



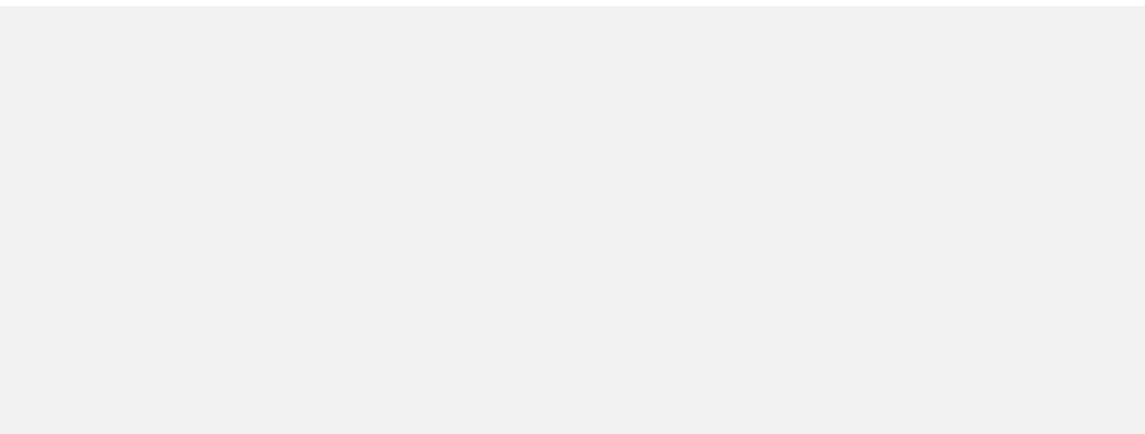
# INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

"KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE"

F. Lamaison<sup>a</sup>, V. Reginatto<sup>b</sup>, E. R. Amante<sup>c</sup>, R. V. Antônio<sup>d</sup>

- a. *Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia de Alimentos, Florianópolis, [franinha14@ig.com.br](mailto:franinha14@ig.com.br)*
- b. *Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Florianópolis, [valeria@cca.ufsc.br](mailto:valeria@cca.ufsc.br)*
- c. *Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos Florianópolis, [eamante@cca.ufsc.br](mailto:eamante@cca.ufsc.br)*
- d. *Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Departamento de Engenharia de Alimentos [rantonio@mbx1.ufsc.br](mailto:rantonio@mbx1.ufsc.br)*

## Resumo



## 1 Introdução

Preocupantes conseqüências resultam do uso crescente de combustíveis fósseis, demandado pelo crescimento econômico, tais como o efeito estufa, o aquecimento global, a diminuição da camada de ozônio, a chuva ácida e o esgotamento destes combustíveis (DAS e VEZIROGLU, 2001).

Neste contexto, a busca por fontes alternativas de energia, tais como os biocombustíveis produzidos a partir de biomassa renovável, é extremamente importante para que se alcance um desenvolvimento sustentável. Biocombustíveis tais como o metano e o hidrogênio podem ser produzidos a partir da fermentação de matéria orgânica renovável, como resíduos agroindustriais ricos em carboidratos (YASMIN et al., 2000).

O hidrogênio destaca-se como biocombustível porque é uma fonte de energia limpa, cuja queima produz apenas água em vez de monóxido e dióxido de carbono, principais gases de efeito estufa. Além disso, o hidrogênio possui um poder

KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE

São Paulo – Brazil – May 20<sup>th</sup>-22<sup>nd</sup> - 2009

calorífico aproximadamente cinco vezes maior do que o etanol. Já o metano possui um poder calorífico cerca de duas vezes maior que o etanol. Entretanto, sua queima produz compostos de efeito estufa (SANTOS e SANTOS, 2007).

Neste sentido, muitos são os resíduos agroindustriais que podem ser utilizados para a produção de metano e hidrogênio. Entretanto, a água do processamento da mandioca (manipueira) se destaca por possuir uma elevada concentração de carboidratos, cujo lançamento no meio ambiente sem tratamento, pode causar sérios danos (BARANA E CEREDA, 2000).

Neste trabalho o objetivo foi o de avaliar o potencial de utilização da água residuária do processamento da mandioca para a produção de metano e biohidrogênio, para serem utilizados como biocombustíveis.

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Material

Para a produção de água residuária do processamento da mandioca (manipueira de farinha) as raízes foram descascadas, lavadas e cortadas em pedaços pequenos. Após foi liquidificada a mandioca com água, na medida 1Kg de mandioca para 1L de água. Depois esta massa foi filtrada e deixada sedimentar por aproximadamente 24 h. Após sedimentação o sobrenadante foi separado, homogeneizado e armazenado em frascos de 500 mL, posteriormente armazenados em freezer a  $-15^{\circ}\text{C}$ . No dia da utilização da manipueira esta era descongelada, caracterizada, e, se necessário, diluída.

Como biorreator foi utilizado um reator fechado de vidro com um volume útil de 2L sendo externamente envolvido por um cilindro de acrílico, que se constituiu uma camisa de troca térmica, permitindo a circulação da água de aquecimento. A tampa do reator possuía perfurações onde foram acopladas 3 tubulações: entrada do meio de alimentação, saída de meio e saída de gás. A tubulação de saída de gás era acoplada a um sistema de medida de gás, constituído de frasco invertido do tipo mariote, contendo solução de soda a 5%, e proveta para medida do volume de soda a ser deslocado pelo gás produzido, conforme esquematizado na Fig. 1.

O reator foi inoculado com 2 litros de lodo de forma que a concentração inicial de SST dentro do reator foi de  $5 \text{ g.L}^{-1}$ . O volume de manipueira alimentado diariamente era de 1 L, perfazendo um tempo de retenção hidráulica (TRH) no reator de 2 dias. O sistema foi operado por um período de 65 dias.

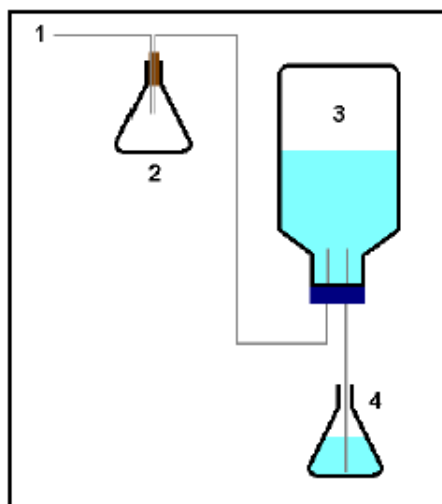


Fig. 1. Esquema do sistema de captação de gases acoplado ao biorreator: 1- entrada dos gases gerados pelo biorreator; 2- frasco de segurança; 3- frasco com solução NaOH 5% deslocado pelos gases produzidos; 4- captação da sol de NaOH 5% referente ao volume de gás produzido.

## 2.2 Métodos

Para a caracterização da água residuária, a manípueira utilizada na alimentação do reator, e do efluente do biorreator foram feitas análises diárias de DQO, pH e acidez. A metodologia utilizada para determinação de DQO foi conforme procedimento colorimétrico descrito no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995), utilizando-se espectrofotômetro (Hitachi U-1800 spectrophotometer), a 600nm após resfriamento. A concentração de DQO foi determinada a partir de uma curva-padrão obtida com solução de biftalato de potássio.

O pH das amostras foi determinado em potenciômetro (Quimis – modelo, Q-400 A, Diadema - SP), calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e pH 7,0. A acidez titulável foi determinada mediante titulação com NaOH 0,1N, até pH 8,2, (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

As análises de sólidos totais e sólidos totais voláteis foram feitas periodicamente, conforme descrito no APHA, 1995. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados apresentados como média das três repetições.

A determinação dos gases foi através de cromatografia gasosa (CG) de acordo com Han e Shin (2003) modificado a temperatura do detector para 100 °C. A concentração dos gases produzidos foi avaliada por meio da retirada de 1 mL de amostra do gás produzido, utilizando seringa. A análise foi realizada em cromatógrafo gasoso CG 35 equipado com detector de condutividade térmica (TCD). A coluna utilizada foi a peneira molecular 5<sup>a</sup> 2m x 4,7mm, sendo o gás de arraste argônio sob vazão de 30mL/min. As temperaturas do injetor, da coluna e do detector foram 80°C, 50°C e 100°C, respectivamente.

## 3 Resultados e Discussão

Os resultados de operação do reator obtidos pelas concentrações da DQO de entrada e saída, estão apresentados na Fig. 2.

Para a melhor interpretação dos resultados, estes foram divididos em etapas distintas, quais sejam: etapa de adaptação e fase estacionária, conforme representado na Fig. 2.

A etapa de adaptação foi a fase inicial onde o lodo, oriundo de um sistema de tratamento pra dejetos de suínos foi submetido à alimentação com a manipueira, um efluente com características químicas diferentes. Portanto, pode-se observar ao início de operação do reator uma oscilação bastante acentuada nas concentrações de saída de DQO do reator, a qual foi denominada de fase de adaptação. Esta fase teve a duração aproximada de 40 dias. Após este período, observa-se uma estabilização do sistema até aproximadamente cerca do 65º dia, sendo considerado o estado estacionário.

O substrato manipueira foi utilizado para alimentar o reator, com uma carga média de matéria orgânica expressa como DQO igual 2997,5 mg/L.d sendo a remoção média de DQO de  $22 \pm 14$  %. Remoções de DQO semelhantes foram obtidas por Shida (2008) em um reator anaeróbio para a produção de biohidrogênio utilizando como inóculo um lodo de atividade suinícola. Este mesmo autor estudou o efeito da variação do TRH na produção de biohidrogênio. Os TRHs utilizados foram sendo gradativamente reduzidos de 8h até 1h, sendo que as cargas de DQO aplicadas variaram entre 309,6 e 2955,92 mg/L.h. Estas cargas são bastante superiores quando comparadas às aplicadas neste trabalho, que são da ordem de 98 mgDQO/L.h. Shida (2008) concluem que TRHs mais baixos favorecem a produção de biohidrogênio em detrimento do metano, pois nesta condição, bactérias com baixas velocidades de crescimento, como as metanogênicas seriam lavadas do sistema.

Para se ter uma idéia geral da produção de ácidos, uma vez que a sua formação está estreitamente relacionada com a produção de metano e hidrogênio na biodigestão foi realizado o acompanhamento da acidez na manipueira e no efluente do reator e os resultados podem ser observados na Fig. 3.

No estado estacionário a média da acidez de entrada foi de  $0,26 \pm 0,12$  (mEqNaOH/100mL) e a média da acidez de saída foi de  $1,17 \pm 0,45$  (mEqNaOH/100mL). Nesta fase foi observada ainda uma acidificação do meio, sugerindo início de atividade metabólica, com produção de ácidos.

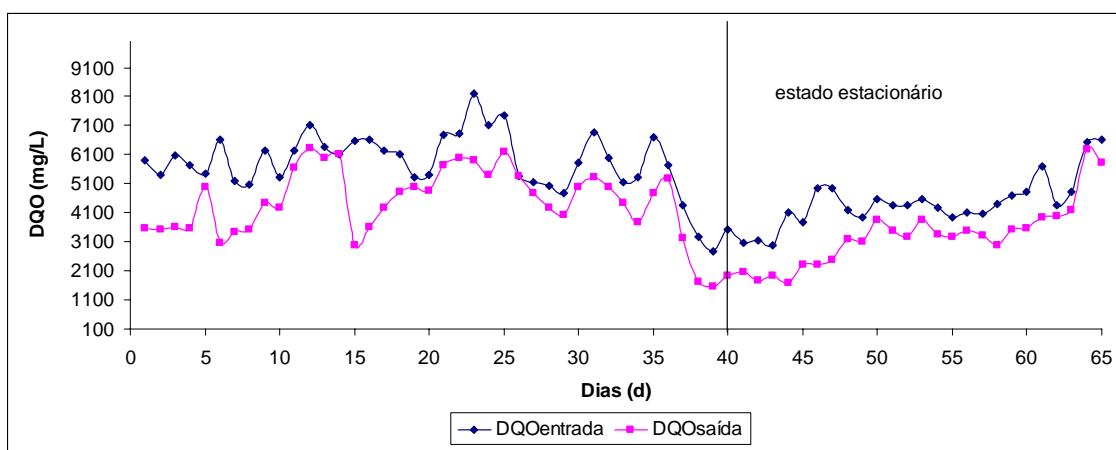


Fig.2. Acompanhamento da operação do bioreator pela concentração de DQO de entrada e de saída da manipueira.

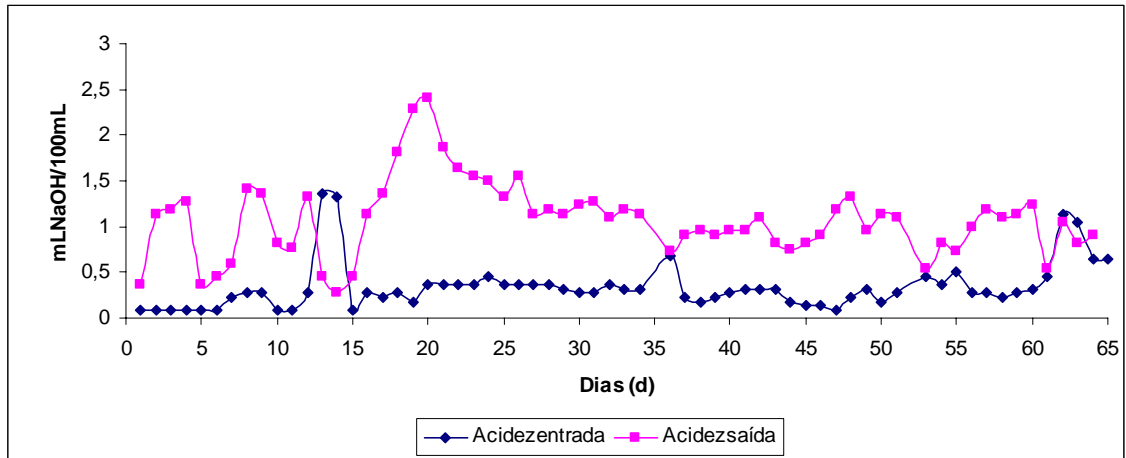


Fig.3. Acompanhamento da operação do bioreator pela acidez de entrada e saída do reator

Na Fig 4 podem ser observados os resultados referentes aos pHs de entrada e saída do reator, ao longo do seu período de operação. Pode-se verificar nesta figura que o pH se estabilizou ao final da fase de adaptação, sendo a média do pH de entrada  $6,96 \pm 0,84$  e do pH de saída de  $5,44 \pm 0,55$ . Na fase estacionária o pH foi  $6,9 \pm 0,26$  na alimentação do reator e  $5,27 \pm 0,31$  na saída. Observou-se uma diminuição do pH de saída na fase estacionária, em relação à fase de adaptação. O pH ótimo de atividade metanogênica localiza-se entre 6,5 e 7,5, entretanto, esta faixa pode ser bem mais abrangente dependendo do tipo de substrato e do digestor utilizado (LIU et al., 2008). Diversos autores operaram seus sistemas em condições de pH ácido, em torno de 5,5 para inibir a atividade metanogênica durante o experimento e favorecer a produção de hidrogênio (FANG et al, 2003 ; LIU et al., 2002; Yu et al., 2003). Segundo estas informações, no pH de saída do reator observado neste estudo em torno de 5,27 favoreceria a atividade das bactérias acidogênicas.

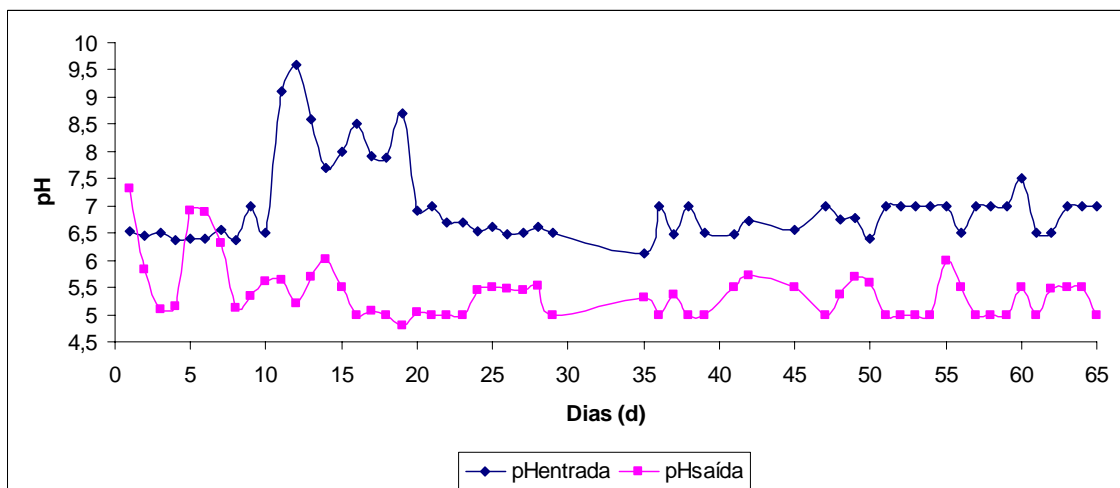


Fig.4. Acompanhamento da operação do bioreator pelo pH de entrada e saída do reator

A Fig. 5. apresenta os valores de volume de gás deslocado pela coleta de NaOH em frasco invertido, conforme sistema esquematizado na Fig. 1. Pode-se verificar,

nesta figura que, assim como os outros parâmetros analisados houve uma maior estabilização da produção do gás no bioreator, após aproximadamente 40 dias de operação.

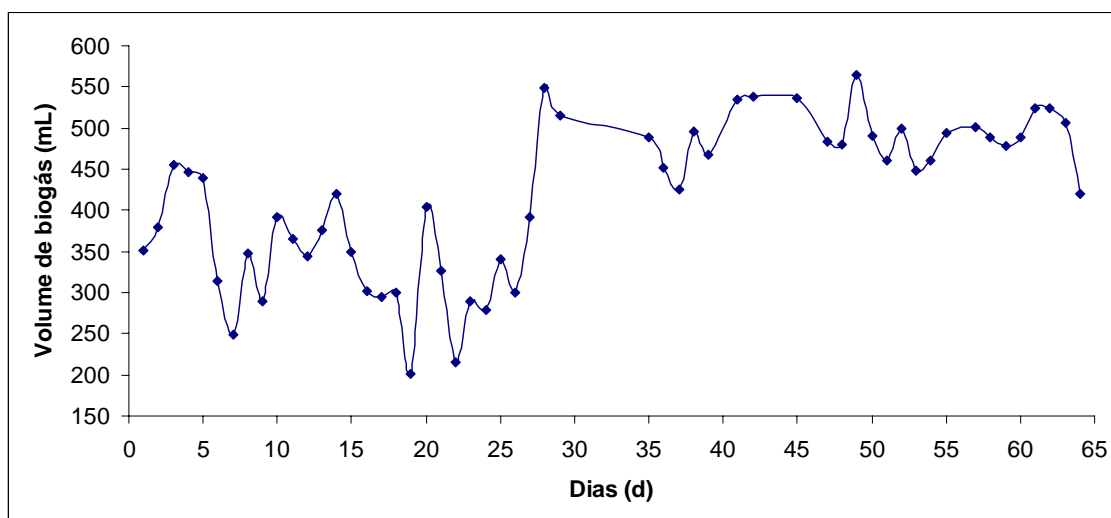


Fig. 4. Volume do biogás gerado durante a operação do bio-reator.

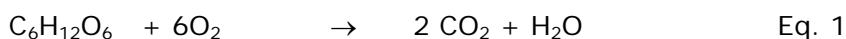
Sabe-se que a matéria orgânica presente na manipueira, representada pelos valores de DQO, é constituída principalmente de amido e, conseqüentemente, glicose. Portanto, os valores de DQO encontrados podem ser transformados em glicose e vice-versa pela equação de oxidação da glicose (Eq. 1). Na biodigestão completa a DQO é consumida, principalmente, quando o gás metano e o dióxido de carbono são formados (Eq. 2). Entretanto, na produção de bio-hidrogênio, a DQO é pouco consumida, pois o hidrogênio é formado junto com os ácidos orgânicos, especialmente o ácido acético (Eq. 3) que ainda representa uma elevada DQO.

Desta forma, imagina-se que a baixa remoção de DQO no período estacionário deve-se justamente a produção de outros gases, especialmente o hidrogênio que também é um biocombustível.

É importante destacar que os volumes de gases gerados apresentados na Fig. 5 referem-se ao volume de hidrogênio e metano produzido, pois o CO<sub>2</sub>, também produto da biodigestão e/ou fermentação de carboidratos, fica retido no NaOH na forma de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Portanto, considerando-se que a média de DQO consumida no estado estacionário (Fig. 1) foi de 442,1mg (± 184,7), pode-se fazer os seguintes cálculos:

1) transformando DQO consumida em glicose consumida:



180 mg ---192mg

Então, 442,1mg de DQO representa cerca de 413,1 mg de glicose

2) A Produção de metano a partir de glicose, com consumo de DQO:



180mg-----48mg

Desta forma, 110,15mg de metano são formados pelo consumo de 413,1 g de glicose

Transformando a massa de metano em volume de gás pela Equação dos gases ideais, temos que 110,15mg de metano representam 0,0067 mol de metano e a 25°C (298K), 165 mL de gás metano. Considerando a média de gás total produzido no estado estacionário de 420mL (0,42L) por diferença do volume gerado de metano 165 mL tem-se o volume de hidrogênio de 277mL. Colocando-se em porcentagem a composição do gás gerado pelos cálculos estequiométricos descritos acima, tem-se a composição do gás em metano e hidrogênio, de 35,93 e 64,07%, respectivamente.

No 65º dia foi feita uma análise qualitativa por cromatografia gasosa do biogás produzido, encontrando-se 37,67% de metano e 62,32% de hidrogênio. Estes valores são bastante próximos aos valores encontrados por estequiometria, revelando que ambas as metodologias podem ser utilizadas para avaliar a composição do gás.

Com base nos dados acima descritos, pode-se calcular que o rendimento de hidrogênio gerado a partir da glicose consumida. Nesta fase do trabalho, o rendimento foi de 1,21 mol H<sub>2</sub> / mol de glicose. Pode-se comparar o valor obtido com dados da literatura recente. Zhang et al. (2007) operando um reator anaeróbio de leito fluidizado verificaram um rendimento de produção de biohidrogênio de 1,19 mol de H<sub>2</sub>/mol de glicose. Van Ginkel et al. (2005) encontraram um rendimento de hidrogênio máximo de 2,8 mol H<sub>2</sub>/mol glicose.

Desta forma, pode-se concluir que, nas condições em que foi operado o bioreator foi possível produzir os biocombustíveis metano e hidrogênio a partir de manipueira em níveis comparáveis com a literatura utilizando substrato sintético, como a glicose, por exemplo.

#### 4 Conclusões

## 5 Referências Bibliográficas

APHA, AWWA, WEF.. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th. edn. American Public Health Association. Washington, DC. 1995.

Barana, A.C.; Cereda, M.P. (2000). Cassava wastewater manipueira treatment using a two-phase anaerobic biodigestor. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 20,183-6.

Das, D.; Veziroglu, N. (2001). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal Hydrogen Energy* 26, 13–28, 2001.

Fang, H; Liu, H., (2002). Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Journal Bioresource technology* , 82, p. 87-93..

Instituto Adolfo Lutz., 1985. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3 ed. São Paulo, pp. 533.

Instituto Adolfo Lutz., 1985. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3 ed. São Paulo, pp. 533.

HAN, S.K., SHIN, H.S., Biohydrogen production by anaerobic fermentation of food waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, p. 569-577. 2004.

Liu C, Yuan X , Zeng G , Li W , Li J. (2008). Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresource Technology* 99 882–888

LIU, W.T.; CHAN, O.N.; FANG, H.H.P. Microbial community dynamics during start up of acidogenic anaerobic reactors. *Water Research*. v. 36, p. 3203-3210, 2002.

SANTOS, F., M., SANTOS, F., A., O combustível "Hidrogênio", *Educação Ciência e Tecnologia*, p. 252 a 270, 2007.

SHIDA, G. M. Produção de hidrogênio e ácidos orgânicos por fermentação acidogênica em reator anaeróbio de leito fluidificado. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 2008.

Van Ginkel, S.; LOGAN, B., E. Inhibition of Biohydrogen Production by Undissociated Acetic and Butyric Acids. *Environmental ScienceTechnology*, 39, p. 9351-9356, 2005.

YU, H.Q.; ZHENG, X.J.; HU, Z.H.; GU, G.W. High-rate anaerobic hydrolysis and acidogenesis of sewage sludge in a modified upflow reactor. *Water Science and Technology*. V. 48, p. 69-75, 2003.

Yasmin, J.A.A., Gupta, H.N., Bansal, B.B., Srivastava, O.N., Effect of combustion duration on the performance and emission characteristics of a sparkignition engine using hydrogen as a fuel. *International Journal of Hydrogen Energy* 25, 581–589, 2000.

Zhang, T., Liu, H., Fang, H.H.P., Biohydrogen production from starch in wastewater under thermophilic condition. *Journal of Environmental Management*. 69, 149–156, 2003.