

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE SACAROSE EM
REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO ORDENADO TENDO
ESPUMA DE POLIURETANO COMO MATERIAL SUPORTE**

Aluno: Leandro Augusto Gouvêa de Godoi

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Monografia apresentada ao curso de graduação
em Engenharia Ambiental da Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo (EESC/USP).

São Carlos, SP

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

G588p Godoi, Leandro Augusto Gouvêa de
Produção de hidrogênio a partir de sacarose em reator
anaeróbico de leito fixo ordenado tendo espuma de
poliuretano como material suporte / Leandro Augusto
Gouvêa de Godoi ; orientador Marcelo Zaiat. -- São
Carlos, 2010.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade
de São Paulo, 2010.

1. Hidrogênio - produção biológica. 2. Reatores
anaeróbicos. 3. Leito fixo ordenado. 4. Sacarose.
5. Espuma de poliuretano. I. Título.

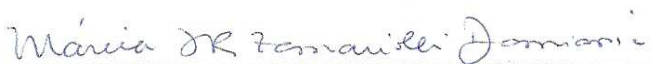
FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Leandro Augusto Gouvêa de Godoi

Monografia defendida e aprovada em: 26/10/2010 pela Comissão Julgadora:



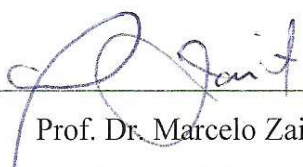
Prof. Dr. Marcelo Zaiat



Profa. Dra. Márcia H. R. Z. Damianovic



Enga. M.Sc. Mérida del Pilar Anzola Rojas



Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, José Carlos e Leila, por
todo amor, sabedoria e incansável apoio,
tão indispensáveis em minha vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, sempre em primeiro lugar, pelo dom da vida e pelas oportunidades concedidas.

Aos meus pais, José Carlos e Leila, e ao meu irmão, Matheus, minha amada família, por toda força, consolo e incentivo.

À minha namorada, Natália, pelo seu companheirismo e carinho que tantas alegrias me proporcionam.

Ao professor Marcelo Zaiat, pela sua valiosa e paciente orientação.

À Mérida del Pilar, por sua disposição em ajudar sempre, tão decisiva para a conclusão deste trabalho.

Ao Guilherme Peixoto, pela colaboração e auxílio nas fases iniciais deste projeto.

Ao pessoal do LPB que, direta ou indiretamente, me auxiliou nas fases experimentais.

Aos meus amigos, presenças marcantes na minha caminhada.

E a todos os que de alguma maneira contribuíram na realização deste trabalho.

RESUMO

Godoi, L.A.G. de. **Produção de hidrogênio a partir de sacarose em reator anaeróbio de leito fixo ordenado tendo espuma de poliuretano como material suporte**. 2010. 58 f. Monografia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

O interesse no uso de hidrogênio como carreador energético tem crescido devido às suas propriedades, sendo considerado um combustível limpo uma vez que sua combustão gera apenas energia e vapor de água. Entre os processos atualmente utilizados na produção do gás hidrogênio a partir de fontes não-fósseis, destaca-se o processo biológico, com possibilidade de uso de águas residuárias predominantemente orgânicas como fonte primária. O objetivo deste trabalho foi avaliar a produção biológica de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo ordenado e fluxo ascendente, alimentado com água residuária sintética, tendo sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) como fonte de carbono, e espuma de poliuretano por material suporte. A proposta de ordenamento do leito se deve à necessidade de evitar o acúmulo de biomassa no reator, o qual pode ser prejudicial para a produção de hidrogênio. O reator foi operado por 60 dias a 25°C e com um Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 2 horas. O valor médio de produtividade de H_2 foi de 1,21 mol- H_2 .mol-sac⁻¹. O biogás produzido foi composto de H_2 e CO_2 , com composição média de 48,70% e 51,3%, respectivamente. Os produtos intermediários produzidos durante a produção de H_2 foram principalmente ácidos acético e butírico, além do etanol. Os problemas apresentados em função do uso de espuma como material suporte consistiram na grande quantidade de biomassa e polímeros extracelulares produzida, a qual, quando desprendida do leito, ocasionou a obstrução das saídas de efluente do reator.

Palavras-chave: **produção biológica de hidrogênio, reator anaeróbio, leito fixo ordenado, sacarose, espuma de poliuretano.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1– Esquematização da digestão anaeróbia (Chernicharo, 1997).....	18
Figura 4.1 – Representação esquemática do sistema montado para a realização do estudo. ...	28
Figura 4.2 – Desenho esquemático do reator utilizado no estudo.	29
Figura 4.3 – Representação esquemática do ordenamento do leito.....	30
Figura 4.4 – Reator em operação.....	31
Figura 4.5 – Amostra de espumas utilizadas no leito.....	32
Figura 4.6 – Detalhe do leito ordenado de espumas.....	32
Figura 5.1 – Variação temporal da eficiência de conversão da sacarose.	37
Figura 5.2 – Produção temporal do biogás.....	38
Figura 5.3 – Porcentagens de H ₂ e CO ₂ no biogás.	39
Figura 5.4 – Rendimento de H ₂	40
Figura 5.5 – Variação de pH ao longo do tempo.....	41
Figura 5.6 – Produtos intermediários da fermentação.....	42
Figura 5.7 – Concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) no efluente do reator.	43
Figura 5.8 – Detalhe da biomassa e polímeros extracelulares acumulados no leito do reator.	44
Figura 5.9 – Pontos de coleta de amostras do reator.	45
Figura 5.10 - Perfil espacial de pH.....	45
Figura 5.11 – Perfil espacial do consumo de sacarose	46
Figura 5.12 - Perfil espacial de geração de produtos intermediários.	47
Figura 5.13 – Curva DTR.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Rendimentos máximos da sacarose na produção de hidrogênio em processos fermentativos (Maintinguer, 2009).....	20
Tabela 4.1 – Dimensões do reator utilizado no estudo.....	30
Tabela 4.2 – Composição do meio sintético utilizado (Del Nery, 1987).	33
Tabela 4.3 – Parâmetros e frequência de monitoramento*.	34
Tabela 5.1 – Valores máximos e médios na produção do biogás.....	38
Tabela 5.2 – Valores máximos e médios na composição do biogás.....	39
Tabela 5.3 – Valores máximos e médios de rendimento de H ₂	40
Tabela 5.4 – Produção de Ácidos e Álcoois na fermentação.	42
Tabela 5.5 - Dados obtidos das curvas DTR.	48

SUMÁRIO

RESUMO	III
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS.....	VII
SUMÁRIO.....	IX
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	14
2.1. OBJETIVO GERAL	14
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1. O HIDROGÊNIO	15
3.2. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	16
3.3. O PROCESSO FERMENTATIVO	17
3.4. FONTE DE CARBONO.....	20
3.5. NUTRIENTES	20
3.6. REATORES ANAERÓBIOS APLICADOS À PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	22
3.7. INFLUÊNCIA DO TDH NA PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE H ₂	23
3.8. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE H ₂	24
3.9. INFLUÊNCIA DO pH NA PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE H ₂	25
3.10. INFLUÊNCIA DO MATERIAL SUPORTE NA PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE H ₂	25
3.11. CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	28
4.1. DESCRIÇÃO DO REATOR	28
4.2. MATERIAL SUPORTE.....	31
4.3. SUBSTRATO SINTÉTICO.....	32
4.4. INOCULAÇÃO	34
4.5. ANÁLISES	34
4.6. ANÁLISES HIDRODINÂMICAS	35

4.7.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1.	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	37
5.2.	VALORES DE pH.....	40
5.3.	PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS	41
5.4.	ANÁLISE DE SÓLIDOS	43
5.5.	PERFIS ESPACIAIS DE MONITORAMENTO.....	44
5.6.	COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO DO REATOR	47
5.7.	INSTABILIDADE NA PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO	49
6.	CONCLUSÕES.....	51
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

1. INTRODUÇÃO

Diante dos desafios do aquecimento global, a busca por fontes limpas de energia tem ganhado importância. A relação direta entre o aumento da emissão de gases produzidos pela queima de combustíveis fósseis e o aquecimento global tem sido cada vez mais sustentada. A principal parcela dos gases do efeito estufa, cerca de 57%, é derivada dos processos de produção e uso deste tipo de energia. Apesar disto, os combustíveis fósseis ainda são responsáveis por cerca de 80% do suprimento da demanda energética mundial (Das e Veziroglu, 2001).

Diante de tal quadro, a diversificação da matriz energética dos países tem sido tratada como assunto prioritário e essencial para a minimização dos problemas ambientais decorrentes da emissão crescente de gás carbônico na atmosfera.

Apresentando calor de combustão cerca de 2,75 vezes maior que a energia obtida a partir de hidrocarbonetos (Van Ginkel *et al.*, 2001), ou seja, 122 kJ.g^{-1} , e gerando em sua queima apenas vapor de água, o hidrogênio pode ser considerado um combustível limpo desde que sua geração seja igualmente limpa.

Segundo Lay *et al.* (1999), existem quatro processos utilizados na produção do gás hidrogênio a partir de fontes primárias de energia não-fósseis. Entre estas quatro formas, que compreendem a eletrólise da água, processos termoquímicos e processos radiolíticos, tem-se também os processos biológicos.

A obtenção de hidrogênio por via biológica pode ocorrer por meio de processos fotossintéticos ou fermentativos, sendo a fermentação tecnicamente mais simples e a que apresenta como vantagens altas velocidades na produção do gás hidrogênio e baixos custos de

implementação (Peixoto, 2008). A geração biológica de hidrogênio via fermentação tem se destacado por constituir uma alternativa energética menos agressiva ao ambiente, uma vez que se utiliza de matérias-primas renováveis no seu processo, podendo ser realizada independentemente da disponibilidade de combustíveis fósseis que, na maioria das vezes em que são empregados, contribuem para o aumento da concentração de gases do efeito estufa decorrentes da sua combustão (Shida, 2008).

De fato, a biotecnologia anaeróbia é bem aceita e disseminada para o tratamento de águas residuárias no Brasil devido às condições climáticas tropicais (as quais são extremamente favoráveis para o processo), ao baixo custo de implantação e de operação, ao baixo consumo de energia, a baixa geração de lodo biológico e pela tolerância a elevadas cargas orgânicas (Chernicharo, 1997; Foresti *et al.*, 1999). Além de contribuir com o tratamento biológico de águas residuárias, os processos fermentativos podem gerar fontes de energia alternativa, como hidrogênio e metano, gerados a partir da digestão da matéria orgânica presente nos efluentes industriais e domésticos, os quais representam verdadeira matéria prima de baixo custo.

Para a produção biológica de hidrogênio leva-se em conta que os carboidratos são a fonte preferencial de carbono orgânico em via fermentativa (Hawkes *et al.*, 2002). Assim, neste trabalho utilizou-se a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) como fonte de carbono para os microrganismos.

Para a realização deste estudo adotou-se a espuma de poliuretano como material suporte a ser ordenado no leito pela facilidade de manuseio, bem como para testar sua eficiência na fixação de microrganismos e na geração de hidrogênio.

A configuração adotada para o reator foi a de leito fixo ordenado, ou seja, o material suporte, no caso espuma, é ordenado por meio de hastes de fixação de modo a minimizar a existência de interstícios no leito nos quais poderia ocorrer acúmulo de biomassa, causando o

aumento da perda de carga no interior do reator e a mudança do seu comportamento hidrodinâmico.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivo Geral*

O objetivo principal dessa pesquisa foi avaliar a produção biológica de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo ordenado e fluxo ascendente tendo sacarose como fonte de carbono e espuma de poliuretano como material suporte para aderência dos microrganismos.

2.2. *Objetivos Específicos*

Os objetivos específicos do projeto foram:

- Avaliar a estabilidade da produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo ordenado;
- Avaliar o uso de espuma de poliuretano como material suporte adotado na produção biológica de hidrogênio;
- Avaliar a produção de ácidos orgânicos voláteis;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. *O Hidrogênio*

O hidrogênio é o elemento presente em maior quantidade no universo, podendo ser encontrado em abundância na Terra, principalmente em combinação com outros elementos, como na água (Das e Veziroglu, 2001), já que no estado livre o hidrogênio só pode ser encontrado em quantias muito pequenas na atmosfera. É possível encontrar hidrogênio em todos os componentes da matéria viva e mineral. Além de todos os ácidos conterem hidrogênio, este também faz parte essencial dos hidrocarbonetos e de uma grande variedade de outras substâncias orgânicas.

Entre as aplicações que o hidrogênio tem recebido pode-se citar o seu uso como reagente nos processos de hidrogenação, para remoção química de oxigênio e evitar processos de corrosão e de oxidação (Das e Veziroglu, 2001).

Cerca de 50 milhões de toneladas de hidrogênio são comercializadas ao redor do mundo, com taxa de crescimento de quase 10% ao ano. Baseados nas estimativas do programa nacional de hidrogênio dos Estados Unidos, a contribuição de hidrogênio para o mercado total de energia poderá ser quase 10% no ano de 2025 (Argun *et al.*, 2008; Oztekin *et al.* 2008).

Atualmente o hidrogênio tem sido alvo de estudos científicos sobre seu potencial como carreador de energia (Van Ginkel *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2003; Lin e Lay, 2004a, 2004b, 2005; Leite *et al.*, 2008).

3.2. *Produção de Hidrogênio*

Os combustíveis fósseis podem ser utilizados em processos de produção de hidrogênio. Atualmente, estas técnicas respondem por mais de 96% da geração de hidrogênio no mundo (Vijayaraghavan e Soom, 2004). São elas: I) Reforma do vapor do gás natural; II) Craqueamento térmico do gás natural; III) Oxidação parcial da nafta; e IV) Gaseificação do carvão (Das e Veziroglu, 2001).

Segundo Lay *et al.* (1999), existem quatro processos utilizados na produção do gás hidrogênio a partir de fontes primárias de energia não-fósseis: I) Eletrólise da água; II) Processos termoquímicos; III) Processos radiolíticos; e IV) Processos biológicos, os quais tem sido aplicados com sucesso à geração de hidrogênio.

A produção biológica de hidrogênio pode ser dividida em: I) Biofotólise da água por algas e cianobactérias; II) Foto-decomposição de compostos orgânicos por bactérias fotossintéticas; III) Produção fermentativa de hidrogênio a partir de compostos orgânicos; e IV) Sistemas híbridos usando tanto bactérias fotossintéticas quanto fermentativas (Rojas, 2010).

A geração biológica de hidrogênio via fermentação tem se destacado por constituir uma alternativa energética menos agressiva ao ambiente, uma vez que se utiliza de matérias-primas renováveis no seu processo, podendo ser realizada independentemente da disponibilidade de combustíveis fósseis que, na maioria das vezes em que são empregados, contribuem para o aumento da concentração de gases do efeito estufa decorrentes da sua combustão (Shida, 2008).

Segundo Fernandes (2008), a fermentação se destaca também por consistir em um processo mais simples do ponto de vista técnico e por apresentar de forma vantajosa altas velocidades na produção de hidrogênio e baixos custos de implementação.

Na fermentação, o hidrogênio e os ácidos voláteis e álcoois são obtidos principalmente de carboidratos presentes em águas residuárias (Alzate, *et al.* 2007; Lin e Lay, 2004a; Fernandes, 2008;).

Segundo Asada e Miyake (1999), o hidrogênio pode ser produzido por microrganismos graças às enzimas hidrogenase e nitrogenase, quando ativas em suas rotas metabólicas.

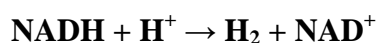
3.3. *O Processo Fermentativo*

Segundo Peixoto (2008), a produção biológica de hidrogênio via fermentação apresenta algumas vantagens com relação aos processos fotossintéticos, tais como:

- Bactérias fermentativas resultam em maior velocidade de produção de hidrogênio;
- O processo não requer luz;
- Não há necessidade de culturas puras de microrganismos;
- Bactérias fermentativas já se encontram condicionadas para produzir hidrogênio;
- Ocorrência de produção de ácidos, tais como butírico, propiônico e acético, que podem ser utilizados na indústria química e alimentícia (Leite *et al.*, 2008).

Em condições anaeróbias, a matéria-orgânica é oxidada e o excesso de elétrons é usado para produzir hidrogênio, processo este facilitado pela enzima hidrogenase.

Um segundo mecanismo para a produção de hidrogênio ocorre quando NADH é formado através da glicólise (conversão da glicose a piruvato). O NADH é oxidado conforme a seguinte reação:



(Equação 3.1)

Segundo Speece (1996), a digestão anaeróbia é um processo complexo, que envolve diversas fases intermediárias e diferentes classes de bactérias. Primeiramente, se o substrato contém componentes orgânicos mais complexos (polímeros) estes devem ser hidrolisados em compostos mais simples (monômeros). Os produtos gerados são metabolizados pelas bactérias fermentativas, sendo convertidos em ácidos voláteis, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia/amônio e sulfato de hidrogênio. Os ácidos voláteis com mais de dois carbonos são convertidos em acetato e gás hidrogênio pelas bactérias conhecidas como produtoras obrigatórias de hidrogênio. Finalmente o acetato e o gás hidrogênio podem ser convertidos em metano quando há presença de arqueias metanogênicas. O processo é apresentado na Figura 3.1.

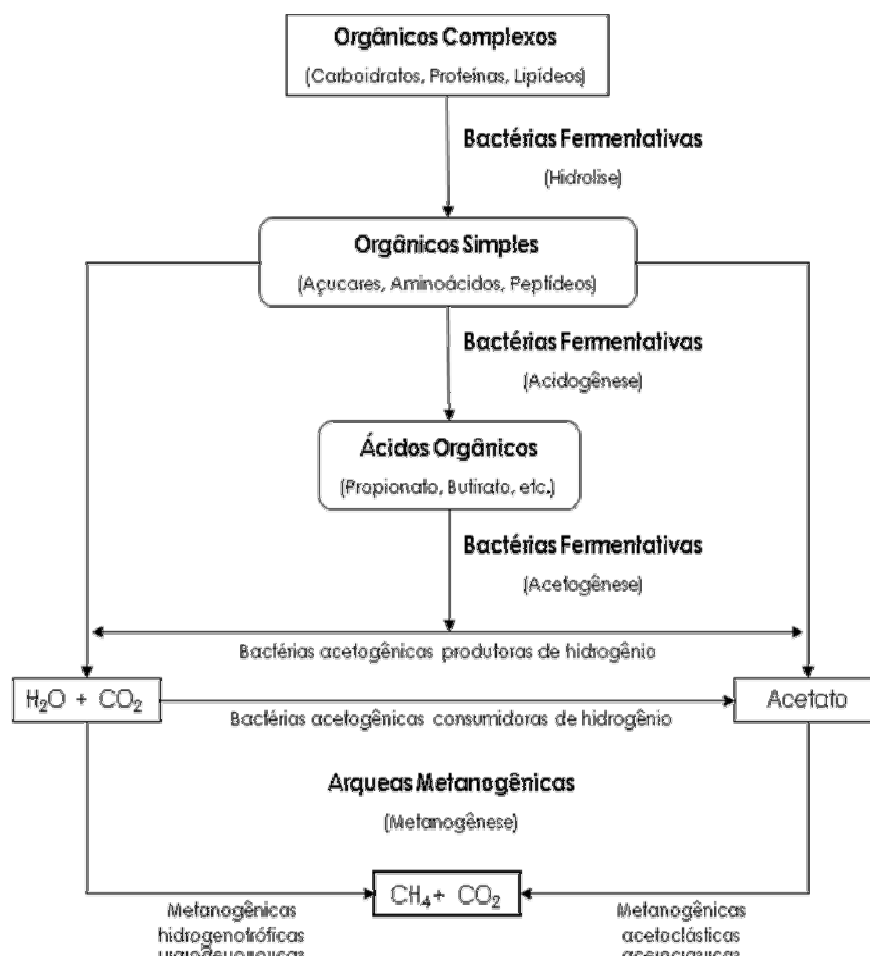


Figura 3.1– Esquematização da digestão anaeróbia (Chernicharo, 1997).

Uma vez que o processo de digestão anaeróbia pode ser dividido em duas grandes etapas, ou seja, em acidogênese e metanogênese, a obtenção de hidrogênio só é possível se o processo for interrompido na primeira etapa, já que o hidrogênio caracteriza-se como um intermediário do processo, sendo produzido na primeira etapa e consumido na segunda na geração de metano (Peixoto, 2008).

A etapa fermentativa da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos é o processo que produz hidrogênio. Por esta etapa os microrganismos acidogênicos decompõem a matéria orgânica em H₂, CO₂ e ácidos graxos voláteis de cadeia curta.

É adequado, portanto, impor ao sistema um desequilíbrio entre as populações produtoras de hidrogênio (responsáveis pela fase acidogênica) com relação às populações de arqueias metanogênicas (consumidoras do hidrogênio) (Leite *et al*, 2008).

Os trabalhos de Das e Veziroglu (2001) e também de Vijayaraghavan e Soom (2004) apontaram como sendo as principais bactérias produtoras de hidrogênio as seguintes: *Enterobacter aerogenes*, *Enterobacter cloacae*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium pasteurianum*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Magashaera elsdenii*, *Citrobacter intermedius* e *Escherichia coli*.

Conforme estudos comparativos realizados por Hawkes *et al.* (2002), o rendimento de hidrogênio a partir de espécies do gênero *Clostridium* é maior que aquele obtido por espécies aeróbias facultativas como *Enterobacter sp.*

A Tabela 3.1 apresenta os rendimentos máximos da produção de hidrogênio a partir da sacarose conforme as rotas metabólicas dos processos fermentativos (Maintinguer, 2009).

Tabela 3.1 – Rendimentos máximos da sacarose na produção de hidrogênio em processos fermentativos (Maintinguer, 2009).

Rota Metabólica	Rendimento
$C_{12}H_{22}O_{11} + 5 H_2O \rightarrow 4 CH_3COOH + 4 CO_2 + 8 H_2$	8 mol H_2 .mol sacarose ⁻¹
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2 CH_3CH_2CH_2COOH + 4 CO_2 + 4H_2$	4 mol H_2 .mol sacarose ⁻¹

3.4. Fonte de Carbono

Segundo Shida (2008), diversos substratos tem sido utilizados nas pesquisas aplicadas à produção biológica do hidrogênio. Entre as principais fontes de carbono testadas e que apresentaram promissores resultados tem-se: Sacarose (Chen *et al.*, 2005; Chang e Lin, 2004; Chen *et al.*, 2006; Rojas, 2010), glicose (Amorim, 2009; Fang e Liu, 2002), águas residuárias, principalmente de indústrias alimentícias e de refrigerantes (Van Ginkel e Logan, 2005; Hawkes *et al.*, 2008; Peixoto, 2008) e esgoto sanitário (Mohan *et al.*, 2008).

3.5. Nutrientes

A produção de hidrogênio por via fermentativa está diretamente ligada às condições ambientais e nutricionais as quais os microrganismos estão expostos (Oztekkin *et al.*, 2008). Desta forma, é necessário atentar para as necessidades nutricionais dos microrganismos. Estas, por sua vez, são definidas pela composição química das células dos últimos.

Uma célula microbiana contém, principalmente, além de hidrogênio e oxigênio, carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre. Estes seis elementos representam cerca de 95% do peso seco celular. Muitos elementos são encontrados em frações traços como: potássio, magnésio, cálcio, ferro, manganês, cobalto, cobre, molibdênio e zinco. Desta forma, os

nutrientes disponíveis para o desenvolvimento celular podem ser divididos em: os macronutrientes, que são requeridos em grandes quantidades, e os micronutrientes, necessários em quantidades extremamente pequenas (Brucha, 2007).

O nitrogênio pode ser encontrado na célula microbiana em associação com compostos orgânicos e de forma reduzida no grupo amino, na constituição de proteínas, aminoácidos e coenzimas. As fontes de nitrogênio para as células microbianas são os aminoácidos, amônia e nitrato (Madigan *et al.* 1996).

Alguns estudos reportados indicaram que tanto o nitrogênio quanto o ferro são os nutrientes mais importantes para a produção de hidrogênio. Baixas ou elevadas concentrações desses nutrientes causam pouco rendimento e pequenas velocidades de produção do gás pois podem agir como fatores limitantes, mudar as rotas metabólicas, reduzir a atividade biológica, causar efeitos inibitórios, variar as culturas microbianas dominantes e os produtos da fermentação (Oztekin *et al.*, 2008).

Fator limitante é considerado como a quantidade mínima necessária de uma determinada substância ou elemento para manter as funções vitais dos organismos. Pode também ser considerado fator limitante o excesso do mesmo material (Odum, 1983).

Muitos trabalhos tem utilizado como afluente dos reatores fermentativos substratos sintéticos que contêm sacarose como fonte de carbono orgânico e uma suplementação inorgânica como fonte de nutrientes (Rojas, 2010; Fernandes, 2008; Chen *et al.*, 2006;).

De acordo com Rojas (2010), diversas pesquisas testaram diferentes relações C/N buscando melhorias na produção de hidrogênio. Esta influência é geralmente avaliada sobre o conteúdo de gás hidrogênio no biogás produzido, a produtividade de hidrogênio (quantidade de produto por quantidade de substrato) e a velocidade de produção do hidrogênio no reator.

Peixoto (2008) testou a produção de hidrogênio em um reator de leito fixo de fluxo ascendente utilizando efluente de indústria de refrigerantes e comparou os resultados do

experimento quando o reator foi operado com e sem adição de meio com nutrientes alcançando uma relação $C/N = 100$. O maior rendimento foi obtido no reator sem adição de nutrientes, o qual atingiu $4,2 \text{ mol-H}_2\text{.mol}^{-1}$ de substrato contra $2,5 \text{ molH}_2\text{.mol}^{-1}$ de substrato obtido no reator que recebeu suplementação nutricional. O autor concluiu que a adição de macro e micro nutrientes pode propiciar a existência de microrganismos não produtores de hidrogênio, tais como as leveduras.

Deve-se observar, portanto, que não é só importante a presença ou ausência de nutrientes, mas a proporção na qual estão disponíveis. De acordo com Lin e Lay (2004), a razão entre carbono e nitrogênio pode influir significativamente no conteúdo de hidrogênio no biogás e na velocidade de formação do gás hidrogênio.

Baseando-se nos resultados do trabalho de Rojas (2010), em semelhantes condições, a melhor relação carbono/nitrogênio (C/N) é próxima a 140 gC/gN, a qual apresentou melhor desempenho na produção de hidrogênio a partir de sacarose em reator anaeróbio de leito fixo tendo polietileno de baixa densidade como material suporte.

3.6. *Reatores Anaeróbios Aplicados à Produção de Hidrogênio*

Conforme os estudos comparativos realizados por Wu *et al.* (2002), a produção de hidrogênio foi maior em reatores com células aderidas a um suporte de gel de alginato com carvão ativado em comparação a reator de células suspensas, o qual apresentou os piores resultados. De acordo com os mesmos autores, a produção biológica de hidrogênio em sistemas com células suspensas é geralmente inadequada para reatores contínuos, já que resulta em problemas com o reciclo da biomassa, dificultando a obtenção de concentração celular suficiente para alta produção de hidrogênio. Devido a esse fator, o reator de leito fixo,

por apresentar suporte para aderência dos microrganismos, apresenta melhores resultados em operações contínuas com baixos tempos de detenção hidráulica (TDH) (Zaiat *et al.*, 1997).

Lee *et al.* (2003), utilizando reatores anaeróbios de leito empacotado aplicados à produção anaeróbia de hidrogênio a partir de sacarose, tendo carvão ativado por material suporte, avaliaram a produção de hidrogênio mediante o efeito da porosidade e do tempo de detenção hidráulica (TDH) em 3 colunas preenchidas com carvão ativado com porosidades diferentes: 70, 80 e 90%. Os melhores resultados obtidos quanto à fração de hidrogênio no biogás, velocidade de produção de hidrogênio, eficiência de utilização de substrato e rendimento, foram obtidos para o leito constituído com porosidade de 90% e TDH de 0,5 h.

A partir destes dados pode-se notar que a produção de hidrogênio é favorecida tanto pela eficiência de imobilização da biomassa em leitos fixos quanto pela manutenção de uma elevada porosidade no leito.

3.7. *Influência do TDH na Produção Biológica de H₂*

Diversos estudos foram realizados acerca da influência do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) sobre a produção de hidrogênio e ácidos orgânicos em diversos reatores de crescimento suspenso (Liu e Fang, 2002; Van Ginkel e Logan, 2005; Gavala *et al.*, 2006; Zhang *et al.* 2006) e em reatores de crescimento imobilizado em leito fixo (Chang *et al.*, 2002). Estes estudos demonstraram que a produção de hidrogênio e ácidos orgânicos sofre grande influência do TDH.

Chang *et al.* (2002), Lee *et al.* (2003) e Chen *et al.* (2004) apresentaram como um dos métodos de inibição dos processos metanogênicos em reatores anaeróbios, a operação destes em baixos tempos de detenção hidráulica (TDH), o que facilita o arraste das arqueias

metanogênicas para fora dos sistemas. O carregamento desses microrganismos para fora dos reatores acontece por causa de sua baixa velocidade específica máxima de crescimento ($\mu_{\text{máx}}$, da ordem de $0,0167 \text{ h}^{-1}$), que é menor que a das bactérias acidogênicas (cerca de $0,083 \text{ h}^{-1}$). Dessa forma, os microrganismos metanogênicos acabam sendo eliminados do sistema (Chen *et al.*, 2001).

Com a diminuição gradual do TDH de 20 para 2,5 dias e posteriormente a 6 h em um reator aplicado à produção de hidrogênio a partir de sacarose e com provável presença de microrganismos consumidores de hidrogênio no sistema, Chen e Lin (2004) conseguiram selecionar uma cultura dominada por *C. pasteurianum*, a qual é uma espécie produtora de hidrogênio.

3.8. *Influência da Temperatura na Produção Biológica de H_2*

Segundo os estudos de Maharaj e Elefsniotis (2001), temperaturas menores que 25°C prejudicam o processo acidogênico de geração de hidrogênio bem como a produção de ácidos orgânicos. Zhang e Shen (2005) também observaram que a melhor faixa de temperaturas para a produção de hidrogênio é a de 25 a 40°C .

Processos termofílicos podem ser propostos para reatores contínuos aplicados à produção de hidrogênio, muito embora os gastos com o aquecimento do sistema possam tornar o processo inviável (Hawkes, *et al.*, 2002).

3.9. *Influência do pH na Produção Biológica de H₂*

O pH é um parâmetro operacional muito importante nos processos de produção de hidrogênio, uma vez que influencia diretamente a velocidade de produção de hidrogênio e a ação de microrganismos hidrogenotróficos (consumidores de hidrogênio) (Fang e Liu, 2002). Os autores operaram um reator anaeróbio em batelada alimentado à base de glicose. Durante o processo, não foi constatado o consumo de hidrogênio por arqueias metanogênicas para valores de pH menores que 5,5 e, portanto, este valor de pH inviabilizou a produção de metano no sistema.

Segundo Lay *et al.* (1999), valores mais baixos de pH também são desfavoráveis para a produção de hidrogênio. Conforme o autor, um valor de pH abaixo de 4,7 inibe a atividade de enzimas como a hidrogenase, essenciais para o processo.

Trabalhos realizados por Fernandes (2008) e Peixoto (2008) no Laboratório de Processos Biológicos da USP constataram que o pH diminui logo na entrada do reator. Desta forma, deve-se cuidar para que o valor de pH afluente na alimentação do sistema seja tal que na entrada do reator este caia para próximo de 5,5, o qual se encontra em uma faixa mais apropriada para a produção de hidrogênio.

3.10. *Influência do Material Suporte na Produção Biológica de H₂*

Entre os materiais suporte comumente utilizados em reatores anaeróbios tem-se areia, antracito, carvão ativado (Mendonça *et al.*, 2004), argila expandida (cinasita) (Amorim, 2009; Leite, 2005), poliestireno (Amorim, 2007; Omena e Silva, 2007) e espuma de poliuretano (Nocko e Foresti, 2007).

Entre os principais problemas no uso de espuma de poliuretano como material suporte em reatores anaeróbios tem-se a facilidade de entupimento do leito, em função da geração de polímeros pelos microrganismos. Este entupimento ocasiona um aumento considerável na perda de carga do reator, prejudicando a eficiência do mesmo (Oliveira, 2007).

Ortega *et al.* (2001) realizaram um estudo para avaliar quais microrganismos aderiam preferencialmente sobre vários tipos de material suporte. Os autores verificaram que a quantidade de biomassa imobilizada foi maior em materiais mais porosos e com maior tamanho de poros. Concluíram também que a argila expandida foi o suporte menos eficaz na retenção celular da maioria dos organismos envolvidos na degradação de esgoto, havendo predominância de bactérias filamentosas no material, as quais prejudicaram o processo.

De acordo com Fernandes *et al.* (2006), os quais realizaram um estudo comparativo de diferentes materiais suportes em reator anaeróbio de leito fixo para produção de hidrogênio, o carvão vegetal e o polietileno de baixa densidade foram os materiais que apresentaram melhor desempenho, uma vez que não promoveram a adesão de microrganismos metanogênicos, apresentando inclusive melhor estabilidade quando comparados ao reator de argila expandida.

Uma importante questão relacionada à do material suporte é a baixa solubilidade do hidrogênio. Alguns autores mostraram poder melhorar a eficiência do processo de produção do hidrogênio com o aumento da porosidade do leito, promovendo desta forma a presença tanto de biomassa aderida quanto suspensa (Guwy *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 2003).

3.11. *Considerações Finais*

O interesse pela produção biológica de hidrogênio a partir de matérias-primas renováveis gera a necessidade de aprimoramentos tecnológicos que tornem viáveis e eficazes

estes processos. Para isto, devem-se investigar novas configurações de reatores, bem como o uso de diferentes materiais suportes, os quais levem à melhor relação *custo x benefício* e que permitam a expansão desta possibilidade energética. É preciso, ainda, determinar os problemas de instabilidade na produção biológica do hidrogênio, de modo a serem propostas técnicas preventivas que garantam a produtividade do gás ao longo de todo o processo de maneira estável e atrativa dos pontos de vista comercial e ambiental.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Descrição do Reator

A Figura 4.1 representa esquematicamente o sistema montado para a realização do presente trabalho.

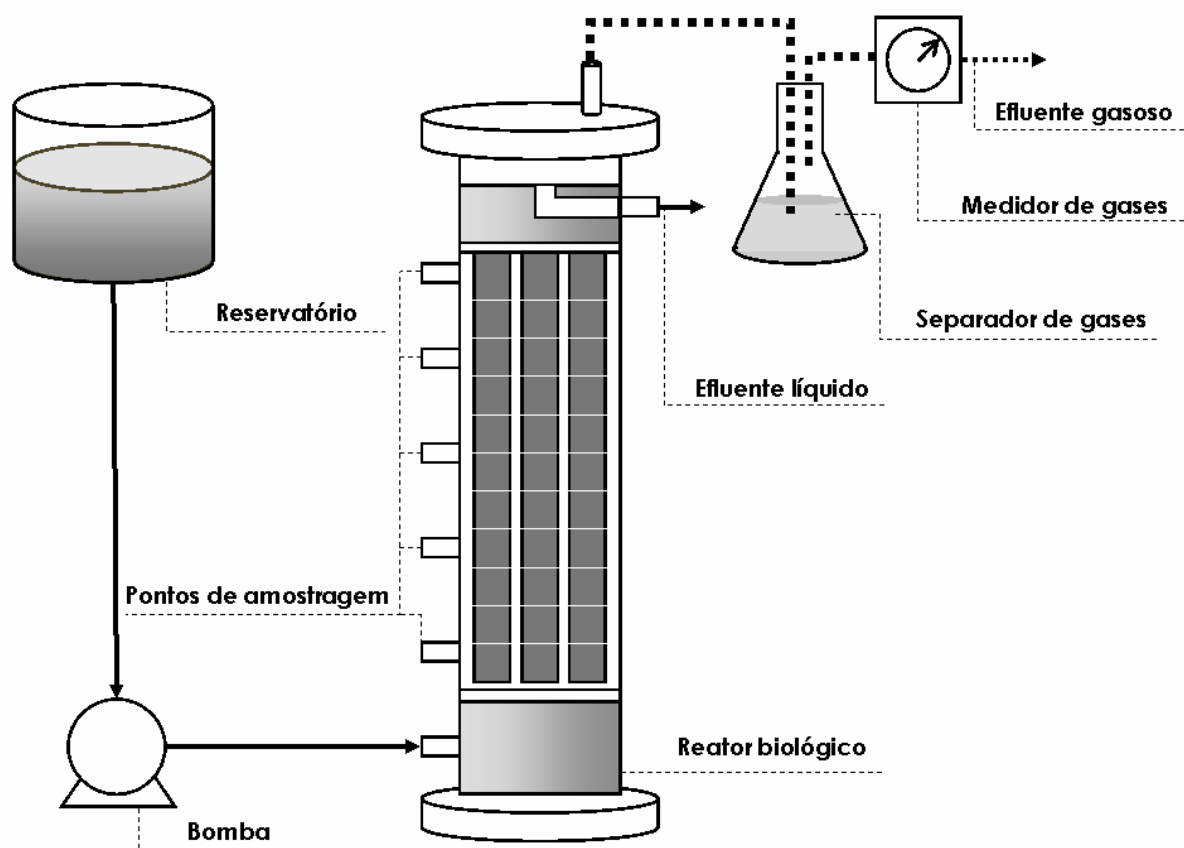


Figura 4.1 – Representação esquemática do sistema montado para a realização do estudo.

Utilizou-se um reator anaeróbio de leito fixo ordenado construído utilizando tubos de acrílico (Figura 4.1). Para o ordenamento do leito foram utilizadas hastes de fixação para os materiais suporte. O uso dessa configuração visou avaliar o efeito do ordenamento do material suporte na produção de hidrogênio, minimizando a existência de interstícios no leito. O ordenamento do leito do reator possibilita também tanto o crescimento microbiano aderido à espuma (formação de biofilme), quanto o crescimento de células suspensas.

O reator foi composto por três compartimentos: entrada do afluente, saída de efluente e leito. O leito apresentava 5 pontos de amostragens igualmente espaçados para obtenção de dados em função do comprimento. A parte superior do leito foi vedada para evitar possíveis vazamentos de gases e apresentava tubo em “L” com a extremidade apontando para o sentido oposto do fluxo gasoso e líquido.

O Volume total do reator foi de 3,17 L. E o volume efetivo (preenchido com material suporte) foi de 2,32 L.

A Figura 4.2 apresenta um desenho esquemático do reator utilizado no estudo.

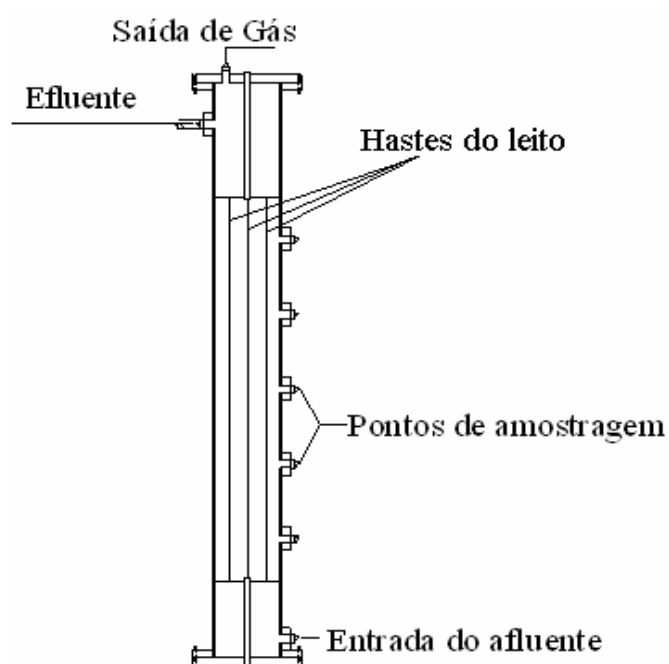


Figura 4.2 – Desenho esquemático do reator utilizado no estudo.

A Figura 4.3 representa esquematicamente o ordenamento do leito.

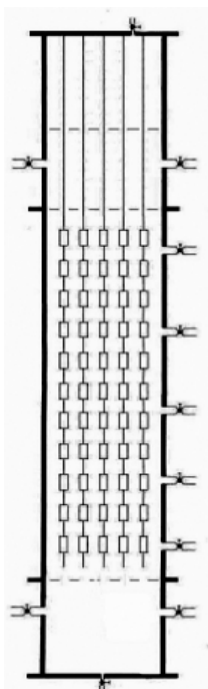


Figura 4.3 – Representação esquemática do ordenamento do leito.

Na Tabela 4.1 estão listadas as dimensões estruturais do reator.

Tabela 4.1 – Dimensões do reator utilizado no estudo.

Aspecto	Dimensão
Diâmetro interno	8 cm
Altura total	74 cm
Altura útil	70 cm
Zona de entrada	8 cm
Zona do leito	50 cm
Zona de saída	14 cm
Porosidade do leito	73 %
Headspace	4 cm
Distância entre pontos de coleta	10 cm

Na Figura 4.4 o reator pode ser observado em operação.



Figura 4.4 – Reator em operação.

4.2. *Material Suporte*

Para a realização deste estudo adotou-se a espuma como material suporte a ser ordenado no leito pela facilidade de manuseio, bem como para testar sua eficiência na fixação de microrganismos e na geração de hidrogênio.

O reator foi preenchido com 100 cilindros de espuma de diâmetro igual a 2 cm e altura igual a 2,5 cm. O material suporte foi ordenado no leito utilizando-se de 5 hastes metálicas contendo cada uma delas 20 espumas.

Na Figura 4.5 tem-se uma amostra das espumas utilizadas no preenchimento do leito.



Figura 4.5 – Amostra de espumas utilizadas no leito.

Na Figura 4.6 é apresentado um detalhe do leito do reator já preenchido de forma ordenada.



Figura 4.6 – Detalhe do leito ordenado de espumas.

4.3. *Substrato Sintético*

O reator foi alimentado com afluente preparado à base de sacarose. O carbono foi disponibilizado pela própria sacarose, enquanto que o nitrogênio necessário foi

disponibilizado pela uréia, que foi dosada de modo a mantermos uma relação C/N = 140. O fósforo foi mantido em excesso com fosfato para não limitar o processo fermentativo. Manteve-se a relação DQO:P menor que 1000:2.

A DQO do substrato sintético é igual a 2000 mg.L⁻¹. Além disso, bicarbonato de sódio (500 mg.L⁻¹) e ácido clorídrico (0,45 mL de ácido.L⁻¹ – 10 mol.L⁻¹) foram adicionados segundo as quantidades determinadas para manter o pH do afluente próximo de 6,5, visto que trabalhos feitos no LPB (Fernandes, 2008; Peixoto, 2008) indicam que este diminui para 5,5 logo na entrada de afluente do reator, sendo essa a faixa mais apropriada para a produção de hidrogênio.

Na Tabela 4.2 temos a relação dos componentes e suas concentrações no meio de alimentação.

Tabela 4.2 – Composição do meio sintético utilizado (Del Nery, 1987).

Composto	Concentração (mg.L¹)
Sacarose	1781,24
Uréia	11,5
Sulfato de níquel	0,50
Sulfato ferroso	2,50
Cloreto férrico	0,25
Cloreto de cálcio	2,06
Cloreto de cobalto	0,040
Óxido de selênio	0,036
Fosfato de potássio monobásico	5,36
Fosfato de potássio dibásico	1,30
Fosfato de sódio dibásico	2,7

4.4. Inoculação

A inoculação foi realizada de forma natural sem a adição de inóculo. O meio foi preparado em água de abastecimento e permaneceu em repouso por três dias em recipiente aberto antes do início da operação dos reatores, a fim de favorecer fermentação natural, obtida por meio do contato de microrganismos presentes na atmosfera com o substrato e provenientes da água de abastecimento utilizada na diluição.

A imobilização da biomassa ocorreu por contato do afluente com o meio suporte, sendo recirculado durante uma semana conforme o proposto por Leite *et al.* (2008).

4.5. Análises

Foram coletadas amostras simples do afluente e do efluente líquido para as análises de monitoramento descritas na Tabela 4.3. Igualmente se coletaram amostras gasosas para determinar a porcentagem de gás hidrogênio na composição do biogás produzido pelo reator.

Tabela 4.3 – Parâmetros e frequência de monitoramento*.

Parâmetro	Método	Frequência (vezes/semana)
Produção de hidrogênio	Vazão Volumétrica	4
Composição do Biogás	Cromatografia gasosa	4
Carboidratos (Sacarose)	Dubois <i>et al.</i> 1956	4
Ácidos voláteis	Cromatografia gasosa	4
Álcoois	Cromatografia gasosa	4
pH	Potenciométrico	4
ST e STV	Gravimétrico	2
DQO filtrada (mg.L ⁻¹)	Espectrofotométrico	1

*APHA (1998).

A quantificação do volume de biogás produzido foi realizada por meio de medidor on-line de gás milligasCounter, Ritter. Cada procedimento de medição da vazão volumétrica de hidrogênio consistiu em anotar o volume do biogás quantificado pelo medidor durante um tempo definido e multiplicado pela porcentagem molar de H₂ no biogás gerado.

4.6. *Análises Hidrodinâmicas*

O TDH utilizado foi de duas horas. Utilizou-se cloreto de sódio como traçador, o qual foi aplicado nos reatores na forma de estímulo degrau segundo a metodologia Levenspiel (2000). A montagem do experimento foi feita conforme Peixoto (2008) e consistiu em instalar na saída do efluente um vertedor com uma sonda para detecção de condutividade, acoplada a um coletor de dados da Texas Instrument®, que por sua vez foi acoplado a uma calculadora Texas TI-89®. Os sinais foram interpretados pela calculadora durante três vezes o TDH teórico (6 h).

Por meio da calculadora foram obtidos os dados experimentais da curva C (Concentração x Tempo). Com o auxílio do software Microcal Origin 8.0® foram calculadas as curvas F (Equação 4.1) e curvas E (Equação 4.2) para cada fase em ambos os reatores e foi determinado o TDH médio de acordo com a Equação 4.3 (Levenspiel, 2000).

$$F = \frac{C}{C_{max}} \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$E = \frac{dF}{dt} \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$\bar{\theta}h = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot C(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} C(t) \cdot dt} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Nas quais, $\bar{\theta}h$ é o TDH médio, C a concentração do traçador e t o tempo.

A variância (σ^2) das curvas, que indica a dispersão da distribuição, foi calculada com a Equação 4.4 (Levenspiel 2000):

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (t - \bar{\theta}h)^2 \cdot C(t) \cdot dt}{\int_0^\infty C(t) \cdot dt} \quad (\text{Equação 4.4})$$

A partir do cálculo da variância adimensional (Equação 4.5), utilizou-se o modelo de tanques de mistura completa em série e se calculou o número de reatores (N) a partir da Equação 4.6 (Levenspiel, 2000):

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{\theta}h^2} \quad (\text{Equação 4.5})$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{1}{N} \quad (\text{Equação 4.6})$$

4.7. *Procedimento Experimental*

O reator foi operado com leito fixo de espuma ordenada com fluxo ascendente e porosidade do leito de 73%. O tempo de detenção hidráulica (TDH) empregado foi de 2,0 h conforme estudos realizados no LPB (Fernandes, 2008; Peixoto, 2008) e a temperatura foi mantida próxima dos 25°C. A vazão imposta ao sistema para obter o TDH requerido foi de 19 mL.min⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Produção de Hidrogênio

Para realizar a análise dos dados da produção de hidrogênio procedeu-se à divisão do tempo de operação em duas etapas em relação ao consumo da sacarose, uma vez que não pôde ser definida com clareza uma etapa de estabilização na produção do biogás. Na Figura 5.1 apresentam-se as duas etapas da operação: Etapa transiente, até o 24º dia de operação, e etapa de estabilização, do 25º de operação até o final. A média de conversão de sacarose para o tempo total da operação foi de $(78,7 \pm 15,5)\%$. Já durante a etapa de estabilização, a média de conversão obtida foi de $(89,2 \pm 5,6)\%$. Resultado este similar ao que foi apresentado por Fernandes (2008).

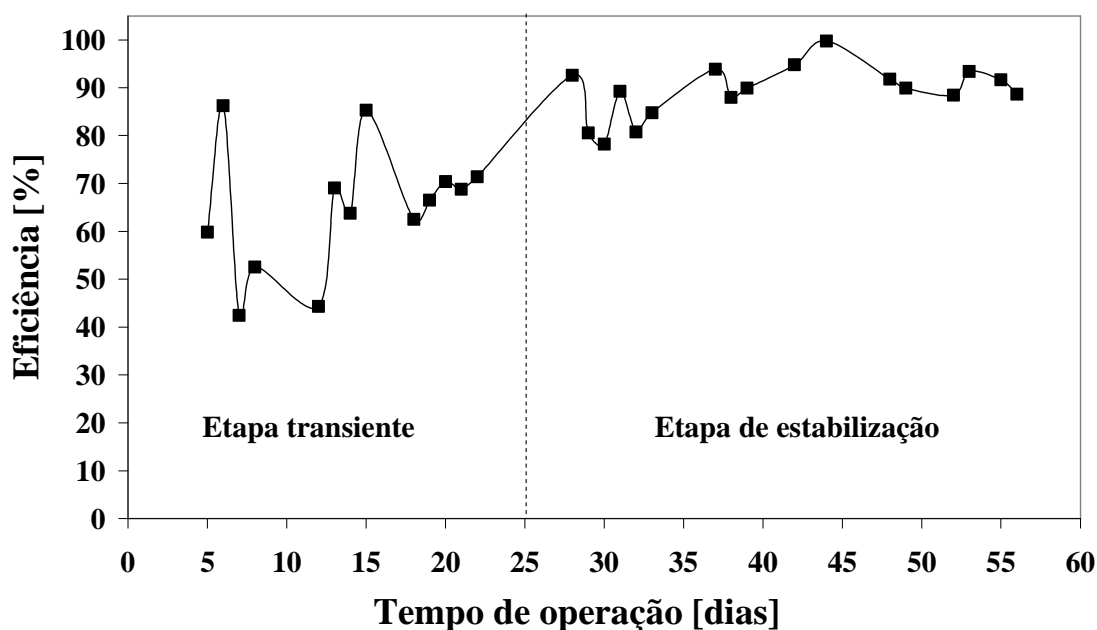


Figura 5.1 – Variação temporal da eficiência de conversão da sacarose.

Na Figura 5.2 apresenta-se a produção temporal do biogás e na Tabela 5.1 os valores máximos e médios da produção. Observa-se que o valor máximo de produção do biogás foi alcançado durante a etapa transiente.

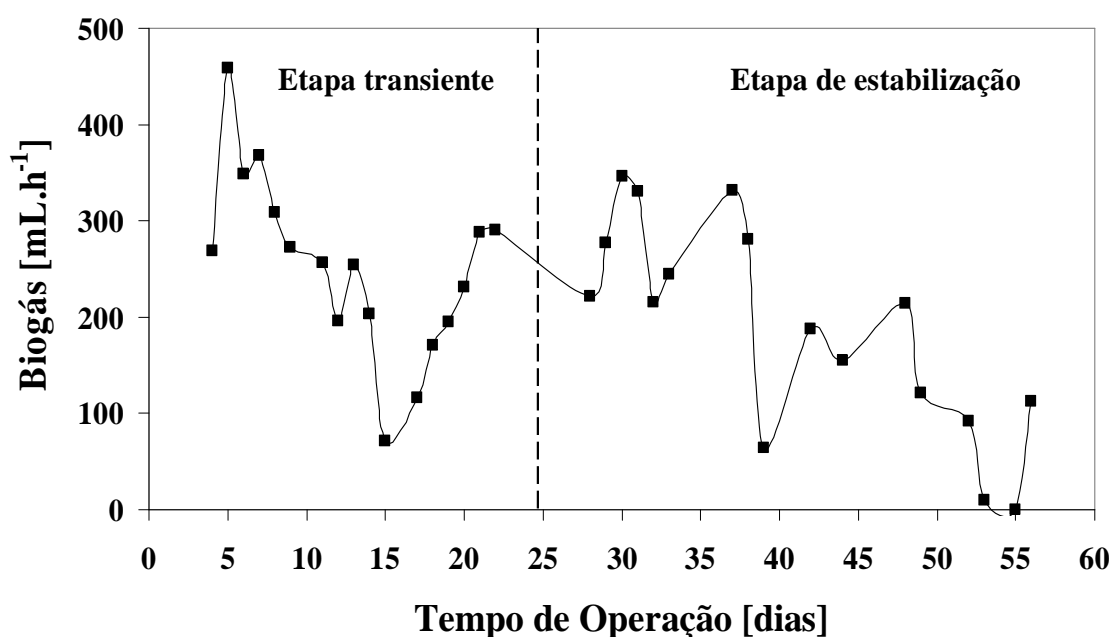


Figura 5.2 – Produção temporal do biogás.

Tabela 5.1 – Valores máximos e médios na produção do biogás.

Produção de biogás [mL.h ⁻¹]					
Tempo Total		Transiente (até 24º dia)		Estabilização (desde 25º dia)	
Média	Máxima	Média	Máxima	Média	Máxima
220,8 ± 89,4	458,7	253,0 ± 83,4	458,7	188,6 ± 90,6	346,8

Determinou-se a porcentagem de composição do hidrogênio e dióxido de carbono no biogás como mostrado na Figura 5.3. Conforme descritos na Tabela 5.2, a porcentagem média de hidrogênio ao longo da operação foi de $(48,7 \pm 7,5)\%$ e a máxima de 57,5%. Para o CO₂ a porcentagem média foi de $(26,9 \pm 5,8)\%$ e a máxima de 39,8%.

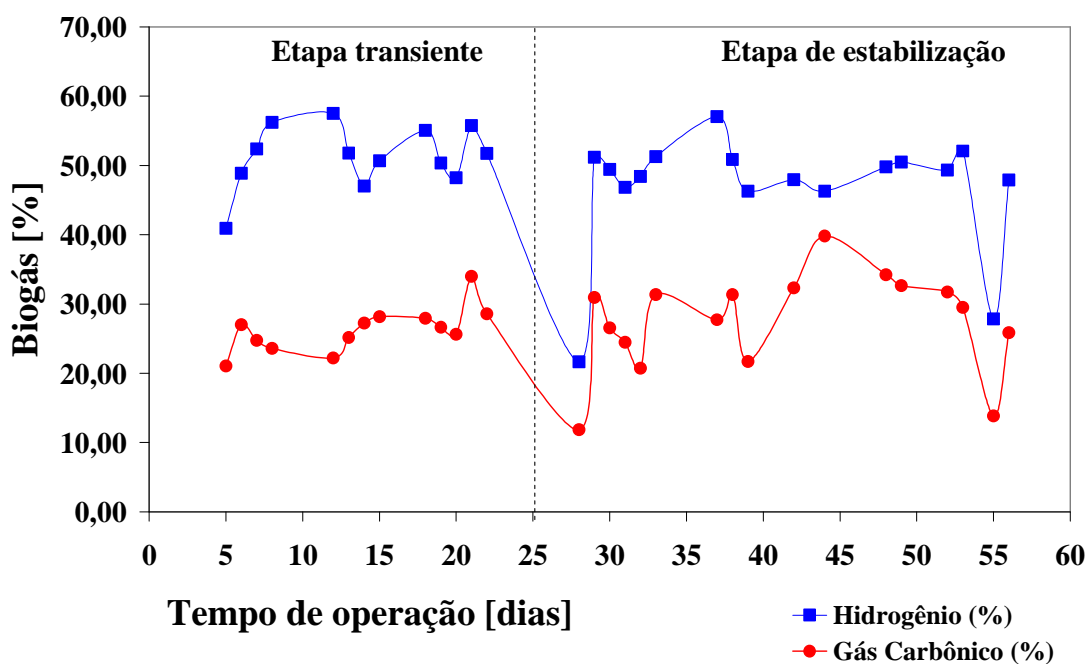


Figura 5.3 – Porcentagens de H₂ e CO₂ no biogás.

Tabela 5.2 – Valores máximos e médios na composição do biogás.

Porcentagem no Biogás [%]			
H ₂		CO ₂	
Média	Máxima	Média	Máxima
48,7 ± 7,5	57,5	26,9 ± 5,8	39,8

A Figura 5.4 apresenta os valores de rendimento obtidos para o hidrogênio ao longo do tempo em termos de mol-H₂.mol-Sacarose⁻¹. Na Tabela 5.3 estão resumidos os valores máximos e médios do rendimento ao longo do tempo e nas etapas transiente e de estabilização. O rendimento máximo de hidrogênio também foi observado durante o período transiente, apresentando um comportamento decrescente ao longo do período de estabilização.

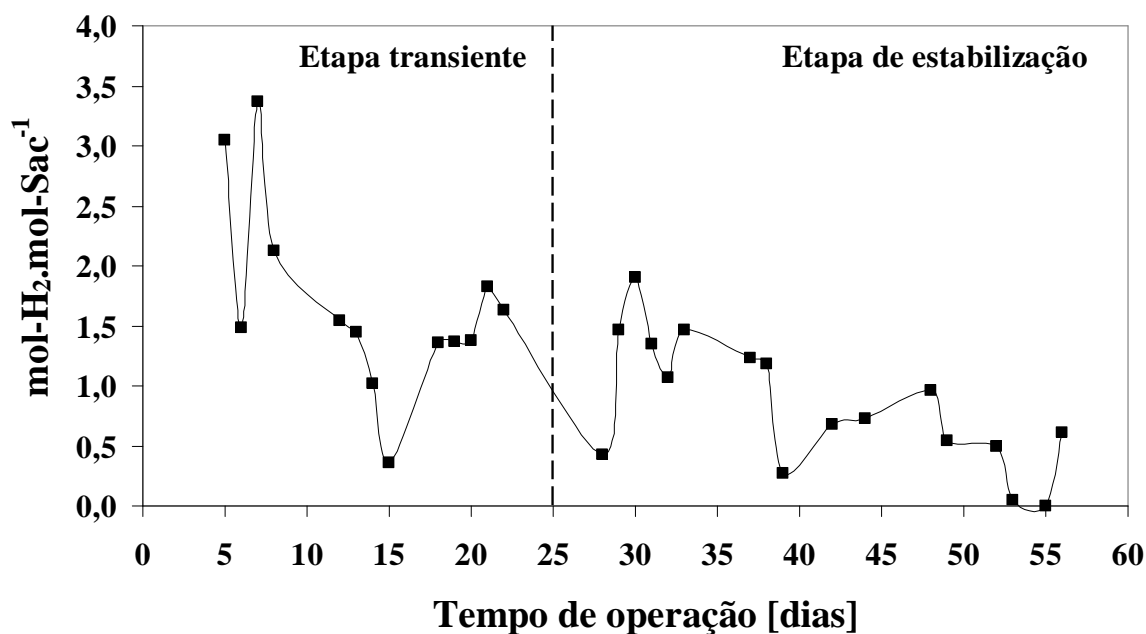


Figura 5.4 – Rendimento de H_2 .

Tabela 5.3 – Valores máximos e médios de rendimento de H_2 .

Produtividade de H_2 [$\text{mol-H}_2.\text{mol-sac}^{-1}$]					
Tempo Total		Transiente (até 24º dia)		Estabilização (desde 25º dia)	
Média	Máximo	Média	Máximo	Média	Máximo
$1,2 \pm 0,8$	3,4	$1,7 \pm 0,8$	3,4	$0,8 \pm 0,5$	1,9

5.2. Valores de pH

A Figura 5.5 apresenta a variação dos valores de pH no efluente do reator ao longo do tempo de operação.

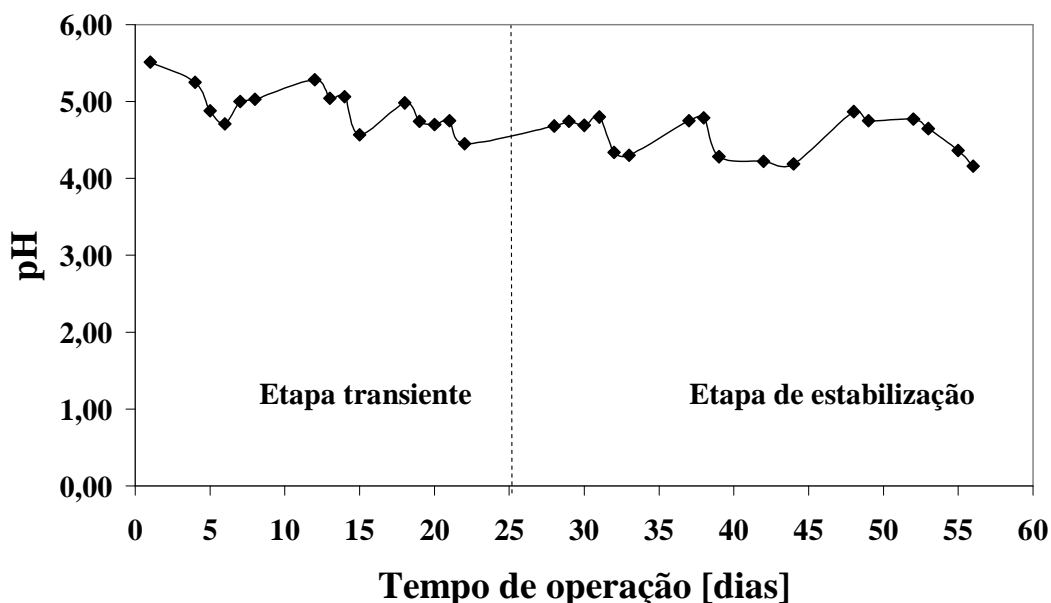


Figura 5.5 – Variação de pH ao longo do tempo.

Pode-se observar que os valores de pH efluente permanecem próximos a 5 ao longo da operação, o que limita a fixação de microrganismos metanogênicos (Fang e Liu, 2002).

Conforme Rojas (2010), a importância destes valores de pH efluente manterem-se estáveis ao longo do tempo, próximos de um valor constante, indicam a não ocorrência de mudanças das rotas metabólicas.

5.3. *Produtos Intermediários*

Durante a fermentação acidogênica (responsável pela produção de hidrogênio) foram produzidos alguns produtos intermediários como pode ser observado na Figura 5.6.

Entre os produtos intermediários observados podem ser citados os mais importantes: etanol, ácidos acético e butírico. Em menores quantidades também foram produzidos ácido propiônico, n-butanol, acetona, ácido isobutírico e metanol. A média de produção desses produtos no tempo total de operação dos reatores esta na Tabela 5.4.

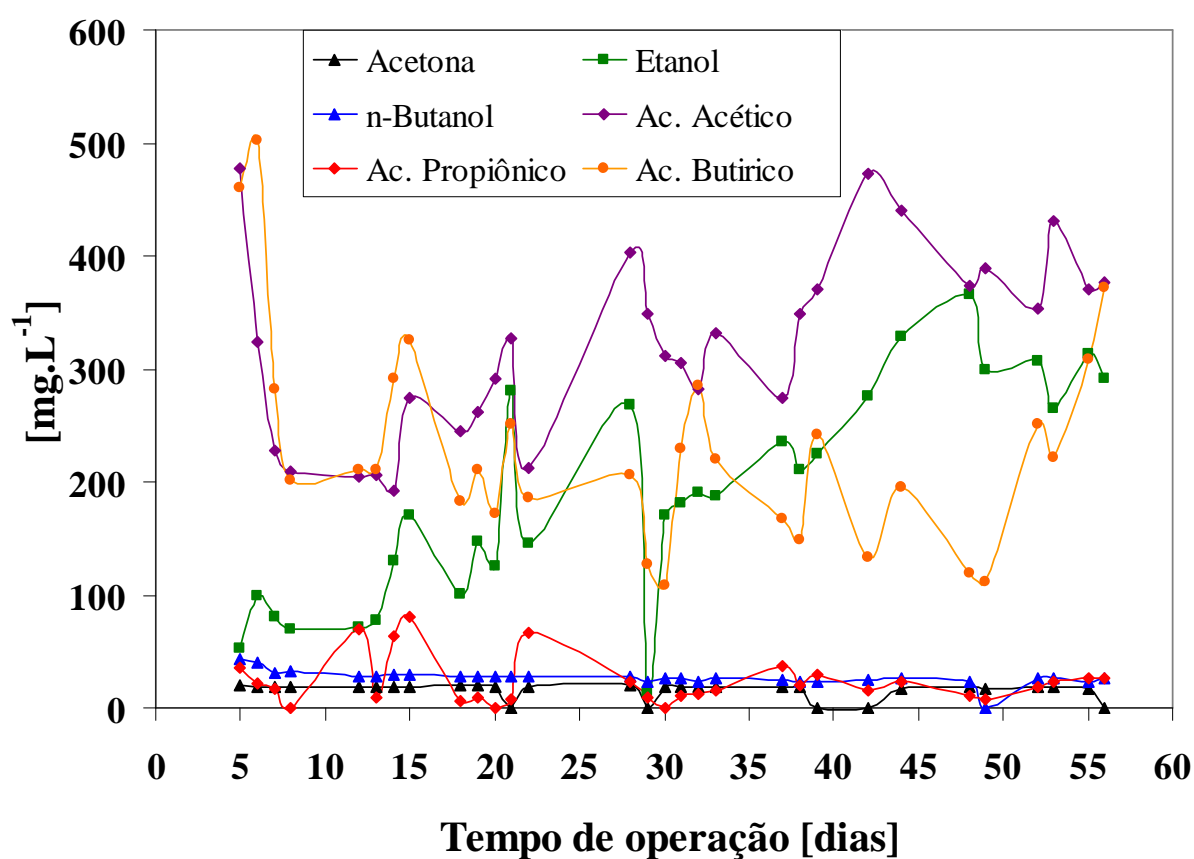


Figura 5.6 – Produtos intermediários da fermentação.

Tabela 5.4 – Produção de Ácidos e Álcoois na fermentação.

Produtos Intermediários	Produção média [mg.L ⁻¹]
Etanol	189,4 ± 91,0
Ácido Acético	321,3 ± 81,3
Ácido Butírico	231,4 ± 94,1
Ácido Propiônico	23,7 ± 20,0
n-Butanol	26,9 ± 6,7
Acetona	15,4 ± 7,0
Ácido Isobutírico	29,5 ± 56,4
Metanol	5,0 ± 9,6

5.4. *Análise de Sólidos*

Outro parâmetro analisado foi a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) no efluente do reator a fim de monitorar o arraste de biomassa e de polímeros extracelulares para fora do sistema.

A Figura 5.7 apresenta a variação no arraste de sólidos suspensos voláteis para o exterior do reator. A alta variação nos valores de sólidos suspensos obtidos deve-se ao fato de o desprendimento do material do meio suporte ocorrer de forma intermitente.

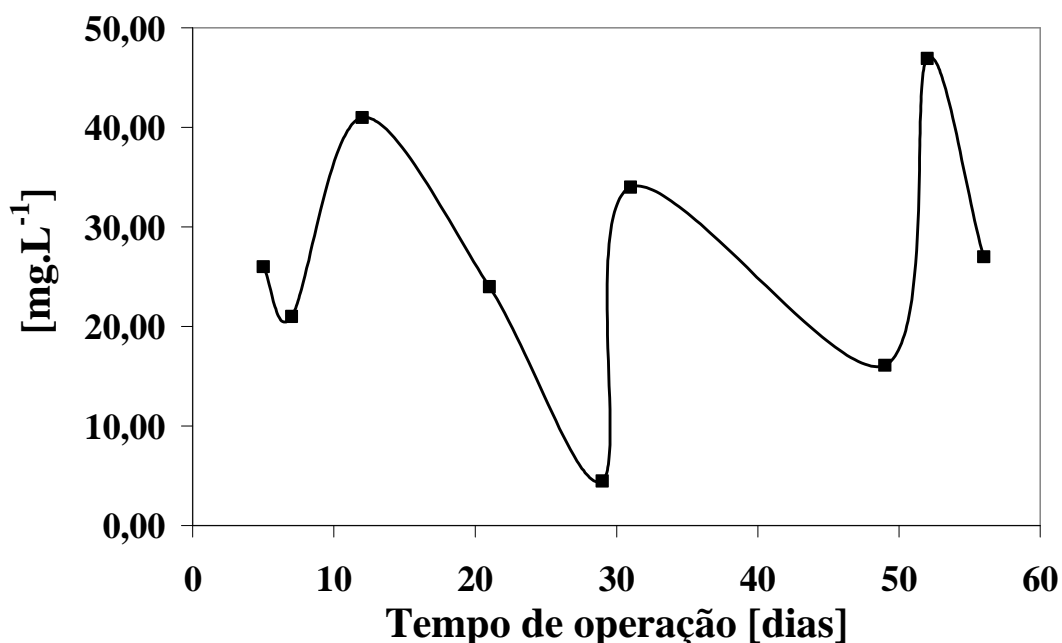


Figura 5.7 – Concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) no efluente do reator.

A grande quantidade de biomassa e polímeros extracelulares formada provocou problemas na operação do sistema. O constante desprendimento desse material no interior do reator ocasionou a obstrução da saída de efluente com a consequente interrupção do fluxo e variações momentâneas no TDH.

Na Figura 5.8 pode-se observar um detalhe da formação de polímeros e crescimento de biomassa no material suporte:



Figura 5.8 – Detalhe da biomassa e polímeros extracelulares acumulados no leito do reator.

5.5. *Perfis Espaciais de Monitoramento*

No último dia de operação do reator (60º dia) foram realizados alguns perfis espaciais de alguns parâmetros de monitoramento do reator com o objetivo de acompanhar o comportamento dos seus processos. Os parâmetros analisados espacialmente foram: pH, consumo de sacarose e produção de ácidos e álcoois.

Os pontos de coletas utilizados foram marcados conforme a Figura 5.9, sendo o número 1 a entrada do reator, os números 2, 3, 4, 5 e 6 os pontos de amostragem ao longo do leito e o número 7 a saída de efluente do reator.

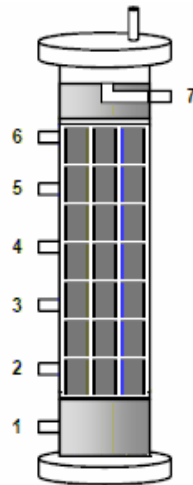


Figura 5.9 – Pontos de coleta de amostras do reator.

No perfil espacial de pH (Figura 5.10) observa-se que no primeiro ponto de amostragem o valor de pH cai para menos de 6, sendo que o valor de pH afluente foi controlado e mantido em 6,5. Este comportamento coincide com o demonstrado por Fernandes (2008), Peixoto (2008) e também observado por Rojas (2010) nas diferentes relações C/N estudadas.

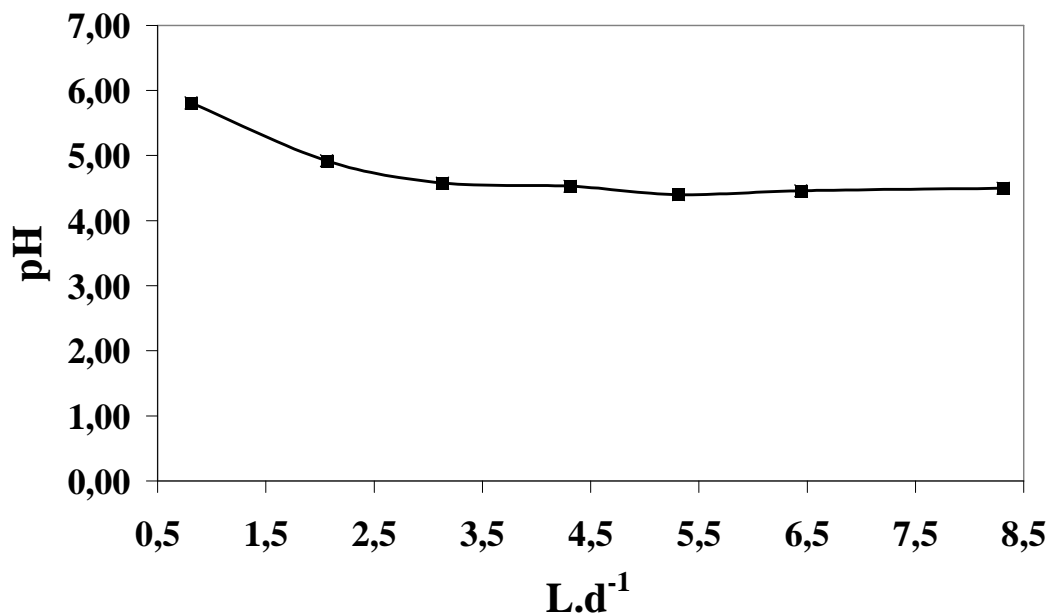


Figura 5.10 - Perfil espacial de pH.

Na Figura 5.11 apresenta-se o perfil do consumo da sacarose (%), o qual variou de forma decrescente ao longo do reator. Este fato indica a presença de organismos ao longo de todo o leito, porém concentrados nas zonas próximas à entrada do mesmo.

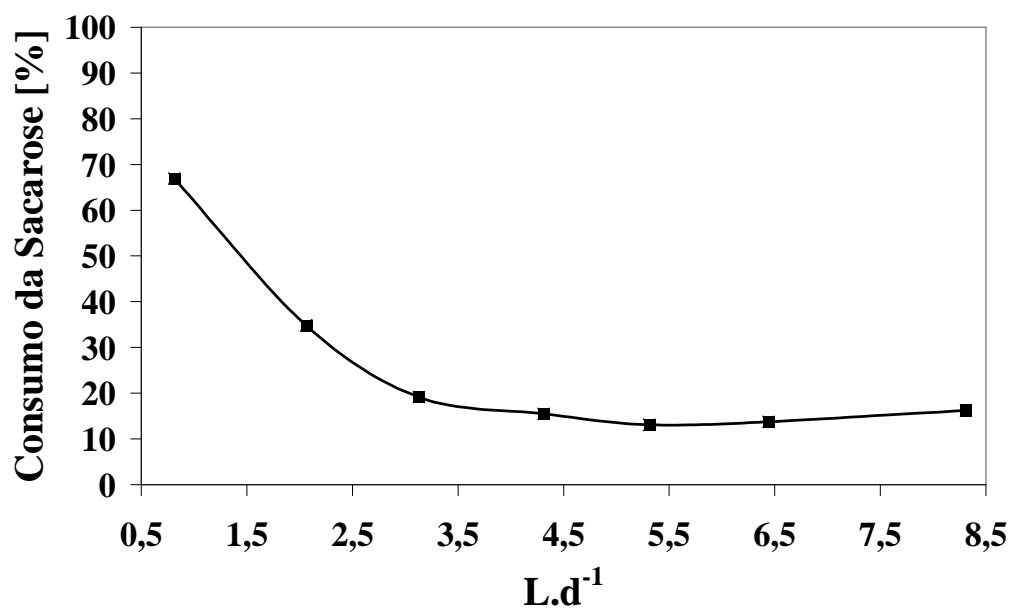


Figura 5.11 – Perfil espacial do consumo de sacarose .

A geração de produtos no meio líquido (Figura 5.12) não seguiu padrão muito definido, mas os ácidos acético e butírico e o etanol foram produzidos ao longo de todo o comprimento do reator, sendo que o ácido butírico e o etanol apresentaram maior produção próxima à saída do reator.

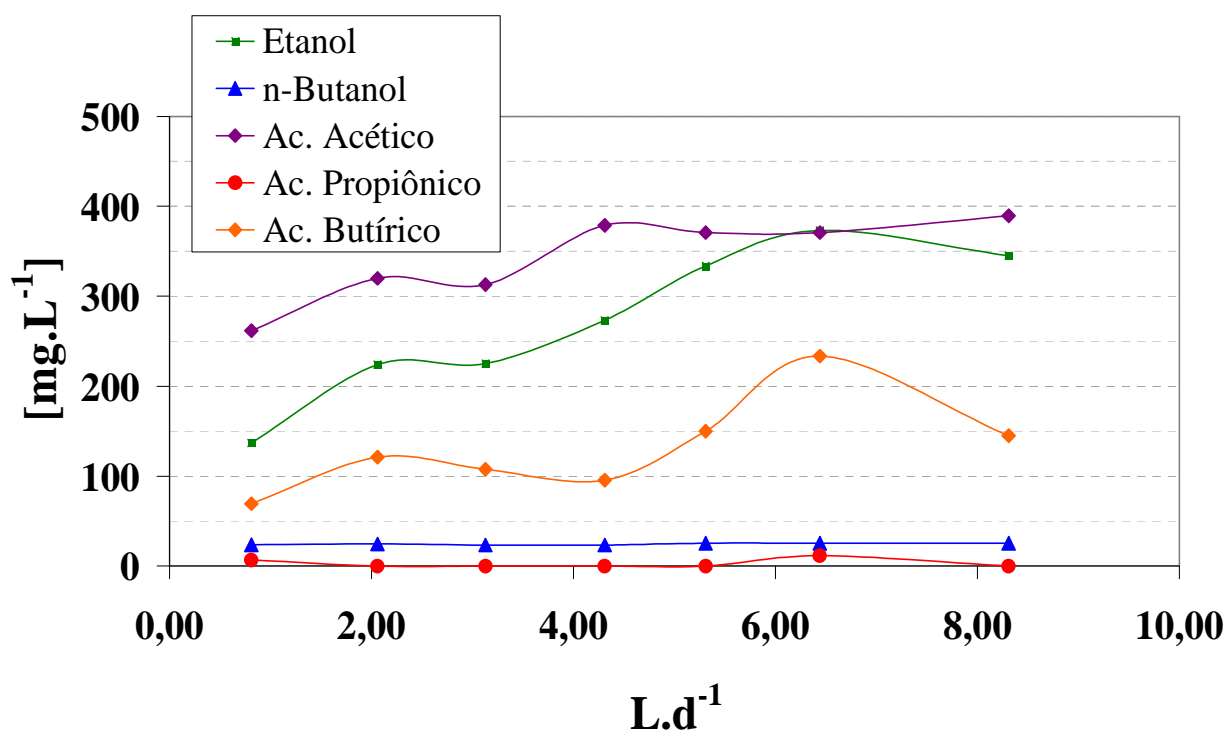


Figura 5.12 - Perfil espacial de geração de produtos intermediários.

5.6. Comportamento hidrodinâmico do reator

No último dia de operação (60º dia) realizou-se também o ensaio hidrodinâmico do reator no intuito de verificar as características do padrão de escoamento.

Conforme a metodologia descrita anteriormente foi traçada a curva F, ajustada à sigmóide Boltzmann e transformada em curva E para posteriormente obter a curvas de distribuição do tempo de residência como se observa na Figura 5.13.

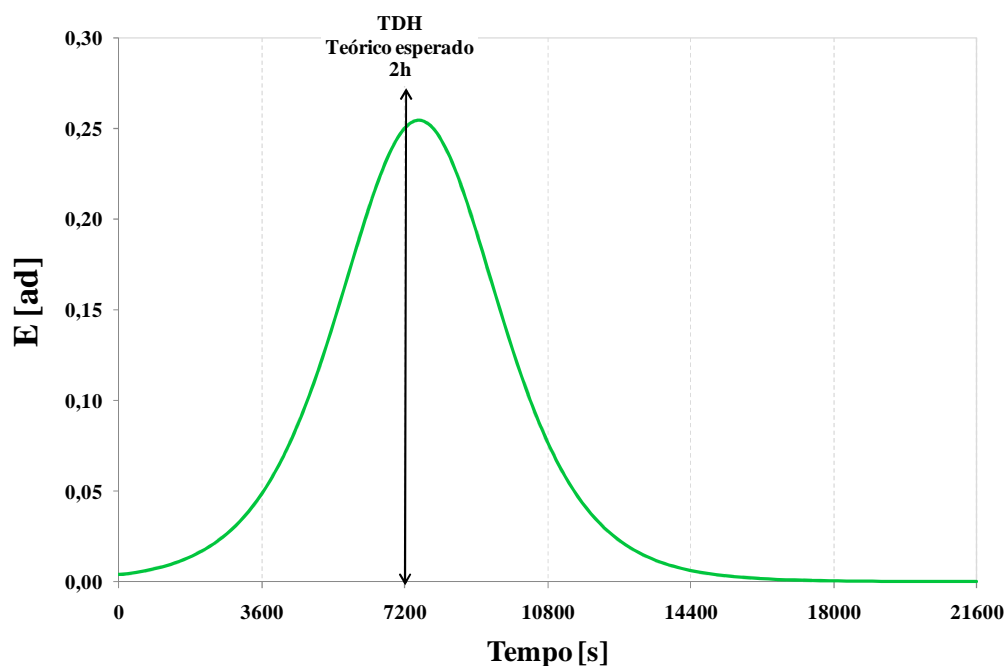


Figura 5.13 – Curva DTR.

Observa-se na Figura 5.13 que o Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) experimental esteve muito perto do teórico esperado, sugerindo que com o leito organizado de forma ordenada evitam-se caminhos preferenciais ou zonas mortas; segundo Levenspiel (2000) estas anomalias poderiam mudar significativamente o comportamento do escoamento do reator.

Com o objetivo de comparar os resultados com outros trabalhos similares, na Tabela 5.5 encontram-se os dados obtidos na curva DRT e os valores obtidos por Rojas (2010) no reator com C/N igual a 140.

Tabela 5.5 - Dados obtidos das curvas DTR.

Dados obtidos nas curvas DTR	Reator com leito organizado de espuma C/N 140	Reator com polietileno de baixa densidade C/N 140*
TDH teórico	2 h	2 h
TDH experimental	1,94 h	1,20 h
N	10	5

*Rojas (2010).

Pode-se observar que o modelo de tanques em série (N) demonstrou que houve diferença no grau de mistura entre o reator de leito ordenado e o reator com leito de polietileno de baixa densidade, o que indica que o leito ordenado favoreceu o padrão de escoamento tipo pistão. Ao minimizar a existência de interstícios, o leito ordenado evita a formação de caminhos preferenciais e zonas mortas no escoamento.

5.7. *Instabilidade na Produção do Hidrogênio*

Na Figura 5.2 e na Figura 5.4 pode ser observada, durante a etapa de estabilização, a queda na produção de biogás e na produtividade de H_2 ao longo do tempo.

Embora a estratégia utilizada para o ordenamento do leito tenha sido proposta para evitar o acúmulo de biomassa intersticial, a qual poderia inibir a produção de hidrogênio, não se obteve melhora significativa na produção de biogás e tampouco na produtividade de hidrogênio quando comparado com os trabalhos realizados com reatores de leito empacotado (Fernandes, 2008 e Rojas, 2010). Desta forma, pode-se constatar que o aumento de biomassa intersticial não é o fator mais determinante entre os possíveis causadores da queda na produção do gás hidrogênio ao longo do tempo.

Nas análises cromatográficas realizadas, não foi detectada a presença de gás metano (CH_4). Se isto tivesse ocorrido, a diminuição na produção de hidrogênio poderia ser explicada pela fixação de microrganismos metanogênicos no sistema, os quais estariam convertendo o hidrogênio produzido em gás metano. Como não se observou a produção de metano, e também pelo fato da proporção (porcentagem) entre os gases hidrogênio e carbônico se manter constante mesmo com a queda da produção de biogás (Figura 5.3), então o gás gerado poderia estar sendo consumido como um todo de alguma outra forma.

Semelhantes resultados já foram observados na literatura. Fernandes (2008) apontava o crescimento excessivo de microrganismos no leito do reator com a consequente diminuição das cargas orgânicas específicas como uma das possíveis causas de queda no rendimento de hidrogênio, muito embora a queda na produtividade tenha se dado não apenas para este gás específico, mas sim observada para todo o biogás produzido.

Conforme Levin *et al.* (2004) o aumento na produção de ácido propiônico poderia afetar negativamente a produção de hidrogênio. Também o aumento nas concentrações de ácido acético poderia sinalizar o consumo de hidrogênio e gás carbônico no processo de homoacetogênese (Rojas, 2010). Como esses dois fatos não foram observados, uma vez que a pequena produção de ácido propiônico caiu ao longo do tempo e a produção de ácido acético não apresentou comportamento exclusivamente crescente, o biogás poderia estar sendo consumido por algum microrganismo estabelecido no reator.

Galès *et al.* (2004) descreve o microrganismo *Burkholderia* sp., o qual utiliza gás hidrogênio como fonte de energia, o oxigênio como aceptor de elétrons e o dióxido de carbono como fonte de carbono em seu metabolismo. No processo fermentativo de geração de hidrogênio, H₂ e CO₂ são os principais gases liberados. Alguns problemas de difícil controle, como a microaeração do reator, poderiam possibilitar a entrada de O₂ no sistema. Maintinguer (2009) também encontrou *Burkholderia* sp. em análises microbiológicas e, de acordo com o autor, o crescimento deste microrganismo seria favorecido pela presença de sacarose e uréia, ambos os elementos utilizados na alimentação do sistema produtor de hidrogênio.

Todos estes indícios permitem supor que este microrganismo possa ser o principal responsável pela queda na produção de hidrogênio.

6. CONCLUSÕES

Pode-se concluir pelo presente trabalho que o acúmulo de material intersticial no leito do reator não é um fator decisivo na queda da produção de hidrogênio. Apesar da estratégia de ordenamento do leito adotada, observou-se instabilidade na produção de biogás e sua queda ao longo do tempo. Tal diminuição na produção pode estar sendo, muito provavelmente, promovido pela fixação de microrganismos que utilizem tanto gás hidrogênio, quanto gás carbônico em seu metabolismo. Para um microrganismo com tais características, por exemplo *Burkholderia* sp., o biogás produzido é uma fonte tanto de energia quanto de carbono, o que configura uma situação ideal que permite sua fixação no reator.

Uma necessidade que surge para posteriores investigações é a realização de análises microbiológicas das populações presentes nos reatores anaeróbios aplicados à produção de hidrogênio que apresentam semelhante comportamento, para verificar a presença de microrganismos consumidores do biogás.

Quanto ao material suporte utilizado, a espuma não se mostrou um material mais adequado para a produção de hidrogênio, uma vez que não proporcionou maior estabilidade na produção do biogás que outros materiais. Além do mais, mesmo tendo sido aplicada em reator com configuração ordenada, a biomassa e os polímeros extracelulares produzidos em quantidade se acumularam no leito, obstruindo as saídas de efluente e ocasionando problemas técnicos na operação do sistema.

Os produtos intermediários mais importantes produzidos foram: etanol, ácidos acético e butírico. Em menores quantidades também foram produzidos ácido propiônico, n-butanol, acetona, ácido isobutírico e metanol.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alzate, L.; Sebastian, P.J.; Pérez, A.; Eapen, D. (2007). Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 3141 – 3146.
- Argun, H.; Kargi, F.; Kapdan, I.; Oztekin, R. (2008). Biohydrogen production by dark fermentation of wheat powder solution: Effects of C/N and C/P ratio hydrogen yield and formation rate. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 1813 – 1819.
- Asada, Y. and J. Miyake (1999). Photobiological hydrogen production. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 88(1): p. 1-6.
- Amorim, E.L.C. (2009). Efeito da concentração de glicose e da alcalinidade na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo.
- Amorim, E.L.C. (2007). Desempenho de reator anaeróbio de leito fluidificado operado sob condições de aumento progressivo da carga orgânica no tratamento de fenol. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo.
- APHA. (1998). Standard methods for the examination of waste and wastewater. *American Public Health association*, Washington, D.C. 19th Ed.
- Brucha, G. (2007). Influência dos nutrientes nitrogênio e fósforo na degradação anaeróbia do pentaclorofenol e na diversidade microbiana natural dos sedimentos do Estuário de Santos – São Vicente, Estado de São Paulo. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo.

- Chang, J. S.; Lee, K. C.; Lin, P. J. (2002). Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors. *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, p. 1167-1174.
- Chang, F.Y.; Lin, C.Y. (2004). Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v, 29, p. 33 – 39.
- Chen, C. C.; Lin, C. Y.; Chang, J. S. (2001) Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. *Applied Microbiology Biotechnology*, v. 57, p. 56-64.
- Chen, C. C.; Lin, C. Y. (2004). Using sucrose as a substrate in an anaerobic hydrogen-producing reactor. *Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 695-699.
- Chen, W.M.; Tseng, Z.J.; Lee, K.S.; Chang, J.S. (2005). Fermentative hydrogen production with *Clostridium butyricum* CGS5 isolated from anaerobic sewage sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 1063-1070.
- Chen, X.; Sun, Y.; Xiu, Z.; Li, X.; Zhang, D. (2006). Stoichiometric analysis of biological hydrogen production by fermentative bacteria. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p. 539 – 549.
- Chernicharo, C. A. L. (1997). Reatores Anaeróbios - Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias - Vol. 5, 2ª Ed. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG.
- Das, Debabrata; Veziroglu, T. N. (2001) Hydrogen production by biological processes: survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, v .26, p. 13-28.
- Del Nery, V. (1987). Utilização de lodo anaeróbio imobilizado em gel no estudo de partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo.

- Dubois, S. M.; Gilles, K. A.; Hamilton, J. L.; Rebers, P. A.; Smith, F. (1956). Colorimetric Methods for determination of sugar and related substance. *Analytical Chemistry*, v. 228, p. 13 – 21.
- Fang, H. H. P.; Liu, H. (2002). Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Tecnology*, v.82, p. 87-93.
- Fernandes, B. S.; Araújo, M. G. C.; Idagawa, R.; Junior, W. D. M.; Zaiat, M.; (2006). Estratégia de inoculação em reator anaeróbio de leito fixo para produção de hidrogênio. In: ANAIS DO I SEMINÁRIO DO PROJETO TEMÁTICO. Desenvolvimento de sistemas combinados de tratamento de águas residuárias visando a remoção de poluentes e a recuperação de energia e de produtos dos ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre. São Carlos: EESC/USP, p.79-85.
- Fernandes, B. S. (2008). Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo.
- Foresti, E.; Florêncio, L.; Van Haandel, A.; Zaiat, M.; Cavalcanti, P.F.F. (1999). Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: Campos, J.R. (coord.) Tratamento de esgotos sanitários por processos anaeróbios e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: PROSAB. cap. 2, p. 29-52.
- Gales, G.; Libert, M. F.; Sellier, R.; Cournac, L.; Chapon, V.; Heulin, T. (2004). Molecular hydrogen from water radiolysis as an energy source for bacterial growth in a basin containing irradiating waste. *Fems Microbiology Letters*, v. 240, p. 155-162.
- Gavala, H.N., Skiadas, I.O.; Ahring, B..K. (2006). Biological hydrogen production in suspended and attached growth anaerobic reactor system. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p.1164-1175.
- Guwy, A.J.; Hawkes, F.R.; Hawkes, D.L.; Rozzi, A.G. (1997). Hydrogen production in a high rate fluidized bed anaerobic digester. *Water Research*, v. 31, n. 6, p. 1291-1298.

- Hawkes, F. R.; Dinsdale, R.; Hawkes D. L.; Hussy I. (2002). Sustainable Fermentative hydrogen production: challenges for process optimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, p. 1339-47.
- Hawkes, F.R.; Forsey, H.; Premier, G.C.; Dinsdale, R.M.; Hawkes, D.L.; Guwy, A.J.; Maddy, J.; Cherryman, S.; Shine, J.; Auty, D. (2008). Fermentative production of hydrogen from a wheat flour industry co-product. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5020–5029.
- Lay, J. J; Lee, Y. J.; Noike, T. (1999). Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. *Water Research*, v. 33, pp. 2579-2586.
- Lee, K. S.; Lo, Y. S.; Lo, Y. C.; Lin, P. J.; Chang, J.S; (2003). H₂ production with anaerobic sludge using activated-carbon supported packed-bed bioreactor. *Biotechnology Letter*, v. 25, p. 133-138.
- Leite, J.A.C. (2005). Produção de ácidos graxos voláteis por fermentação acidogênica em reator anaeróbio horizontal de leito fixo e extração em resina de troca iônica e com solvente orgânico. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo.
- Leite, J. A. C.; Fernandes, B. S.; Pozzi, E.; Barboza, M.; Zaiat, M. (2008). Application of an Anaerobic Packed-bed Bioreactor for the Production of Hydrogen and Organic Acids. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 579-586.
- Levenspiel, O. 2000. *Engenharia das reações químicas*. São Paulo : Edgard Blucher.
- Levin, D.B.; Pitt, L.; Love, M. (2004). Biohydrogen production: prospect and limitation to practical application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, p. 173-175.
- Lin, C.; Lay, C. (2004a). Carbon/nitrogen ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, p. 41 – 45.

- Lin, C.; Lay, C. (2004b). Effects of carbonate and phosphate concentrations on hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, p. 275 – 281.
- Lin, C.; Lay, C. (2005). A nutrient formulation for fermentative hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 285– 292.
- Liu, H.; Fang, H. H. P. (2002). Hydrogen production from wastewater by acidogenic granular sludge. *Water Science and Technology*, v. 47(1), p. 153-158.
- Madigan, M.; Martinko, J.M.; Parker, J. (1996). Brock biology of microorganism. 8 ed. ISBN0-13-520875-0.
- Maharaj, I.; Elefsiniotis, P. (2001). The role of HRT and low temperature on the acid-phase anaerobic digestion of municipal and industrial wastewaters. *Bioresource Technology*, v. 76, p. 191–197.
- Maintinguer, S. I. (2009). Obtenção e caracterização filogenérica de consórcio bacteriano utilizado em reator anaeróbio em batelada aplicado à produção de hidrogênio. In *Escola e de Engenharia de São Carlos - Departamento de Hidráulica e Saneamento*, 167. São Carlos: Universidade de São Paulo.
- Mendonça, N.M.; Niciura, C.L.; Gianotti, E.P.; Campos, J.R. (2004). Full scale fluidized bed anaerobic reactor for domestic wastewater treatment: performance, sludge production and biofilm. *Water Science and Technology*, v.49, n.11-12, p.319-325.
- Mohan, S.V.; Babu, V.L.; Sarma, P. N. (2008). Effect of various pretreatment methods on anaerobic mixed microflora to enhance biohydrogen production utilizing dairy wastewater as substrate. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 59-67.

- Nocko, L.M.; Foresti, E. (2007). Remoção de carbono e nitrogênio em reator de leito móvel operado sob aeração intermitente. In: ANAIS DO II SEMINÁRIO DO PROJETO TEMÁTICO. Desenvolvimento de sistemas combinados de tratamento de águas residuárias visando a remoção de poluentes e a recuperação de energia e de produtos dos ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre. 2007, São Carlos. Anais... São Carlos: EESC/USP, p.187-196.
- Odum, E. P. (1983). Basic Ecology. CBS College Publishing. New York.
- Oliveira, L.L. (2007). Influência do material suporte na degradação de alquibenzeno linear sulfonado em reator anaeróbio. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo.
- Omena, S.P.F; Silva, E.L. (2007). Degradação de fenol em reator anaeróbio de leito fluidificado sob condições nitrificantes. In: ANAIS DO II SEMINÁRIO DO PROJETO TEMÁTICO. Desenvolvimento de sistemas combinados de tratamento de águas residuárias visando a remoção de poluentes e a recuperação de energia e de produtos dos ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre. 2007, São Carlos. Anais... São Carlos: EESC/USP, p.367-376.
- Ortega, F.S.; Rocha, K.M.; Zaiat, M.; Pandolfelli, V.C. (2001). Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting” em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. *Cerâmica*, v. 47 (304), p.199-203.
- Oztekin, R.; Kapdan, I.; Kargui, F.; Argun, H. (2008). Optimization of media composition for hydrogen gas production from hydrolyzed wheat starch by dark fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p.4083-4090.
- Peixoto, G.; (2008) Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente a partir de água residuária de indústria de refrigerantes. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo.
- Rojas, M.P.A. (2010) Influência da relação C/N na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo.

- Shida, G. M.; (2008) Produção de hidrogênio e ácidos orgânicos por fermentação acidogênica em reator anaeróbio de leito fluidificado. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo.
- Speece, R.E. (1996). Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Ed. J.M. Speece. Cap. 3, p. 25.
- Van Ginkel, S. Logan, B.E. (2005). Inhibition of biohydrogen production by undissociated acetic and butyric acids. *Environmental Science and Technology*, v.39, p.9351- 9356.
- Van Ginkel, S.; Sung, S.; Lay, J.J. (2001). Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration. *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 4726-4730.
- Vijayaraghavan, K.; Soom, M. A. M. (2004). Trends in biological hydrogen production - a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, in press.
- Wu S. Y.; Lin, C. N.; Chang, J. S.; Lee, K. S.; Lin, P. J. (2002). Microbial hydrogen production with immobilized sewage sludge. *Biotechnology Progress*, v. 18, p. 921-926.
- Zaiat, M.; Vieira, L. G. T.; Foresti, E. (1997) Spatial and Temporal Variations of Monitoring Performance Parameters in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor treating Synthetic Substrate. *Water Research*, v. 31, p. 1760-1766.
- Zhang, H.; Bruns, M.A.; Logan, B.E. (2006). Biological hydrogen production by *Clostridium acetobutylicum* in an unsaturated flow reactor. *Water Research*, v. 40, p. 728 - 734.
- Zhang, Y.; Shen, J. (2005) Effect of temperature and iron concentration on the growth and hydrogen production of mixed bacteria. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p. 441 – 446.