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998)), para observar os valores de pH com os quais foram obtidos os

melhores rendimentos de metano; DQO, para estimar a quantidade de matéria orgânica consumida durante o processo; Sólidos Totais Voláteis (SV), para estabelecer uma relação entre a quantidade de biomassa e rendimento de metano; e cromatografia gasosa, para leitura diária de metano produzida no tempo de reação decorrido. Os resultados das análises são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Análises físico-químicas realizadas no processo e sua relação com a produção específica de metano.

Reator	Consumo de DQO (% de eficiência)	Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) (g/L)	PH final	Temperatura (°C)	Produção Específica de CH ₄ (mL/g de SSV)
Sem pré- tratamento	77%	16	8,2	23,7	1,292
1%	58%	16	7,1	26,1	7,9124
1,5%	66%	16	7,3	25,5	6,3291
2%	33%	16	7,2	25	6,7684

Através das análises físico-químicas realizadas, pode-se observar que o reator que apresentou a maior taxa de produção específica de metano foi o reator com pré-tratamento ácido a 1,0% (v/v), com pH de 7,1 e temperatura de 26,1°C. Constatou-se que o pré-tratamento ácido promoveu maior produção específica de metano quando comparada ao reator sem pré-tratamento, comprovando a eficiência da metodologia, porém quanto maior a concentração do ácido diluído, menor o volume de metano produzido.

Os dados foram obtidos através de cromatografias gasosas diárias em uma média de 40 dias, quando a quantidade de metano produzida foi estabilizada. O resultado da cromatografia gasosa é dado em mmol de CH₄ por 250 µL, volume da seringa utilizada para retirada da amostra no headspace do reator. Esses valores foram acumulados durante o tempo de reação e encontrado o volume equivalente em mL através da seguinte relação mostrada na equação 1, de acordo com Aquino et al., 2007.

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} \quad \text{equação (1)}$$

Como 1 mol de qualquer gás, na CNTP (0°C e 1 atm), ocupa um volume de 22,7 L, pode-se dizer que 1 g de DQO destruída equivale, na CNTP, a 0,354 L de metano formado. Como as condições do teste não se encontram na CNTP, é preciso usar a Equação 1 para ajustar a relação teórica (Aquino et al., 2007).

Supondo que o teste seja feito em um laboratório localizado em uma região onde a pressão atmosférica é de 1 atm, e sendo a temperatura de incubação de 37°C (310 K), tem-se:

$$\frac{1 \text{ atm} \cdot 22,7 \text{ L}}{273 \text{ K}} = \frac{1 \text{ atm} \cdot V_2}{310 \text{ K}} \rightarrow V_2 = 25,78 \text{ L}$$

Com o valor V_2 encontrado, é possível relacionar a quantidade de metano obtida em mmol, pelo cromatógrafo, com o volume real de metano existente no biogás produzido.

CONCLUSÕES

A maior eficiência de produção de metano foi obtida com o reator que passou pelo pré-tratamento ácido a 1% (v/v), apresentando uma produção específica de metano de 7,91 mL/g de SSV. A aplicação da solução de ácido sulfúrico como pré-tratamento químico se mostrou eficaz para a produção de metano, uma vez que promoveu maior produção específica quando comparada ao reator sem pré-tratamento. Além disso, a utilização de menor concentração de ácido foi a mais eficiente e isso pode gerar uma redução do custo do processo.

Portanto, os resultados obtidos a partir do estudo mostram que é possível obter uma produção significativa de biometano, contribuindo, assim, para a geração de energia limpa a fim de minimizar a emissão de gases poluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANGELIDAKI, I. et al. Defining the biomethane potential: proposed protocol for batch assays. Water Science & Technology - WST. p. 927-934, 2009.
2. COSTA, J. C. et al. Biohythane production from marine microalgae *Sargassum* sp. Coupling dark fermentation and anaerobic digestion. Bioresource Technology 190. P. 251-256, 2015.
3. HARGREAVES, P. I. et al. Production of ethanol 3G from *Kappaphycus alvarezii*: Evaluation of different process strategies. Bioresource Technology 134. P. 257-263, 2013.
4. HE, S. Enhanced methane production from microalgal biomass by anaerobic bio-pretreatment. Bioresource Technology, 2015.
5. MAINTINGUER, S. I. et al. Fermentative hydrogen production with xylose by *Clostridium* and *Klebsiella* species in anaerobic batch reactors. International Journal of Hydrogen Energy 36. p. 13508-13517, 2011.
6. ZHAO, C. Maximization of the methane production from durian shell during anaerobic digestion. Bioresource Technology, 2017.