



# DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REATOR DE LEITO ESTRUTURADO UTILIZANDO ÁGUA RESIDUÁRIA DE LATICÍNIO

Alex Marquiti Alves<sup>1</sup>

## Tecnologia Ambiental

### *Resumo*

Como alternativa de substituição ao uso de combustíveis fósseis, o gás hidrogênio se apresenta como fonte de energia limpa e renovável. Neste contexto, esta pesquisa objetivou avaliar o potencial de produção de hidrogênio, via fermentação de fase ácida, em reator contínuo anaeróbico de leito estruturado e fluxo ascendente (AnSTBR). Para tanto, foi utilizado como fonte de substrato do processo fermentativo a água residuária da indústria de laticínio. O reator AnSTBR foi operado por 24 dias, em temperatura mesofílica de 37°C, pH 7,0, tempo de detenção hidráulico (TDH) de 42 horas e carga orgânica volumétrica (COV) de 5,0 kg/m<sup>3</sup>.dia. O emprego de água residuária de laticínio em reator AnSTBR, nas condições do ensaio, proporcionou a obtenção de biogás com elevado teor de hidrogênio, superior a 90%, corroborando aos objetivos da presente pesquisa. A taxa de remoção de matéria orgânica, avaliada em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO), foi baixa e inferior a 20%, sendo característico de processos fermentativos de fase ácida. Não foi observada a presença de metano no biogás, o que pode ser relacionado com o valor de pH ácido apresentado pela corrente efluente do reator. Tais resultados evidenciam o potencial de recuperação energético a partir de resíduos agroindustriais, mitigando os impactos ambientais associados ao uso de derivados do petróleo como fonte de energia.

**Palavras-chave:** Gás combustível; Matéria orgânica; Reator de fase ácida; Recuperação energética; Tratamento anaeróbico.

---

<sup>1</sup>Prof. Dr. do Centro Universitário da Fundação Educacional Guaxupé, UNIFEG-MG e discente da instituição Cruzeiro do Sul Virtual – Polo Universidade de Franca SP. Email: alex.marquiti.eng@gmail.com



## INTRODUÇÃO

Em substituição ao uso de combustíveis fósseis, várias pesquisas vêm sendo conduzidas visando o desenvolvimento e a otimização de fontes de energias renováveis. Nessa perspectiva, o gás hidrogênio ( $H_2$ ) surge como potencial fonte de energia limpa, uma vez que a sua combustão libera vapor d'água, além de possuir elevado poder energético (142 kJ/g) (AMORIM; SADER; SILVA, 2012; OTAVIANO, 2014). Tal valor representa 2,75 vezes o calor de combustão apresentado pelo uso de hidrocarbonetos como os derivados de petróleo (LIMA, 2015).

Apesar do hidrogênio ser abundante na natureza, a forma combinada (molecular) não possibilita a utilização como fonte de energia. Para que a combustão do hidrogênio ocorra, este precisa ser separado e extraído de sua forma molecular (AMORIM; SADER; SILVA, 2012). Dentre as metodologias de produção de hidrogênio, destacam-se a eletrólise da água, a geração via extração de combustíveis fósseis e por processos biológicos (AMORIM, 2009). Entretanto, em termos ambientais e financeiros, como fonte de energia limpa, somente o emprego de processos biológicos torna-se viável (MARQUES, 2018).

O processo biológico fermentativo faz o uso da fração orgânica das águas residuárias (ARs) para a produção de hidrogênio, na ausência de oxigênio molecular (anaerobiose) (METCALF; EDDY, 2016; REN et al., 2010). Além da produção de hidrogênio e metano ( $CH_4$ ) como produtos do metabolismo microbiano, possibilitando a recuperação energética, há a degradação das macromoléculas que compõem a AR, mitigando o impacto ambiental associado (LIMA, 2015; VON SPERLING, 1998).

Segundo Parzianello (2011), a alimentação animal é um dos principais destinos das ARs geradas nos laticínios. Somado a isso, grande parte das ARs não possuem tratamento prévio antes de seu descarte, o que maximiza os impactos associados ao meio ambiente (NAJAFPOUR et al., 2008). A AR da indústria de laticínio apresenta elevado teor de matéria orgânica (MO) e grande volume de geração (ALVES, 2023; DOMINGUES et al., 2015). Para cada litro de leite processado, podem ser gerados até 06 litros de AR (DOMINGUES et al., 2015). Como constituintes da AR de laticínio somam-se a água de limpeza, a água de processamento e o esgoto sanitário (SLAVOV, 2017).

Realização



Para a produção de hidrogênio, a AR de laticínio surge como potencial substrato para o emprego do processo fermentativo, dado em função da elevada biodegradação anaeróbia da matéria carbonácea (MO) (ALVES, 2023; PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012; DOMINGUES et al., 2015). Neste contexto, a presente pesquisa objetivou avaliar a produção de hidrogênio via emprego da AR de laticínio em reator contínuo de leito estruturado (AnSTBR) de fase ácida.

## METODOLOGIA

O processo de fermentação em fase ácida foi conduzido em reator contínuo anaeróbio de leito estruturado e fluxo ascendente (AnSTBR). O reator AnSTBR apresentou volume útil de trabalho de 02 litros. O reator foi operado com valor de tempo de detenção hidráulico (TDH) de 42 horas por 24 dias, à temperatura mesofílica de 37°C e alimentado com carga orgânica volumétrica (COV) afluyente de 5,0 kg/m<sup>3</sup>.dia. O ajuste do pH afluyente (pH 7,0) foi realizado mediante a suplementação do meio com solução de hidróxido de sódio 0,1M.

Como fonte de substrato para a alimentação do processo de fermentação em fase ácida, foi utilizada a AR de uma indústria de laticínio, conservada a temperatura de -10°C. Para a inoculação do reator AnSTBR, utilizou-se o lodo mesofílico granular anaeróbio da Avícola Céu Azul, sediada no município de Pereiras - SP, conservado a temperatura de 4°C. Para a imobilização do lodo granular anaeróbio, fez-se o uso de sistema composto por tiras de espumas de poliuretano (PU) com comprimento de 20 cm e espessura de 1,0 cm. As tiras foram dispostas de forma a preencher o interior do volume útil do reator AnSTBR onde foram fixadas em grades metálicas presas por fios de arame.

Análises de pH e DQO foram realizadas conforme metodologia padrão descrita em APHA et al. (2012). Análise do teor de proteína foi determinado pelo método descrito por Lowry et al. (1951), teor de carboidratos de acordo com Dubois et al. (1956) e teor de glicerol de acordo com Greenhill (2003). A composição do biogás (hidrogênio e dióxido de carbono) foi avaliada por cromatografia gasosa conforme metodologia proposta por Perna et al. (2013).

### Realização



## RESULTADOS E DISCUSSÕES

O setor de produtos lácteos é considerado uma das maiores fontes de produção de ARs dentro do segmento alimentício (BRITZ et al., 2006). As características e o volume dos resíduos gerados nas indústrias de laticínios dependem de fatores como capacidade/perfil da empresa, tecnologia de produção empregada, tamanho da instalação industrial, grau de reutilização da AR, gestão de resíduos, entre outros. Dessa forma, a real concentração dos poluentes presentes nos despejos industriais variam expressivamente de unidade para unidade (BELLA; RAO, 2021; BRITZ et al., 2006; SLAVOV, 2017).

Os efluentes da indústria de laticínios são obtidos da água empregada em processos de limpeza, lavagem e sanitização; resíduos provenientes de análises do laboratório de qualidade, além de subprodutos do beneficiamento do leite para a fabricação de produtos lácteos, como soro de leite, e o esgoto sanitário (BRITZ et al., 2006; SLAVOV, 2017). Em geral, a AR de laticínio apresenta composição majoritária de carboidratos (70%), seguido de proteínas (10%), lipídeos (3%) e minerais (12%) (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2012). A caracterização físico-química da AR de laticínio utilizada como fonte de substrato na presente pesquisa pode ser visualizada de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização físico-química da AR da indústria de laticínio utilizada

Característica	Valor	Unidade
pH	4,4 ± 0,2	-
DQO	41,7 ± 0,8	g/L
Carboidratos Totais	21,2 ± 0,9	g/L
Proteínas Totais	6,2 ± 0,4	g/L
Glicerol	910 ± 140	mg/L

De acordo com a Tabela 1, verifica-se que a AR apresenta características físico-químicas que corroboram os dados presentes na literatura científica (BRITZ et al., 2006; SLAVOV, 2017). O teor de MO é elevado (41,7 gDQO/L), o que requer diluição para a realização do tratamento biológico por processo anaeróbio (METCALF; EDDY, 2016).

Realização



Elevados teores de MO se mostram favoráveis para a produção de hidrogênio, não limitando o processo por escassez de substrato (AMORIM, 2009).

Em virtude do baixo valor de pH apresentado pela AR (Tabela 1), condições ácidas inibem o metabolismo e crescimento de arqueias metanogênicas (VON SPERLING, 1998; PRAZERES, CARVALHO; RIVAS, 2012), inicialmente presentes no lodo anaeróbio inoculado no reator AnSTBR, o que confirma a ausência de CH<sub>4</sub> no biogás gerado (Figura 3). Ademais, verifica-se que a fração orgânica da AR foi majoritariamente constituída de carboidratos, seguido de proteínas e lipídeos, o último representado pelo teor de glicerol obtido como produto da hidrólise enzimática (VON SPERLING, 1998).

Se descartada sem tratamento prévio, a alta concentração de nutrientes e moléculas orgânicas na AR de laticínio podem impactar o equilíbrio ambiental, especificamente de coleções hídricas (ALVES, 2023; BELLA; RAO, 2021). Assim, a biodigestão anaeróbia é classificada como uma importante ferramenta para tratamento e geração de energia renovável. Sua teoria subjacente não é recente, entretanto, pesquisas atuais são direcionadas para a otimização do processo sob diversas condições nutricionais e ambientais, retomando o interesse de pesquisa na área (ALVES, 2023).

Visando a produção de hidrogênio pela rota de biodigestão anaeróbia da AR de laticínio, em fase ácida, a Figura 1 apresenta o perfil de remoção de DQO ao longo dos 24 dias de operação do reator AnSTBR em TDH de 42h, à 37°C.

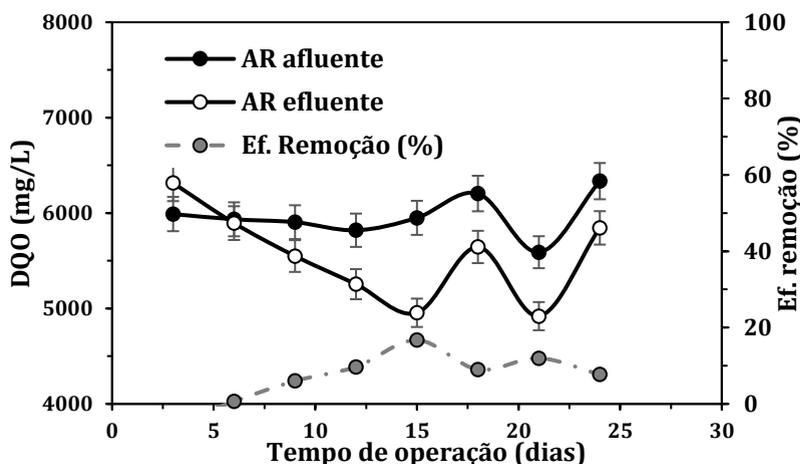


Figura 1. Perfil de remoção de DQO da AR de laticínio durante a operação do reator AnSTBR.

De acordo com a Figura 1, o perfil de eficiência de remoção de DQO apresentando pelo reator AnSTBR, nas condições do ensaio experimental, é característico para o desempenho de reator de fase ácida (ALVES, 2023; METCALF; EDDY, 2016). Neste contexto, a eficiência de remoção de matéria orgânica é baixa devido à conversão dos constituintes iniciais da AR em intermediários do processo fermentativo, não sendo conduzido à forma mais oxidada (mineralizada) (SLAVOV, 2017; PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012). Assim, no processo de fase ácida, os produtos da etapa de hidrólise são convertidos em ácidos orgânicos, dióxido de carbono, hidrogênio e outros. O hidrogênio obtido é de fundamental importância para que o processo de biodigestão aconteça, abordando a discussão sobre a relação sintrófica de transferência de hidrogênio interespecies (METCALF; EDDY, 2016).

Na falta ou ausência de alcalinidade para manutenção do potencial hidrogeniônico do meio líquido, a produção e acúmulo de ácidos orgânicos podem interferir no valor de pH observado (SLAVOV, 2017). A Figura 2 apresenta o perfil de pH afluente e efluente durante a operação do reator AnSTBR, em TDH de 42h, à 37°C.

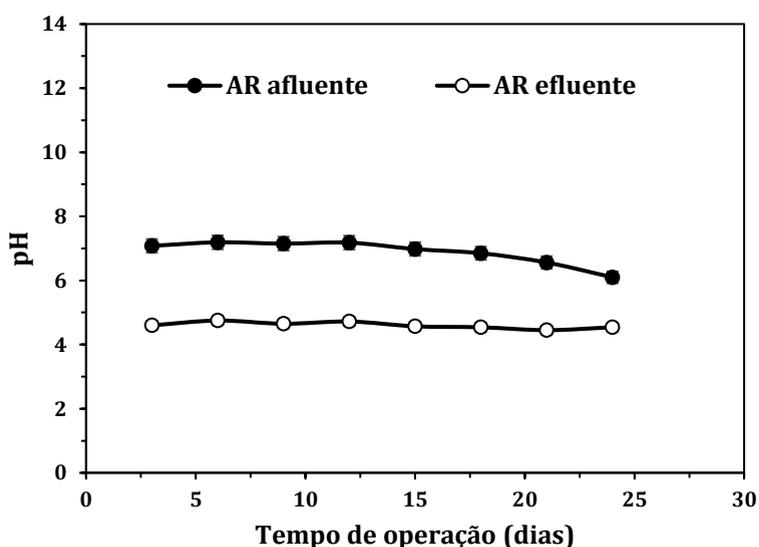


Figura 2. Perfil de pH afluente e efluente da AR de laticínio durante a operação do reator AnSTBR.



Observa-se que o valor de pH efluente foi próximo de 4,5 (ácido) para todas as amostras analisadas durante a operação do reator AnSTBR (Figura 2). Mesmo com o ajuste inicial do afluente em 7,0, pós TDH de 42 horas, o pH do meio não apresentou alcalinidade suficiente para se manter-se neutro em função da produção e acúmulo de ácidos orgânicos, dióxido de carbono e hidrogênio. Tais resultados confirmam a possível inibição das arqueias metanogênicas e corroboram os baixos resultados de remoção de DQO apresentados.

Por fim, ao longo da operação do reator AnSTBR, a produção de biogás em termos de vazão volumétrica (VBG) e porcentagens de hidrogênio e dióxido de carbono podem ser visualizados pela Figura 3.

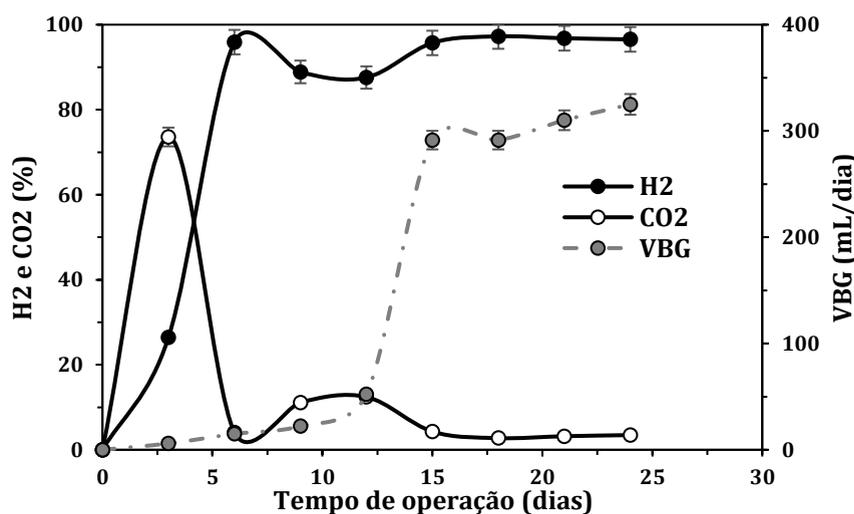


Figura 3. Vazão volumétrica de biogás, porcentagem de hidrogênio e dióxido de carbono.

Verifica-se que a vazão volumétrica de biogás aumentou significativamente após 13 dias de ensaio, passando de 50 mL/dia para cerca de 320 mL/dia (Figura 3). Tal período de transição pode estar relacionado com adaptação da biomassa granular às condições nutricionais do meio líquido, ambientais e operacionais do reator AnSTBR. Em processos biológicos, a necessidade de adaptação da biomassa é corriqueira (PERLE; KIMCHIE; SHELEF, 1995; SLAVOV, 2017).

De forma geral, a alimentação com AR de laticínio no reator contínuo AnSTBR,

Realização



nas condições do ensaio, proporcionou a produção de elevado teor de hidrogênio no biogás, superior a 90%, após cinco dias de ensaio (Figura 3). Tais resultados evidenciam o potencial de obtenção de hidrogênio via fermentação em fase ácida, trazendo benefícios para o reaproveitamento energético a partir de resíduos industriais.

## CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a obtenção de hidrogênio a partir da utilização da água residuária de laticínio, em reator AnSTBR, é possível, permitindo a obtenção de biogás altamente energético. A remoção da fração orgânica da água residuária não foi elevada, sendo característica de processos fermentativos de fase ácida.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo n° 168731/2018-5, e à Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

## REFERÊNCIAS

ALVES, A. M. **Biodigestão anaeróbia mesofílica da água residuária de laticínio em sistema conjugado de reator hidrolítico seguido de reator metanogênico**. 2023. 234 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

AMORIM, E. L. C. **Efeito da concentração de glicose e da alcalinidade na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado**. 2009. 192p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

AMORIM, E. L. C.; SADER, L. T., SILVA, E. L. Effect of substrate concentration on dark fermentation hydrogen production using an anaerobic fluidized bed reactor. **Appl. Biochem. Biotechnol**, 166, p.1248-1263, 2012.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 22<sup>a</sup> Edition. Washington, D.C, APHA, 2012.

BELLA, K., RAO, P. V. Anaerobic digestion of dairy wastewater: effect of different parameters and co-digestion options—a review. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2021.

Realização



BRITZ, J. T.; VAN SCALWYK, C.; HUNG, Y. T. Treatment of dairy processing wastewaters. In: WANG, L. K., HUNG, Y. T.; LO, H. H.; YAPIJAKIS, C., editors. **Waste treatment in the food processing industry**. USA: CRC Press, p.1-25, 2006.

DOMINGUES, R. F.; SANCHES, T.; SILVA, G. S.; BUENO, B. E.; RIBEIRO, R.; KAMIMURA, E. S.; FRANZOLIN NETO, R.; TOMMASO, G. Effect of enzymatic pretreatment on the anaerobic digestion of milk fat for biogas production. **Food Res. Int.**, v. 73, p. 26–30, 2015.

DUBOIS, M. et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v.28, n.3, p.350-356, 1956.

GREENHILL, S. **Method for determination of free and combined glycerin in biodiesel**. U.S. Patent Application 10/744,272, 22 dez. 2003.

LIMA, D. M. F. **Produção de biohidrogênio a partir do soro de leite em AnSBBR com recirculação da fase líquida**. 2015. 506p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

LOWRY, O. H. et al. Protein measurement with the Folin-Phenol reagent. **J. Biol. Chem.**, v. 193, p. 265-276, 1951.

MARQUES, T. D. **Produção de hidrogênio em um reator anaeróbico de leite fluidificado a partir do soro de leite**. 2018. 75p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2018.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5ª edição. Tradução: Ivanildo Hespanhol, Jose Carlos Mierzwa. Bookman, 2016.

NAJAFPOUR, G. D.; HASHEMIYEH, B. A.; ASADI, M.; GHASEMI, M. B. Biological treatment of dairy wastewater in an upflow anaerobic sludge-fixed film bioreactor. **Am Euras J Agric Environ Sci**, v.4, p.251-7, 2008.

OTAVVIANO, L. M. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbico de leite fluidificado a partir da água residuária de soro de queijo com condição termófila**. 2014. 120p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

PARZIANELLO, J. E. **Avaliação da biodigestão anaeróbia da mistura de resíduos avícolas e lácteos**. 2011. 36 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2011.

PERLE, M.; KIMCHIE, S.; SHELEF, G. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. **Water Research**, v. 29, n. 6, p.1549-1554, 1995.

PERNA, V. et al. Hydrogen production in an upflow anaerobic packed bed reactor used to treat cheese whey. **Int. J. Hydrog. Energy**, v.38, n.1, p.54-62, 2013.

PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Cheese whey management: a review. **J Envir Man.**, v.110, p.48–68, 2012.

Realização





REN, N. Q. et al. Biological hydrogen production in continuous stirred tank reactor systems with suspended and attached microbial growth. **Int. J. Hydrog. Energy**, v.35, p.2807-2813, 2010.

SLAVOV, A. K. General Characteristics and Treatment Possibilities of Dairy Wastewater – A Review. **Food Technol. Biotechnol.**, v. 55, p.14–28, 2017.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, v.1, 2ªed, Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1998.

Realização