

PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO: AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO PELA IDENTIFICAÇÃO DAS ROTAS METABÓLICAS

ANA PAULA TREVISAN¹, EDUARDO BORGES LIED², ARUANI LETÍCIA DA SILVA TOMOTO³, FERNANDO CÉLIO MONTE FREIRE FILHO⁴, FABIANA COSTA DE ARAUJO SCHÜTZ⁵, SIMONE DAMASCENO GOMES⁶

¹ Doutora, UNIOESTE, Cascavel-PR. Fone: (45) 99983-0109, anapaullatrevisan@gmail.com

² Prof^o. Dr^o., UTFPR, Medianeira-PR. Fone: (45) 3240-8120

³ Doutoranda, UNIOESTE, Cascavel-PR. Fone: (44) 99850-6729

⁴ Mestrando, UNESP, Ilha Solteira-SP, Fone: (98) 98160-8591

⁵ Prof^a. Dr^a., UTFPR, Medianeira-PR. Fone: (45) 3240-8120

⁶ Prof^a. Dr^a., UNIOESTE, Cascavel-PR. Fone: (45) 3220-7239

Apresentado no
XLIX Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2020
23 a 25 de novembro de 2020 - Congresso On-line

RESUMO: O reator contínuo de tubos múltiplos (RCTM) é uma configuração proposta para a produção de hidrogênio, com intuito de contribuir à sustentabilidade energética. A superfície interna dos tubos foi adaptada com ranhuras no formato rosca sem fim, na tentativa de melhorar a produção de hidrogênio. O objetivo deste estudo foi avaliar o desempenho do RCTM na produção de hidrogênio de forma contínua. O reator foi operado em fluxo contínuo com concentração do substrato de alimentação de 4000 mg DQO L⁻¹ em um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 4h. Os resultados revelaram que a produção de hidrogênio se manteve contínua por longo período de operação (~98 dias). Os principais metabólitos produzidos nos ensaios foram ácidos acético, etanol, láctico, butírico. O RCTM mostrou-se promissor para a produção contínua de hidrogênio.

PALAVRAS-CHAVE: Sacarose, Acidogênese, Reator anaeróbio

HYDROGEN PRODUCTION PERFORMANCE ASSESSMENT BY IDENTIFYING METABOLIC PATHWAYS

ABSTRACT: The continuous multiple tube reactor (CMTR) is a proposed configuration for the production of hydrogen, to contribute to energy sustainability. The internal surface of the tubes was adapted with grooves in the shape of an endless screw, in an attempt to improve the production of hydrogen. The objective of this study was to evaluate the CMTR performance in hydrogen production continuously. The reactor was operated in a continuous flow with a feed substrate concentration of 4000 mg COD L⁻¹ in a hydraulic detention time (HRT) of 4h. The results revealed that hydrogen production remained continuous for a long period of operation (~98 days). The main metabolites produced in the tests were acetic, ethanol, lactic, butyric acids. The CMTR proved to be promising for the continuous production of hydrogen.

KEYWORDS: Sucrose, Acidogenesis, Anaerobic reactor

INTRODUÇÃO: Os processos de obtenção de hidrogênio, por via biológica, podem ser classificados em: biofotólise, fotofermentação de compostos orgânicos por bactérias fotossintéticas, e sistemas híbridos utilizando bactérias fotossintéticas e bactérias fermentativas (DAS; VEZIROGLU, 2008). As bactérias acidogênicas, na digestão anaeróbia,

convertem os substratos orgânicos em hidrogênio e metabólitos solúveis, como os ácidos graxos voláteis e alcoóis. A eficiência dos processos fermentativos na produção de hidrogênio depende da rota metabólica utilizada pelos microrganismos na conversão de sacarose em hidrogênio. A estequiometria revela que é possível a obtenção de 8 mols de hidrogênio a partir de 1 mol de sacarose na via metabólica do acetato, como produto intermediário da fermentação, o rendimento da fermentação é de 4 mols de hidrogênio, se o ácido butírico for o principal produto intermediário, e é ainda menor quando o ácido propiônico é formado, enquanto etanol e ácido láctico estão envolvidos em vias metabólicas, nas quais o saldo de hidrogênio é zero (GUO et al., 2010). Portanto, para melhorar a produção de hidrogênio, as produções de ácido propiônico, ácido láctico e etanol, devem ser minimizadas ou inibidas. Neste sentido, o objetivo do presente estudo foi avaliar o desempenho de um reator contínuo de tubos múltiplos (RCTM) na produção de hidrogênio a partir da formação de metabólitos da fermentação, utilizando sacarose como fonte de carbono.

MATERIAL E MÉTODOS: Reator contínuo de tubos múltiplos: O RCTM utilizado neste estudo foi o mesmo usado por Gomes et al., (2015). No entanto, a superfície interna dos tubos foi adaptada no formato rosca sem fim, para aumentar a rugosidade e melhorar a retenção de biomassa no reator. **Substrato, inóculo e condições operacionais:** O RCTM foi continuamente alimentado com água residuária sintética contendo sacarose e uréia e solução de nutrientes proposta por Del Nery (1987) A inoculação do reator foi realizada de acordo com Leite et al. (2008): 2000 mg L⁻¹ DQO e relação C/N de 140 (Anzola-Rojas et al., 2015). A operação do reator se deu em fluxo ascendente e contínuo, mantido em câmara climatizada à temperatura de 25°C, aplicando-se uma COVa de 24 g DQO L⁻¹ d⁻¹, para uma concentração afluente de carboidratos totais de 4 g L⁻¹ e um TDH de 4 h e o pH foi ajustado para 6,5. **Avaliação do desempenho: métodos analíticos:** Na determinação do teor de carboidratos totais utilizou-se a metodologia proposta por Dubois et al. (1956). A vazão de biogás foi monitorada diariamente utilizando medidor de gás modelo MGC-1 (Ritter®). A análise foi realizada em cromatógrafo gasoso GC 2010 e as análises de ácidos orgânicos e álcoois foram realizadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As variáveis respostas calculadas a partir dos parâmetros determinados foram: conversão de sacarose (EC_{SAC}), remoção de DQO (ER_{DQO}), vazão de biogás (VBG), produção volumétrica de hidrogênio (PVH), vazão molar de hidrogênio (VMH), rendimento de hidrogênio (HY) e relação ácido butírico/ácido acético (HBu/HAc).

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Para todos os parâmetros o reator apresentou um bom desempenho mantendo sua produção por 98 dias (Tabela 1). Comparando-se os resultados obtidos com dados da literatura, GOMES et al., (2015), no qual também operou um RCTM, porém com a superfície interna dos tubos apenas lixadas, nas mesmas condições de alimentação deste trabalho, obtiveram valores de Q_{biogás}, PVH, EC_{SAC} respectivamente iguais a 1872,0 mL d⁻¹, 1058,4 mL L⁻¹ d⁻¹ e 64,4%, equiparáveis aos obtidos neste estudo (Tabela 1). Já para as variáveis HY e VMH (HY=0,4 mol H₂ mol⁻¹sac e VMH = 0,6 mmol H₂ h⁻¹) os valores foram inferiores ao deste trabalho. Gomes et al., (2015) relataram que em seus ensaios, a quantidade de hidrogênio produzida decresceu gradualmente em poucos dias de operação, cessando por volta do 30º dia. A porcentagem de hidrogênio no biogás desse ensaio se manteve acima de 60%. Durante todo o período de operação do reator a conversão de sacarose foi considerada eficiente para um processo acidogênico. O valor do pH do efluente mostrou-se reativamente estável, com valores variando de 3,1 a 4,4, essas reduções do pH estão relacionadas à formação intensa de ácidos orgânicos. Tais condições podem afetar as rotas metabólicas, pois é de conhecimento que a acidificação do meio induz rotas de produção de solventes (etanol e butanol).

TABELA 1. Desempenho do reator contínuo de tubos múltiplos.

Ensaio	EC _{SAC} (%)	ER _{DQOt} (%)	VBG (mL d ⁻¹)	H ₂ (%)	VMH (mmol h ⁻¹)	HY (mol H ₂ mol ⁻¹ sac)	PVH (mL H ₂ L ⁻¹ d ⁻¹)
24 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	55,1	23,2	1716,5	63,0	0,85	0,63	958,2

Como mostra a Tabela 2, os principais metabólitos formados durante o processo fermentativo da sacarose foram o ácido acético (HAc), etanol (EtOH), ácido lático (HLa) e ácido butírico (HBu). O ácido fórmico (HFO) não se mostrou presente nesse ensaio e as concentrações de ácido propiônico (HPr) foram muito baixas, sendo este último relacionado com o consumo de hidrogênio. A concentração de EtOH foi superior aos demais metabólitos formados durante o período de operação do RCTM, havendo uma alteração na via metabólica normalmente apropriada para a formação de H₂, para a fermentação do EtOH que pode ter prejudicado a produção de H₂. A literatura também indica que a produção de EtOH em sistemas fermentativos tem sido associada com a preferência dos microrganismos produtores de H₂ para produzir solventes em condições de baixos valores de pH, corroborando o comportamento observado neste trabalho. Na Figura 1a, são apresentados os perfis temporais das concentrações dos produtos da fermentação e, na Figura 1b, a distribuição percentual.

Ensaio	Metabólitos (mg L ⁻¹)					
	HLa	HFO	HAc	HPr	HBu	EtOH
24 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	139,6±43,1	-	381,8±90	84,0±15	231,1±80	478,2±73

Os resultados mostram que as maiores produções de metabólitos foram de HAc e EtOH (40 e 39%, respectivamente), seguida pelo ácido HBu (25%) e HLa (15%). Os HAc e HBu são considerados os principais produtos finais da produção de H₂. Também foi possível verificar a proporção de HPr no efluente do reator (8%), a literatura apresenta que a rota do ácido propiônico leva ao consumo do hidrogênio disponível no meio (FUESS et al., 2016), levando a quedas na produção de hidrogênio. Destaca-se, entretanto, que não foi observado um aumento expressivo nas concentrações desse ácido ao longo do período de operação do ensaio.

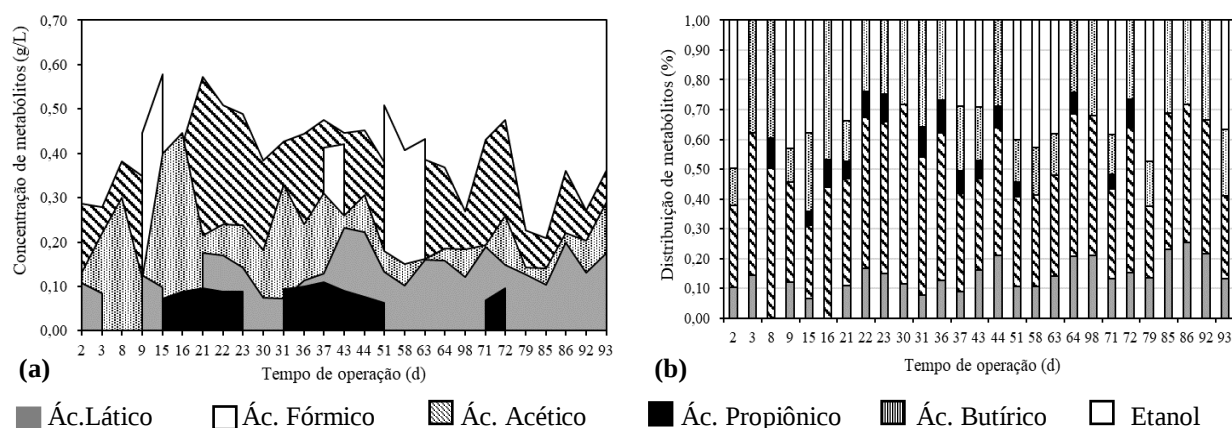


FIGURA 1. Metabólitos solúveis quantificados no substrato acidificado ao longo da operação: (a) perfil temporal e concentração de metabólitos (g L⁻¹) e (b) proporção de metabólitos (%).

Resultados da literatura têm demonstrado que as maiores produções de H₂, geralmente, estão ligadas a valores da razão H_{Bu}/H_{Ac} menores que 1,0, ou, de outra forma, expressa por razões H_{Ac}/H_{Bu} maiores que 1,0 (ANZOLA-ROJAS et al., 2015; GOMES et al., 2015). No presente trabalho, o valor médio dessa razão foi igual a 0,6. Os períodos de produção crescente de hidrogênio estiveram associados aos menores valores da razão H_{Bu}/H_{Ac}. Portanto, esse comportamento sugere que a rota fermentativa acética foi a via dominante, associada à produção de H₂.

CONCLUSÕES: O RCTM, com ranhuras no interior dos tubos atingiu a produção contínua de H₂ por longos períodos de operação, indicando que a retenção de biomassa nas paredes internas dos tubos foi suficiente para atender à necessidade de biomassa do sistema. A sacarose foi prontamente convertida a produtos do metabolismo intermediário, como ácidos orgânicos e hidrogênio. Os principais metabólitos, produzidos durante a operação dos ensaios, foram: ácido acético, etanol, ácido lático e ácido butírico. A rota metabólica que os microrganismos seguiram foi a via do acetato.

REFERÊNCIAS:

ANZOLA-ROJAS, M. D. P.; FONSECA, S. G.; SILVA, C. C.; OLIVEIRA, V. M.; ZAIAT, M. **The use of the carbon/nitrogen ratio and specific organic loading rate as tools for improving biohydrogen production in fixed-bed reactors.** Biotechnology Reports, v.5, p. 46-54, 2015.

DEL NERY, V. **Utilização de lodo anaeróbico imobilizado em gel no estudo da partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo.** São Carlos. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 1987.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. **Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances.** Analytical Chemistry, Minnesota, v. 28, p. 350-356, 1956.

FUESS, L.T., KIYUNA, L.S, GARCIA, M.L, ZAIAT, M. **Operational strategies for long-term biohydrogen production from sugarcane still age in a continuous acidogenic packed-bed reactor.** International Journal of Hydrogen Energy, v.41, p. 8132-45, 2016.

GOMES, S.D.; FUESS, L.T.; PENTEADO, E.D. ; LUCAS, S.D.M. ; GOTARDO, J.T. ; ZAIAT, M. **The application of an innovative continuous multiple tube reactor as a strategy to control the specific organic loading rate for biohydrogen production by dark fermentation.** Bioresource Technology, v. 197, p. 201-207, 2015.

GUO, X.M.; TRABLY, E.; LATRILLE, E.; CARRÉRE, H.; STEUER, J.P. **Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 10660-10673, 2010.

LEITE, J.A.C.; FERNANDES, B.S.; POZZI, E.; BARBOZA, M.; ZAIAT, M., **Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, n. 2, p. 579-586, 2008.