

PRODUÇÃO DE BIO-HIDROGÊNIO POR PROCESSOS FERMENTATIVOS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Rafael Katsunori Inoue¹; José Alberto Domingues Rodrigues²; Eduardo Mário Menciondo³

RESUMO --- A busca por novas fontes de energia que sejam limpas e sustentáveis é um desafio a ser seguido pelos países do mundo inteiro. O hidrogênio gerado na tratamento de efluentes por processos biológicos podem ser usados como uma fonte de energia alternativa. Os processos fermentativos utilizados para a produção de hidrogênio são tecnicamente mais simples e podem utilizar águas residuárias como matéria orgânica. A digestão anaeróbia normalmente é dividida em uma série de etapas, onde vários de metabólitos intermediários são formados antes do metano e gás carbônico, dentre estes metabólitos, o hidrogênio. Portanto, cabe a engenharia criar métodos e medidas operacionais capazes de controlar esse processo, e obter como produto final o hidrogênio. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar, através de uma revisão bibliográfica, as influências causadas pela variação dos parâmetros operacionais em reatores anaeróbios destinados a produção de bio-hidrogênio em processos fermentativos.

ABSTRACT --- The search for new sources of energy that are clean and sustainable is a challenge to be followed by countries in the world. Hydrogen generated in wastewater treatment by biological processes can be used as an alternative energy source. The fermentative process used to produce hydrogen is technically simpler and can use wastewater as organic matter. Anaerobic digestion is typically divided into a series of steps, where a number of metabolic intermediates are formed before the methane and carbon dioxide, among these metabolites, hydrogen. So it's up to engineering create methods and operational conditions that can control this process, and obtain as final product hydrogen. Accordingly, the present study aimed to evaluate through a literature review, the influences caused by the variation of operating parameters in anaerobic reactors for the production of bio-hydrogen in fermentation process.

Palavras chave: Hidrogênio, reatores anaeróbios, parâmetros operacionais.

¹ Mestrando do SHS, EESC-USP : Av. Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos – SP. E-mail: inouerk@usp.br

² Professor Titular da EEM, IMT: Praça Mauá, 1, 09580-900 - Sao Caetano do Sul, SP. E-mail: rodrigues@maua.br

³ Professor Titular do SHS, EESC-USP: Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos – SP. E-mail: emm@sc.usp.br

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a preocupação sobre a emissão de dióxido de carbono utilizando combustíveis fósseis cresceu muito nos últimos anos, frente a este problema, a busca por novas fontes de energia que sejam limpas e sustentáveis se intensificaram. O hidrogênio é considerado uma energia limpa, já que o produto final de sua combustão é água. Além disso, é uma energia extremamente eficiente, a quantidade de energia liberada durante a reação do hidrogênio é cerca de 2,75 vezes do poder de combustão de combustíveis fósseis (AMORIM, 2008).

Além de fonte de energia o hidrogênio pode ser utilizado como em diferentes áreas industriais: hidrogenação de gorduras e óleos em indústrias alimentícias, tratamento de derivados de petróleo, produção de amônia para fertilizantes, no processamento de aço, na indústria farmacêutica, etc.

O hidrogênio é uma fonte de energia que tem se destacado no cenário mundial por ser limpa e eficiente. O grande problema é que os métodos comumente empregados para sua produção necessitam de muita energia e utilizam reações com combustíveis fósseis, que são energias não sustentáveis. Por outro lado, a produção de hidrogênio por processos biológicos podem ser operados a condições de temperatura e pressão normalmente encontradas no meio ambiente, o que demanda pouca energia para o processo (DAS, 2001).

Apesar da real possibilidade de geração hidrogênio através de processos biológicos, tais processos encontram-se, em sua grande maioria, em nível de pesquisa, isso por se tratar em uma tecnologia recente e que muitas vezes não garante bons níveis de rendimento na produção do bio-hidrogênio. Portanto, o maior objetivo dos estudos encontrados é a obtenção de técnicas e o ajuste de parâmetros de projeto visando à melhora dos reatores produtores de H₂, para a busca de tecnologias que tornem o processo economicamente viável.

Os processos fermentativos utilizados para a produção de hidrogênio são muito complexos, sendo estes dependentes de muitos fatores, tais como, o inoculo, temperatura, pH, tipo de reator, tipo de substrato, nutrientes, etc.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar, através de uma revisão bibliográfica, as influências causadas pela variação dos parâmetros operacionais em reatores anaeróbios destinados a produção de bio-hidrogênio em processos fermentativos.

2. PRODUÇÃO DE BIOLÓGICA HIDROGÊNIO

A produção de bio-hidrogênio é dada basicamente através de duas formas: por processos fotossintéticos, através da biofotólise da água por cianobactérias e algas verdes ou pela fotodecomposição de matéria orgânica por bactérias fotossintéticas; e por processos fermentativos, pela degradação de compostos orgânicos em condições anaeróbias. (DAS, 2008)

Os processos fermentativos quanto comparados aos fotossintéticos são mais viáveis, possuem boas taxas de crescimento de microrganismos para a manutenção do sistema, possuem alta taxa de produção de hidrogênio sem depender da disponibilidade de energia solar e, além disso, pode utilizar águas residuárias como matéria prima, trazendo dois benefícios em conjunto, o tratamento parcial de efluentes aliado a produção de bio-hidrogênio. (DAS, 2001)(LEVIN *apud* CHEONG *et al* 2007)(WANG *e* WAN, 2008)

2.1. Produção de Hidrogênio em Reatores Anaeróbios

A digestão anaeróbia é um processo realizado por um conjunto de microrganismos, cada um com comportamento fisiológico distinto, onde uns dependem dos outros para sua sobrevivência. O processo pode ser dividido e classificado em hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Durante todo o processo, uma série de metabólitos intermediários são produzidos antes que a matéria orgânica seja convertida em metano e dióxido de carbono, sendo um destes compostos o hidrogênio.

A figura 1 ilustra as etapas da digestão anaeróbia e os pontos de geração e consumo do hidrogênio ao longo do processo.

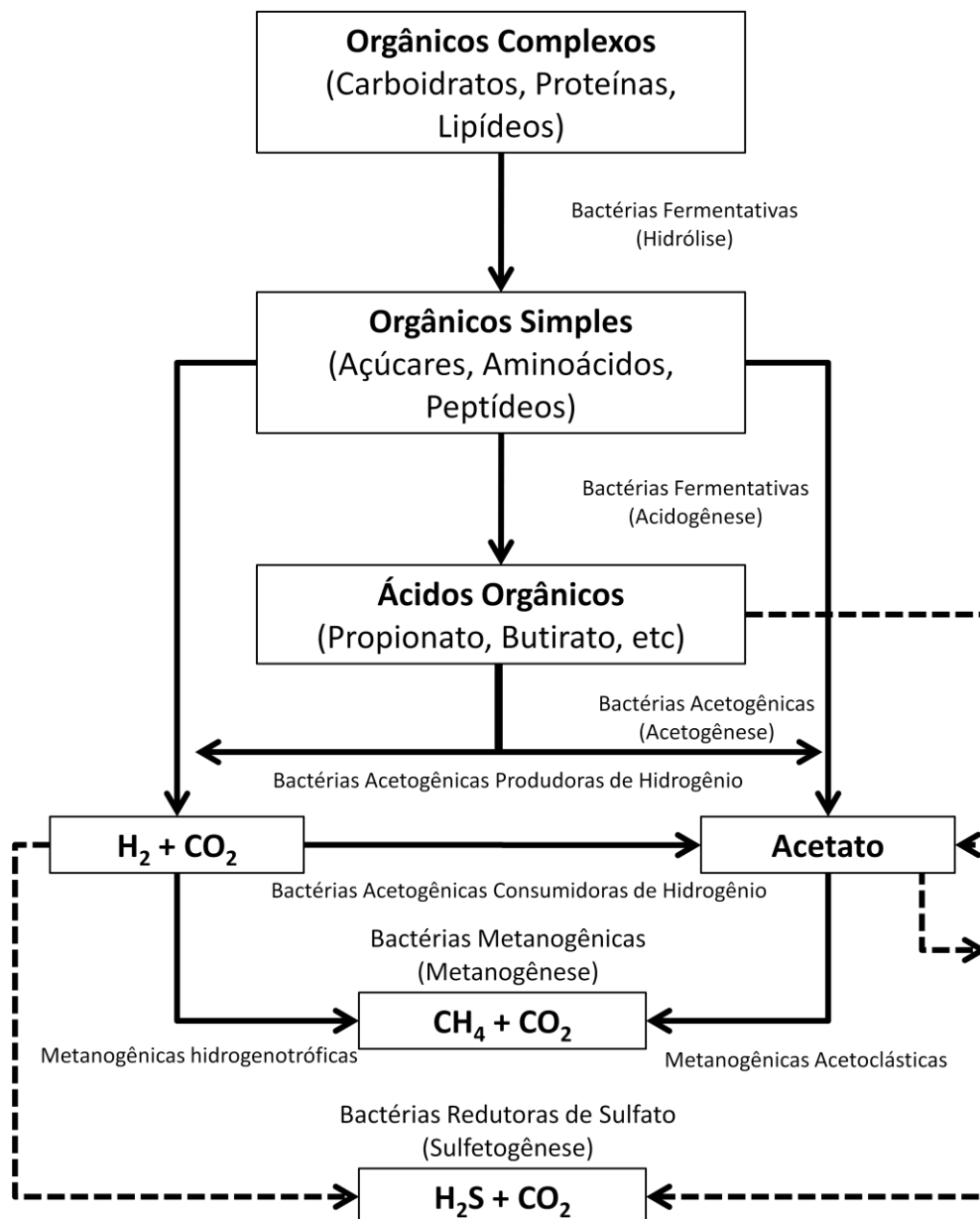


Figura 1: Pontos de produção e consumo de hidrogênio dentro do processo anaeróbico.

Fonte: CHERNICHARO, 1997.

Portanto, para que a produção de hidrogênio seja viável, as condições operacionais dos reatores devem ser alteradas para o favorecimento das bactérias produtoras e a eliminação das bactérias consumidoras de hidrogênio.

2.2. Influência da temperatura

Por se tratar de um processo biológico, a temperatura é um dos fatores de grande importância na produção de hidrogênio, já que ela está relacionada às taxas de crescimento e

atividades metabólicas dos microrganismos. Diferentes faixas de temperaturas têm sido testadas na busca de temperaturas ideais para a produção de hidrogênio.

MU *et al* (2006) realizaram um trabalho utilizando lodo anaeróbio e esgoto sintético em um reator em batelada, verificando a variação na produtividade do hidrogênio quando o reator fosse submetido a diferentes temperaturas, a variação foi feita na faixa mesofílica de 33 a 41° C, começando aos 33°C e aumentando de um em um grau de temperatura. Em seu experimento o aumento de temperatura resultou em uma maior produção de hidrogênio, porém a partir dos 39°C a velocidade específica de produção de hidrogênio, calculado a partir da velocidade de produção de hidrogênio pela concentração de biomassa (SSV), começou a diminuir. Por outro lado a rendimento de produção de hidrogênio (mol de H₂/mol de glicose) aumentou gradativamente com o aumento de temperatura.

O estudo de WANG e WAN (2008) foi realizado em um reator em batelada, na faixa de 20 a 55°C de temperatura, variando de 5 em 5°C, com esgoto sintético como afluente. O estudo mostrou que o aumento de temperatura contribuiu com a eficiência da degradação do substrato, esta aumentou dos 20 aos 40°C, porém a partir deste ponto a eficiência decresceu. A concentração de biomassa, medida através de sólidos suspensos voláteis (SSV) cresceu conforme a temperatura aumentou de 20 a 35°C, e diminuiu de 35 a 55°C. As velocidades de produção de hidrogênio tiveram comportamento similar ao da degradação do substrato, aumentou conforme a variação de temperatura de 20 a 40°C e a partir deste ponto diminuiu, sendo que o maior rendimento na produção de hidrogênio foi de 275, 1 mL/ g de glicose a 40°C.

Apesar de MU *et al* (2006) e WANG e WAN (2008) terem demonstrado por seus experimentos que o aumento de temperatura contribuiu para um maior rendimento na produção de hidrogênio, a maioria dos estudos são realizados a temperaturas na faixa mesofílica (cerca de 35°C), possivelmente pela inviabilidade do aquecimento de águas residuárias para tratamento e pela obtenção de boas taxas de produção de hidrogênio a temperatura ambiente.

2.3. Influência do pH

Assim como a temperatura, o pH tem uma importante papel na eficiência da produção de hidrogênio por processos fermentativos, porém além desta função, o controle do pH é utilizado para a inibição da ação das bactérias metanogênicas que são responsáveis pelo consumo de parte do hidrogênio produzido no processo. Isso porque as metanogênicas possuem pH ótimo entre 6,0 e 7,5, enquanto as bactérias acidogênicas trabalham bem em pH menor que 6,0. (MOHAN *et al*, 2007)

FERCHICHI *et al* (2005) avaliaram a produção de hidrogênio em um reator em batelada utilizando soro de queijo, variando o pH na faixa entre 5 e 10. Essa variação influenciou a máxima taxa e um maior rendimento na produção de hidrogênio, sendo que em pHs mais baixos foram encontrados melhores resultados, a melhor taxa de produção e o maior rendimento foi encontrado para pH 6.

2.4. Influência do Inóculo

Como dito anteriormente, as bactérias produtoras de hidrogênio estão presentes em reatores anaeróbios, portanto a partida dos reatores produtores de hidrogênio pode ser dada através de inóculo proveniente desses reatores. Entretanto, antes que esse lodo seja inoculado no reator, muitas vezes é necessário que estes sejam submetidos por um pré-tratamento visando à remoção das bactérias metanogênicas desse meio. Esse pré-tratamento pode ser realizado através de um choque de altas temperaturas, pelo abaixamento do pH, pela elevação do pH, pela aeração do meio, ou pela combinação destes. (REN *et al*, 2008)

Uma das explicações para o efeito desses métodos de pré-tratamento do inóculo é devido à capacidade das bactérias do gênero *Clostridium*, uma das espécies produtoras de hidrogênio mais estudadas, de formarem esporos, e conseqüentemente resulta no aumento da sua sobrevivência em ambientes extremos. (AMORIM *et al*, 2008) (KAWAGOSHI *et al*, 2005)

O método de tratamento de inóculo através da temperatura é um dos mais utilizados pelos trabalhos atualmente, sendo obtidos bons rendimentos na produção de hidrogênio. (AMORIM, 2008)(AROOJ *et al*, 2008)(KIM *et al*, 2006)(KIM *et al*, 2010)(SEIFERT *et al*,2009)(WANG e WANG, 2008)

KAWAGOSHI *et al* (2005) compararam o rendimento de reatores utilizando inóculo de reatores anaeróbios sem pré-tratamento, com pré-tratamento pelo abaixamento do pH e com pré-tratamento pelo aumento de temperatura, e verificaram que o último obteve um maior rendimento na produção de H₂.

O autor também verificou que para inóculo proveniente de reatores anaeróbios sem pré-tratamento obtiveram bons rendimentos, alcançando valores de rendimento muito próximo ao inóculo com pré-tratamento pela temperatura, sendo a comunidade bacteriana controlada através das próprias condições operacionais do sistema. Essa informação e estudos nesse sentido se tornam interessantes tendo em vista que para futuras aplicações de reatores produtores de hidrogênio, isso porque o tratamento de inóculo em grande escala pode se tornar um processo inviável.

2.5. Algumas experiências na produção de hidrogênio por processos fermentativos

Muitos estudos têm sido desenvolvidos visando à produção de hidrogênio por processos fermentativos, e alguns exemplos desses estudos estão descrito no quadro 1, para que a análise e comparação destes seja mais prática.

Quadro 1: Comparação entre reatores produtores de hidrogênio por processos fermentativos.

Inóculo/ pré-tratamento	Tipo de reator	Substrato	Rendimento máximo	Referências
Lodo de ETE/Temperatura	Batelada	Glicose	275,1mL H ₂ /g glicose	WANG e WAN (2008)
Lodo de ETE/Temperatura	Reator anaeróbio de leito fluidificado	Glicose	2,49 mol H ₂ /mol de glicose	AMORIM <i>et al</i> (2008)
Lodo de ETE/Temperatura e tratamento ácido	Reator de mistura completa (CSTR)	Glicose	1,95 mol H ₂ /mol glicose	ZHANG <i>et al</i> (2006)
Lodo de ETE/Temperatura	Reator de mistura completa (CSTR)	Sacarose	1,09 mol H ₂ /mol hexose	KIM <i>et al</i> (2006)
Lodo de ETE/Temperatura	Batelada	Glicerol	0,41 mol H ₂ /mol glicerol	SEIFERT <i>et al</i> (2009)
Lodo de ETE/Temperatura	Batelada	Amido	0,51 mol H ₂ /mol glicose	AROOJ <i>et al</i> (2008)
Lodo de ETE/Temperatura	Batelada (Escala piloto)	Restos de Comida	0,9 mol H ₂ /mol hexose	KIM <i>et al</i> (2010)

3. CONCLUSÕES

A produção do bio-hidrogênio através de águas residuárias cada vez mais têm se estabelecido como uma potencial fonte de energia renovável, já que as diversas pesquisas atualmente desenvolvidas estão progredindo cada vez mais, apresentando bons índices de rendimento na produção de hidrogênio.

Muitos fatores são capazes de influenciar a produção de hidrogênio por processos fermentativos, incluindo, o pH, a temperatura, o tipo de inoculo, o tipo de tratamento do inoculo, o substrato, o tipo de reator, sendo cada um desses discutidos neste trabalho de revisão.

Apesar de comprovada a eficiência do método de tratamento pela elevação da temperatura do inoculo visado remover as bactérias metanogênicas do meio, através de muitos estudos de aplicam tal método, novos estudos deveriam ser realizados sem a aplicação de nenhum dos métodos de pré-tratamento de inoculo, já que foi comprovado anteriormente que reatores que recebem inoculo sem o pré-tratamento e que tem o controle bacteriano controlado apenas através das condições operacionais do sistema podem obter bons rendimentos de produção de hidrogênio.

Podemos concluir de maneira geral que os trabalhos desenvolvidos na produção de hidrogênio por processos fermentativos são realizados em condições muito bem controladas, e que não são encontradas em estações de tratamento em escala real.

Os substratos utilizados na maioria dos estudos são carboidratos, sendo estes facilmente aceitos pelos microrganismos quando comparados a proteínas e lipídios. Portanto existe a necessidade da aplicação de outras fontes de substrato, já que a aplicação de águas residuárias como substrato seria uma das metas mais interessantes a serem atingidas, trazendo a recuperação de energia das águas residuárias, na forma de hidrogênio, através da obrigatoriedade do seu tratamento.

Os reatores em sua grande maioria são descontínuos do tipo batelada, onde os padrões hidrodinâmicos e condições operacionais são muito mais fáceis de serem controladas quando comparados a reatores contínuos. Além disso, poucos estudos são encontrados em escala piloto, mais estudos deveriam ser realizados nesse sentido já que muitos estudos em escala de bancada apresentam ótimos rendimentos na produção de bio-hidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, E. L. C.; BARROS, A. R.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; SILVA, E. L. (2008). Anaerobic fluidized bed reactor bed with expanded clay as support for hydrogen production through

dark fermentation of glucose. *International Journal of hydrogen Energy*, v 34, n 9, p. 783-790, Dec 2008.

AROOJ, M. F.; HAN, S. K.; KIM, S. H.; KIM, D. H.; SHIN, H. S. (2008). Effect of HRT on ASBR converting starch into biological hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 22, p. 6509-6514, Nov 2008.

CHEONG, D. Y.; HANSEN, C. L.; STEVENS, D. K. (2007). Production of bio-hydrogen by mesophilic anaerobic fermentation in an acid-phase sequencing batch reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 96, n. 3, p. 421-432, Feb 2007.

CHERNICHARO, C.A.L. (1997). *Princípios do tratamento de águas residuárias*. Belo horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG. V. 5.

DAS, D.; VEZIROGLU, T. N. (2001). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, n. 1, p. 13-28, Jan 2001

DAS, D.; VEZIROGLU, T. N. (2008). Advances in biological hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 21, p. 6046-6057, Nov 2008.

FERCHICHI, M.; CRABBE, E.; GIL, G. H.; HINTZ, W.; ALMADIDY, A. (2005). Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. *Journal of Biotecnology*, v 120, n 8, p. 402-409, May 2005.

KAWAGOSHI, Y.; HINO, N.; FUJIMOTO, A.; NAKAO, M.; FUJITA, Y.; SUGIMURA, S.; FURUKAWA, K. (2005). Effect of inoculum conditioning on hydrogen fermentation and pH effect on bacterial community relevant to hydrogen production. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 100, n. 5, p. 524-530, Nov 2005.

KIM, D. H.; KIM, S.H.; KIM, K.Y.; SHIN, H.S. (2010). Experience of a pilot-scale hydrogen-producing anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) treating food waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 4, p. 1590-1594, Feb 2010.

KIM, S. H.; HAN, S. K.; SHIN, H. S. (2006). Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16S rDNA-based analysis of the microbial community in a continuous fermenter. *Process Biochemistry*, v. 41, n. 1, p. 199-207, Jan 2006.

LEE, K. S.; LOB, Y.S.; LOA, Y. C.; LINA,P. J.; CHANG, J. S. (2004). Operation strategies for biohydrogen production with a high-rate anaerobic granular sludge bed bioreactor. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 35, n. 6-7, p. 605-612, Dec 2004.

MOHAN, S. V.; BABU, V. L.; SARMA, P. N. (2007). Anaerobic biohydrogen production from dairy wastewater treatment in sequencing batch reactor (AnSBR): Effect of organic loading rate. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 41, n. 4, p. 506-515, Sep 2007.

MU, Y. ZHENG,X.; YU, H.;ZHU, R. (2006). Biological hydrogen production by anaerobic sludge at various temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, n. 6, p. 780-785, May 2006.

REN, N. Q.; GUO, W.Q.; WANG, X.J.; XIANG, W.S.; LIU, B.F.; WANG, X.Z.; DING, J.; CHEN, Z.B. (008). Effects of different pretreatment methods on fermentation types and dominant bacteria for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 16, p. 4318-4324, Aug 2008.

SEIFERT, K.; WALIGORSKA, M.; WOJITOWSKI, M.; LANIECKI, M. (2009). Hydrogen generation from glycerol in batch fermentation process. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 9, p. 3671-3678, May 2009.

ZHANG, Z. P.; SHOW, K. Y.; TAY, J.H.; LIANG, D.T.; LEE, D.J.; JIANG, W.J. (2006) .Effect of hydraulic retention time on biohydrogen production and anaerobic microbial community. *Process Biochemistry*, v. 41, n. 10, p. 2118-2123, Oct 2006.

WANG, J.; WAN, W. (2008). Effect of temperature on fermentative hydrogen production by mixed cultures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v 33, n 6, p 5392-5397, Sep 2008.

WANG, J.; WAN, W. (2009). Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v 34 n 13, p. 799-811, Dec 2008.