



## Produção de hidrogênio e ácidos orgânicos através da digestão anaeróbia de vinhoto utilizando culturas mistas

Ana Paula Sausen<sup>1</sup>, Eduardo R. Lovatel<sup>2</sup>, Juliano R. Gimenez<sup>3</sup>, Lademir

Luiz Beal<sup>4</sup>, Ana Paula Rodrigues Torres<sup>5</sup>.

<sup>1</sup>Universidade de Caxias do Sul - apsausen@ucs.br

<sup>2</sup>Universidade de Caxias do Sul – erlovate@ucs.br

<sup>3</sup>Universidade de Caxias do Sul - juliano.gimenez@ucs.br

<sup>4</sup>Universidade de Caxias do Sul - llbeal@ucs.br

<sup>5</sup>Petrobrás/CENPES – aptorres@petrobras.com.br

### Resumo

O processo de beneficiamento da cana de açúcar, principal componente do etanol, gera grandes quantidades de resíduos potencialmente tóxicos, sendo um deles o vinhoto, que apresenta alto teor de matéria orgânica e sais minerais. A atual destinação do vinhoto é a sua utilização na fertirrigação dos canaviais, o que pode trazer danos ao solo e aos lençóis freáticos. Uma alternativa para esta situação é o tratamento destes resíduos por processos anaeróbios, o que gera como subproduto o hidrogênio. O hidrogênio, por sua vez, trata-se de uma fonte de energia limpa, com um alto potencial energético. Neste trabalho o vinhoto foi utilizado em um processo de fermentação, com vistas a analisar a produção de hidrogênio. Foi utilizado um reator de bancada New-Brunswick com capacidade de 7,5 L. A composição do reator foi: 5 L de vinhoto e 50 g de biomassa em peso seco proveniente de um reator UASB. Os parâmetros aplicados foram: agitação de 70 rpm, temperatura de 37 °C e controle de pH. O volume de gás produzido foi quantificado através de método adaptado da lei de Boyle-Mariotte. Para determinação da composição do biogás gerado, bem como para identificar a presença de ácidos orgânicos nas amostras líquidas, foram realizadas análises por cromatografia gasosa. Ao final do experimento evidenciou-se que é possível a produção de hidrogênio e outros compostos ácidos através da digestão do vinhoto utilizando culturas mistas.

Palavras-chave: Vinhoto. Digestão Anaeróbia. Hidrogênio.

Área Temática: Energias e Energias Renováveis.

## Hydrogen production through anaerobic digestion of vinasse using mixed cultures

### Abstract

*The beneficiation process from sugar cane, the main component of ethanol, generates large amounts of potentially toxic waste, one of the vinasse, which has a high content of organic and mineral matter. The current allocation of vinasse is its use in fertigation of reeds, which can bring damage to soil and groundwater. An alternative to this is the treatment of this waste by anaerobic processes, which creates a by-product hydrogen. Hydrogen, in turn, it is a source of clean energy, with a high energy potential. In this work the vinasse was used in a fermentation process, in order to analyze the production of hydrogen. New Brunswick one bench reactor with capacity of 7.5 L was used. The composition of the reactor was: 5 L vinasse and 50 g of biomass dry weight from a UASB reactor. The applied parameters were: 70 rpm agitation, 37 °C and pH control. The volume of gas produced was quantified with a method adapted from Boyle's law. To determine the composition of the biogas generated, as well as to identify the presence of organic acids in liquid samples, analyzes were conducted by gas chromatography. At the end of the experiment it was shown that hydrogen production is possible and other acidic components through vinasse digestion using mixed cultures.*



*Keywords: Vinasse. Anaerobic Digestion. Hydrogen.*

*Thematic area: Energy and Renewable Energy.*

## 1 Introdução

O Brasil vem sofrendo um aumento na demanda energética. Segundo ANEEL (2010) apenas duas fontes energéticas, hidráulica e petróleo, têm sido extensivamente aproveitadas no País. Apesar da importância dessas fontes, o crescimento da demanda, escassez de oferta, restrições financeiras, e ambientais, indicam que a expansão do sistema e o suprimento futuro de energia elétrica exigirá maior aproveitamento de fontes alternativas, visto que segundo BEN (2015), em 2014 houve um aumento de consumo energético 2,4% em relação ao ano anterior. Uma alternativa para este cenário é a produção de hidrogênio. Uma vantagem desta produção é que a combustão do hidrogênio produz grande quantidade de energia e vapor d'água, podendo ser considerado uma fonte de energia limpa. Outra vantagem da produção de hidrogênio é o seu rendimento energético de 122 kJ/g, que é 2,75 vezes maior que o rendimento energético dos combustíveis derivados do petróleo. Apesar de o H<sub>2</sub> ser o elemento mais comum na Terra, ele não ocorre na forma elementar. A produção industrial de H<sub>2</sub> molecular é principalmente realizada a partir de fontes fósseis através de reforma a vapor do gás natural ou metano, do processo de eletrólise da água e como um subproduto de alguns processos industriais. A produção de H<sub>2</sub> a partir de combustíveis fósseis é acompanhada pela produção de gases de efeito estufa, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (Jong, 2009), ou seja, não há benefícios no âmbito ambiental. O Hidrogênio, também pode ser obtido através de resíduos orgânicos utilizando a digestão anaeróbia o que é atrativo ambientalmente, por se tratar de uma energia limpa e pode ser considerada uma tecnologia de baixo custo quando comparada aos métodos convencionais.

Um resíduo com significativo potencial poluidor e também significativo potencial de geração de energia é o vinhoto, que é um resíduo proveniente da destilação da cana-de-açúcar para produção de etanol. Segundo a campanha nacional de abastecimento (BRASIL, 2015) a produção de etanol na safra 2014/2015 foi de 28,66 bilhões de litros. Considerando que são gerados aproximadamente 13 L de vinhoto para cada litro de etanol, somente nesta safra houve uma produção de aproximadamente 372,58 bilhões de litros desse efluente. Segundo Salomon e Lora (2009), o vinhoto tem uma DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) que varia de 30 a 40 g L<sup>-1</sup>, o que o caracteriza como um efluente com alta carga orgânica. O seu pH varia entre 4 e 5, por consequência dos ácidos orgânicos presentes.

Considerando o grande volume de vinhoto produzido no País, atualmente o destino dado a este efluente é a fertirrigação. Segundo Pereira et al. (2009), a fertirrigação pode trazer danos ambientais ao solo, causando a salinização com o tempo de uso, assim como também pode trazer danos às águas superficiais e subterrâneas, pois alguns elementos do vinhoto caracterizam-se como contaminantes, como o fosfato e nitrato, podendo levar à eutrofização dos corpos d'água.

Assim, o presente trabalho tem por objetivo analisar em bancada a produção de hidrogênio e ácidos orgânicos resultantes de processos de tratamento de vinhoto por digestão anaeróbia. Espera-se com isso, contribuir com estudos já em desenvolvimento nesta área, que favoreçam o encaminhamento de soluções para este efluente potencialmente poluidor e, ao mesmo tempo, contribua com a geração de energia limpa.



## 2 Metodologia

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM), na Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, Rio Grande do Sul. A metodologia utilizada compreende a avaliação do potencial de produção de hidrogênio do resíduo orgânico vinho através da digestão anaeróbia utilizando culturas mistas. Neste sentido para este experimento primeiramente a biomassa de uma indústria de óleos vegetais, proveniente de um reator UASB (*Upflow anaerobic sludge blanket*), foi submetida a um tratamento térmico para que os microrganismos hidrogenotróficos fossem inativados. Para tal tratamento, a biomassa foi submetida a um banho, com o equipamento da marca De Leo - TLK 48, em uma temperatura de 60°C, até apresentar uma aparência seca. Em seguida a biomassa seca foi transferida para uma estufa de secagem e esterilização da marca Tecinal-TE- 393/1, a qual foi mantida a uma temperatura de 105°C durante 30 minutos. Neste experimento foi utilizado um reator de bancada *New BrunswickBioFlo/CelliGen 115 fermentor*, com um volume de 7,5 L, sendo composto de 5 L de vinho e 50 g de biomassa em peso seco. Foram controlados os parâmetros de pH, mantido em 5,5, agitação em 70 rpm e a temperatura regulada em 37 °C. Para identificar a composição do biogás gerado, foram realizadas análises por cromatografia gasosa, com o uso do equipamento Dani Master GC dotado de detector de condutividade térmica (TCD) e coluna capilar Carboxen TM 1006 PLOT. Para estas análises, utilizaram-se amostras de 0,25 µL.

A composição da produção de ácidos orgânicos também foi realizada por cromatografia gasosa, por amostra líquida no equipamento de cromatografia Shimadzu GC 2010 plus, com coluna FID DANI DN-FFAP 11448, dotado de detector de ionização de chama (FID). A medição do volume de hidrogênio se deu através do método adaptado da lei de Boyle-Mariotte. O biogás gerado entrava pela parte inferior de um reservatório estanque em todas as suas faces contendo água acidificada em pH 4, acumulando-se na parte superior do mesmo, denominada *head space*.

A água com pH baixo tem por objetivo impedir que o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se solubilizasse. Este reservatório possuía uma tubulação de saída, a qual, desaguava em uma proveta, logo, quando gás era gerado no reator o mesmo era deslocado para o *headspace* do reservatório, e por diferença de pressão, o líquido era deslocado para esta proveta, sendo possível quantificar a produção de biogás.

Para o ensaio de AHE (Atividade Hidrogênica Específica), foi realizado o cálculo através da adaptação de método apresentado por Beal e Monteggia (2009) para o cálculo da AME (Atividade Metanogênica Específica).

## 3 Resultados e Discussões

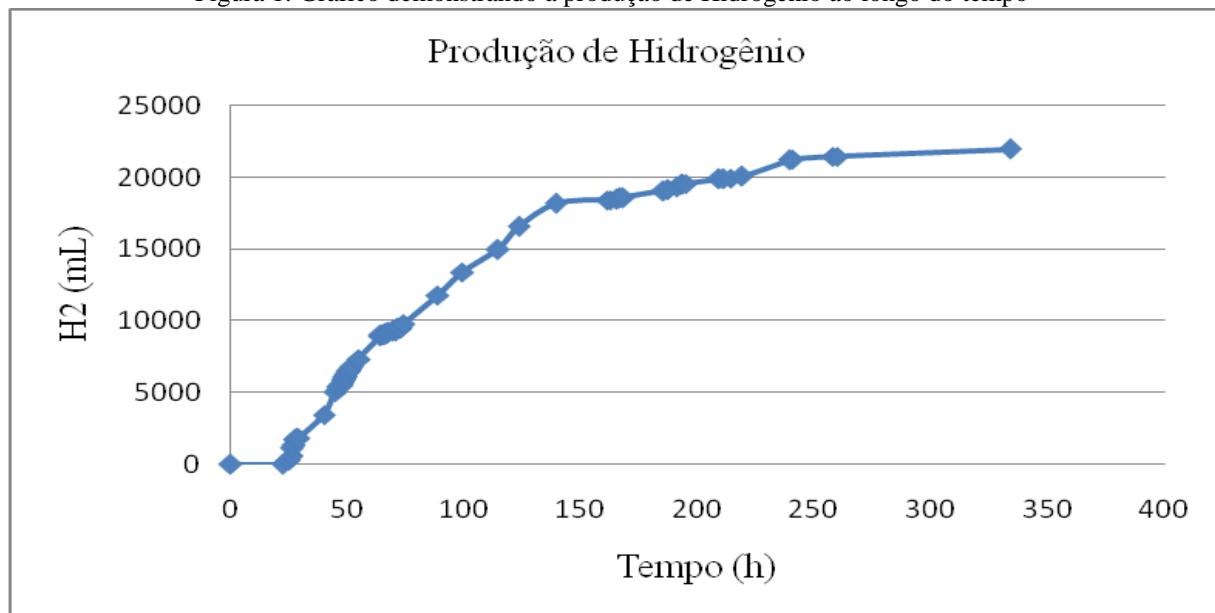
No gráfico apresentado na Figura 1, é possível notar que o experimento durou 333,85 h e foi obtido uma produção total de hidrogênio de 21.956,00 mL, apresentando uma fase lag de 25,20 h. A AHE máxima resultou em 30,39 mmolH<sub>2</sub>/gDQO.



## 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

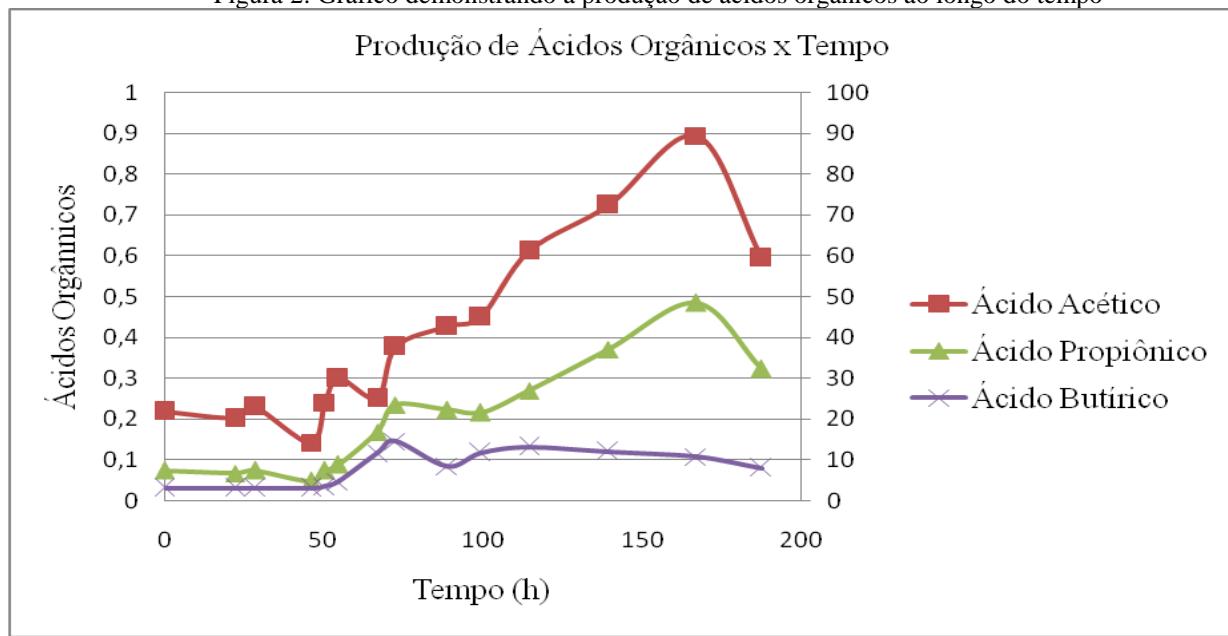
Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Figura 1: Gráfico demonstrando a produção de Hidrogênio ao longo do tempo



No gráfico apresentado na Figura 2, é apresentado o comportamento da produção de ácidos orgânicos, podendo notar-se que em um tempo de aproximadamente 187,42 horas, a produção de ácido acético foi de 101,43 mg/L, já o ácido propiônico teve uma produção de 52,38 mg/L e o ácido butírico obteve uma produção de 11,40 mg/L.

Figura 2: Gráfico demonstrando a produção de ácidos orgânicos ao longo do tempo

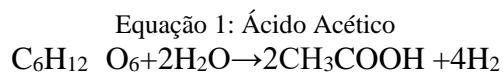


Neste sentido é possível observar que a rota de formação do hidrogênio favoreceu a formação do ácido acético. Esta rota, é favorável à produção de H<sub>2</sub>, uma vez que, no metabolismo de degradação da matéria orgânica, para cada mol de glicose utilizado pelos microorganismos, são gerados 4 mol de hidrogênio, em via de formação de ácido acético, como é possível observar na equação 1:

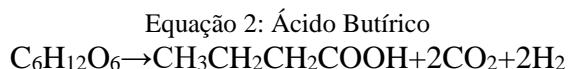


## 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016



A produção de Hidrogênio via ácido butírico, este também é benéfica, uma vez que para cada mol de glicose são gerados 2 mol de hidrogênio, como é possível observar na equação 2:

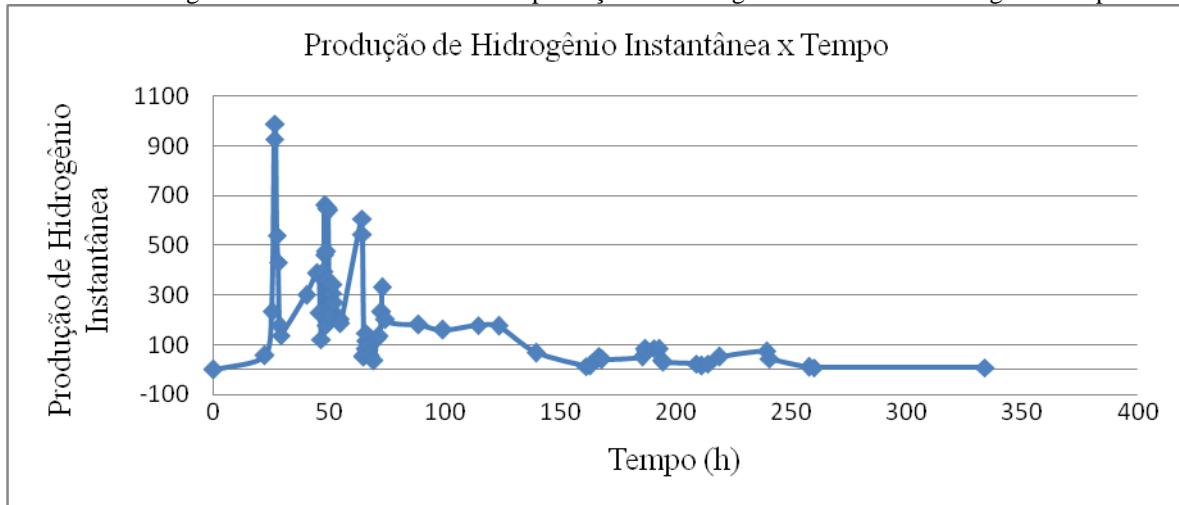


Quando ocorre produção de ácido propiônico, verifica-se que este desfavorece a produção de hidrogênio, uma vez que o mesmo consome 1 mol de hidrogênio por mol produzido, como é possível observar na equação 3:



Na Figura3, é possível observar a produção de hidrogênio instantânea em função do tempo.

Figura 3: Gráfico demonstrando a produção de Hidrogênio instantânea ao longo do tempo



No gráfico da Figura 3, é possível observar que houve um aumento da produção de hidrogênio instantânea no tempo 26 horas, comparando com o gráfico da Figura 2 é possível notar que nesta mesma faixa de valor a produção acumulada de ácidos orgânicos era baixa, indicando que houve um aumento na produção de hidrogênio, pois os ácidos orgânicos estavam sendo convertidos em hidrogênio.

## 4 Conclusões

Com o foco sobre os objetivos traçados, é possível concluir que a produção de hidrogênio através da digestão anaeróbia utilizando culturas microbianas mistas é viável. Em relação à taxa média de produção obtida neste experimento, quando comparada a Lazaro et al. (2014), onde o rendimento de hidrogênio foi de 2,23 mmol<sub>H2</sub>/gdqo, é possível observar que devido às metodologias aplicadas, o volume de reator, os parâmetros de controle, o presente trabalho obteve um melhor resultado em relação à taxa média de produção de hidrogênio. Além disso, com relação às produções de ácidos orgânicos derivados, é possível constar que a produção de ácido acético foi favorecida e a mesma é favorável em relação à produção de



## 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

hidrogênio. Sendo assim, estes resultados iniciais podem ser considerados como promissores no sentido de contribuir com a geração de hidrogênio e ácidos orgânicos que podem ser úteis para outras cadeias produtivas.

### Referências

- BEAL, L.L.;MONTEGGIA, L.O. **Tratamento anaeróbio de efluente de curtume de acabamento.** Engenharia Sanitária e Ambiental, Brasil, v.8, p.95-100, 2003.
- BRASIL. ANEEL. 2010. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Disponível em: <[www.aneel.gov.br](http://www.aneel.gov.br)>. Acesso em: 21, Setembro de 2015.
- BRASIL. Campanha Nacional de Abastecimento (conab). 2015. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. Disponível em: <[www.conab.gov.br](http://www.conab.gov.br)>. Acesso em: 23, Setembro de 2015.
- BRASIL. Balanço Energético Nacional (BEN). Disponível em: <[www.ben.epe.gov.br](http://www.ben.epe.gov.br)>. Acesso em: 25 Setembro de 2015.
- JONG, W. *Sustainable hydrogen production by thermochemical biomass processing*. In: Gupta, R.B. (Ed.), **Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage**. Taylor & Francis Group, LLC, 2009.
- LAZARO, C.Z. Influência da concentração de substrato e da temperatura na produção de hidrogênio a partir de vinhaça de cana-de-açúcar. Tese de Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012, 162.
- PEREIRA, Marcelo Castro; ALQUINI, Fernanda; GÜNTHER, Wanda M.R. Fertirrigação com vinhaça, aspectos técnicos, ambientais e normativos. **XVIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, Novembro de 2009.
- SALOMON, Karina Ribeiro; LORA, Electo Eduardo Silva. “*Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil*”. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, Setembro de 2009, pg. 1101-1107.