

## Eixo Temático: Inovação e Sustentabilidade

### DEGRADAÇÃO DE GLICEROL A PARTIR DA DIGESTÃO ANAERÓBIA SOB CONDIÇÕES TERMOFÍLICAS E SEM AGITAÇÃO VISANDO A PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO

### DETERIORATION OF GLYCEROL FROM ANAEROBIC DIGESTION IN THERMOPHILIC AND NOT SHAKE CONDITIONS AIMING AT BIOHYDROGEN PRODUCTION

Eduarda Bracher, Fabiane Granzotto, Caroline Denise Noronha De Lima, Raquel Kuhn e Ronaldo Hoffmann

#### RESUMO

Devido a crescente preocupação com o meio ambiente, eficiência energética e elevados custos da energia, tornam-se necessários estudos que busquem fontes alternativas e renováveis de energia. O glicerol, um subproduto da indústria de biodiesel, devido há elevada produção, torna-se um resíduo. Uma alternativa para este resíduo é a digestão anaeróbia, onde o produto final deste processo são: biofertilizante e biogás; este último possui em sua composição CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. O biohidrogênio tem alto teor energético e pode ser utilizado como fonte de energia renovável. O objetivo do trabalho foi realizar a cinética de degradação do glicerol a partir da digestão anaeróbia, visando o tratamento e produção de biohidrogênio. Os ensaios foram realizados em Erlenmeyer, com volume útil 300 mL, mantidos em estufa 55°C. O lodo passou por um tratamento a 80°C durante 30 min e pH 5,5. Foi estudada a relação C/N 40, 80 e 120 utilizando meio Del Nery e glicerol como fonte de carbono. Foram avaliados pH e demanda química de oxigênio (DQO), semanalmente. O melhor resultado de redução de DQO foi com a relação C/N de 40, alcançando ao final de 13 semanas 85,4%. No mesmo período utilizando relação C/N 80 e 120 a redução foi 64,3% e 37,2%, respectivamente. O glicerol tem aplicabilidade na digestão anaeróbia e potencial para produção de biohidrogênio.

**Palavras-chave:** acetogênese, biohidrogênio, glicerol, tratamento anaeróbio, sustentabilidade.

#### ABSTRACT

Due to growing concern over the environment, energy efficiency and high energy costs, become necessary studies that seek alternative and renewable energy sources. Glycerol, a by-product of the biodiesel industry, because there is a high output, it becomes a residue. An alternative to this residue is anaerobic digestion, where the final product of this process are biogas and biofertilizer; the latter has in its composition CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. The biohydrogen has high energy content and can be used as a source of renewable energy. The aim of the study was to glycerol degradation kinetics from anaerobic digestion, in order to treat and biohydrogen production. Assays were performed in Erlenmeyer with working volume 300 ml, maintained at 55 ° C oven. The sludge has undergone a treatment at 80 for 30 min and pH 5.5. It studied the C/N 40, 80 and 120 using media Del Nery and glycerol as carbon source. They were evaluated pH and chemical oxygen demand (COD), weekly. The best result COD reduction was in the C/N ratio of 40 reaching the end of 13 weeks 85.4%. In the same period using the C/N 80 and 120 reduction was 64.3% and 37.2%, respectively. Glycerol is applicable to anaerobic digestion and potential for biohydrogen production.

**Keywords:** acetogenesis, hydrogen, glycerol, anaerobic treatment, sustainability.

## 1 INTRODUÇÃO

Devido a grande preocupação com o meio ambiente e também a crise energética, fontes alternativas de energia não poluentes ao meio ambiente vem se tornando alvo de pesquisas. O uso de subprodutos industriais, como glicerol, soro de leite, bagaço, vem sendo estudados para a obtenção de energia, pois devido a sua elevada produção tornam-se resíduos e devem ser destinados a um tratamento. Estes resíduos possuem, em sua composição, nutrientes que podem ser utilizados por micro-organismos, e a digestão anaeróbia é uma opção tanto para o tratamento, quanto para obtenção de energia a partir destes resíduos.

O glicerol é um subproduto da produção de biodiesel, este subproduto atualmente é utilizado na indústria de fármacos, alimentos, cosméticos, têxtil e tintas. Porém a produção de biodiesel vem aumentando, devido ao incremento deste biocombustível ao diesel e estas indústrias não tem capacidade para absorver toda produção de glicerol, tornando-o um resíduo. A produção de glicerol no Brasil em 2014 foi de aproximadamente 430,89 mil toneladas, segundo dados da ANP. Estima-se que para cada 10 kg de biodiesel produzido são gerados 1 kg de glicerol. Assim novas pesquisas vêm sendo desenvolvidas a fim de encontrar um novo destino para o glicerol, e uma forma promissora para utilização seria a produção de combustíveis como, por exemplo, o biohidrogênio.

A digestão anaeróbia consiste em uma fermentação (sem presença de oxigênio) para degradação de compostos e produção de biogás, este processo abrange as etapas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, em que estão envolvidos diversos micro-organismos e reações bioquímicas (FONSECA e TEIXEIRA, 2007). Os principais gases formados nesta fermentação são em maiores proporções o metano (70%), dióxido de carbono e o biohidrogênio também é produzido (JAIN et al, 2015). Existem diversos fatores que interferem na produção e composição do biogás, como pH, temperatura, razão C/N, fonte de substrato, entre outros (DEEPANRAJ; SIVASUBRAMANIAN; JAYARAJ, 2015). A produção de biohidrogênio pode ser aumentada através da aplicação de pré-tratamento ao inóculo, a fim de eliminar as bactérias metanogênicas. Estes pré-tratamentos podem ser físicos ou químicos, estudos comprovam sua eficiência na remoção destas bactérias (SIRGH; ZULARISAM, 2015).

O hidrogênio é um combustível promissor, pois tem alto teor de energia,  $122 \text{ kJ.g}^{-1}$ , possuindo poder energético de aproximadamente 2,75 vezes superior à gasolina e o produto da queima é somente água. A produção de hidrogênio atualmente ainda é a partir de combustíveis fósseis, representando 98% do total produzido (SIRGH; ZULARISAM, 2015). Estima-se que em 2025 a contribuição de hidrogênio na matriz energética alcançará entre 8% a 10% e em 2040 haverá veículos movidos a hidrogênio. A produção biológica de biohidrogênio é uma alternativa interessante com relação ao custo financeiro, energético, uso do resíduo e, também, ecologicamente correta (FERREIRA, 2014).

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo da cinética de consumo de glicerol na digestão anaeróbia, visando o tratamento deste resíduo e produção de biohidrogênio.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado lodo anaeróbio de reator UASB e o glicerol foi fornecido pela empresa BSBIOS – Passo Fundo/ RS. A Tabela 1 apresenta a caracterização do glicerol utilizado no trabalho.

Tabela 1 - Caracterização do glicerol utilizado no trabalho.

Parâmetro	Resultado (%)
Umidade	12,15
Glicerol	82,69
Cinzas	3,26
Cloreto de sódio	3,61
pH	5,34
Teor de metanol	0,04

Fonte: BSBIOS

O lodo passou por um pré-tratamento a 80°C durante 30 min, para eliminação das bactérias metanogênicas e o pH ajustado para 5,5 (SIRGH; ZULARISAM, 2015).

Os ensaios foram realizadas em Erlenmeyer de 500 mL, com volume útil 300 mL, o experimento foi realizado em estufa a temperatura de 55°C. O glicerol foi utilizado como fonte de carbono e a concentração avaliada foi relação de carbono/nitrogênio 40, 80 e 120 ao meio de cultivo. O meio de cultivo utilizado foi o meio Del Nery, apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição do resíduo sintético utilizado para partida do reator.

Composição	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
Ureia	125,0
Fosfato de potássio monobásico	85
Fosfato de potássio dibásico	21,7
Fosfato de sódio dibásico	33,4
Cloreto de cálcio	47
Sulfato de níquel	1
Sulfato ferroso	5
Cloreto férrico	0,5
Cloreto de cobalto	0,08

Fonte: Del Nery, 1987, adaptado Ferreira, 2015.

Para a solubilização do glicerol ao meio de cultivo foi necessário elevar a temperatura do glicerol entre 40°C e 60°C, o pH do meio de cultivo foi ajustado para 6 a 7. Os ensaios foram avaliados semanalmente, determinando a demanda química de oxigênio (DQO), a partir do método refluxo fechado e verificado pH (APHA, 2005).

A remoção cumulativa de DQO foi calculada a partir da Equação 1, apresentada abaixo.

$$\% DQO_{remoção\ cumulativa\ t} = \frac{DQO_{t\ inicial} - DQO_t}{DQO_{t\ inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

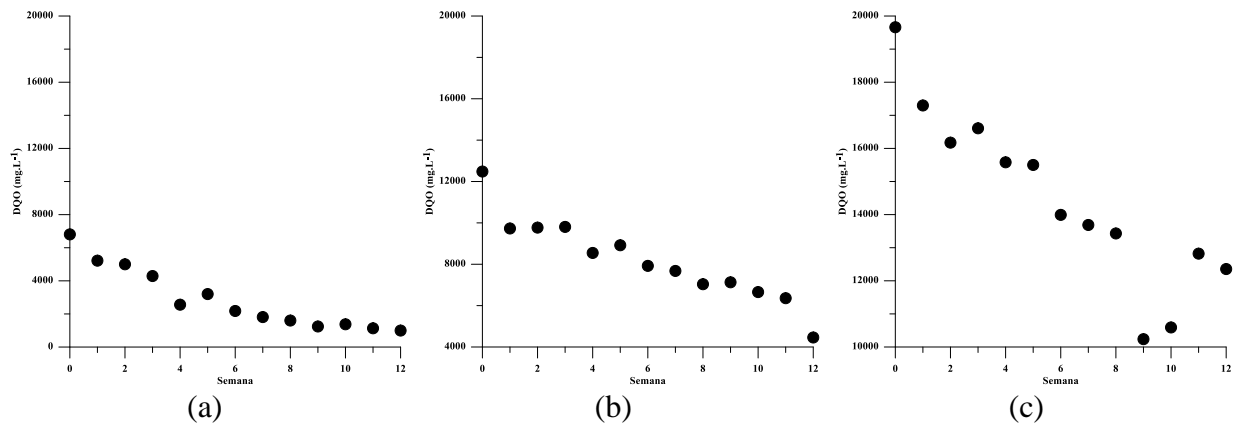
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados foi possível observar que a maior redução da demanda química de oxigênio (DQO) foi obtido na relação C/N 120, foi reduzido ao final de 13 semanas 6.840,14 mg.L<sup>-1</sup> (Figura 1). Nos demais ensaios, relação C/N 40 e 80, ao final de 13 semanas a redução da DQO foi 5810,3 mg.L<sup>-1</sup> e 6.122,46 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Desta forma foi possível verificar que em relações maiores de C/N a redução da DQO é maior, devido a maior concentração de carbono disponível no meio de cultivo.

Apesar de verificado por Ferreira, 2014, que reatores acidogênio apresentam baixa eficiência de remoção de DQO, cerca de 15%, o presente trabalho obteve remoção de DQO de 6805,84 mg.L<sup>-1</sup> para 995,54 mg.L<sup>-1</sup>, resultado representativo em relação a demais trabalhos estudados (FERNANDES, 2008; FERREIRA, 2014). Também é importante salientar que o

valor de DQO inclui além do glicerol residual, alguns metabólitos (ácidos orgânicos, álcool) produzidos durante o processo (FERREIRA, 2014).

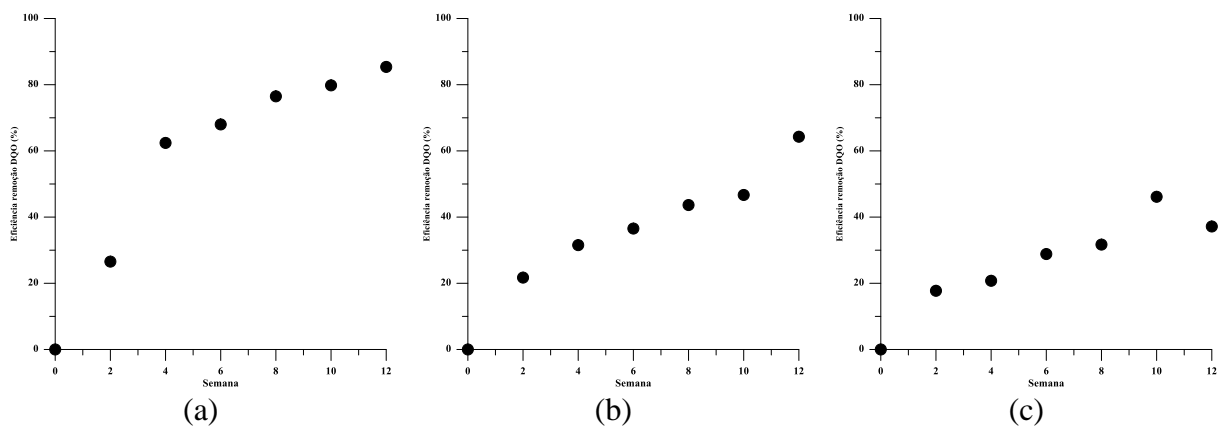
Figura 1 – Cinética de redução da demanda química de oxigênio nas diferentes relações de carbono/nitrogênio, 40 (a), 80 (b) e 120 (c).



A eficiência de remoção da matéria orgânica em função da demanda química de oxigênio foi maior no ensaio com relação C/N de 40, alcançando 85,37 %, na relação C/N 80 a eficiência de remoção foi 64,27 % (Figura 2). No ensaio com relação C/N 120, a eficiência de remoção foi 64,27 %, ao final de 13 semanas. Pode-se observar que em concentração superiores de carbono a eficiência de remoção de DQO foi baixo, porém se obteve maior redução de DQO.

Estudos realizados por Albuquerque (2014) pode-se observar que o aumento da concentração da fonte de carbono causa a redução da eficiência de remoção de DQO, verificou-se o mesmo comportamento no presente trabalho. Este fenômeno pode ser explicado segundo estudo realizado por Hutnan et al., (2009) que verificou que a degradação anaeróbia de glicerol bruto é sensível a altas cargas orgânicas. A partir destas conclusões, pode-se concluir que a relação C/N 120 reduz a eficiência de remoção de DQO, desta forma tornando-se prejudicial a fins de tratamento do glicerol.

Figura 2 – Eficiência de redução da demanda química de oxigênio nas diferentes relações de carbono/nitrogênio, 40 (a), 80 (b) e 120 (c).



Em relação a produção de biohidrogênio, verificou-se que em concentrações baixas de nitrogênio a produção de biohidrogênio foi estimulada, controlando o crescimento celular.

Segundo Rojas (2010) melhores resultados para produção de biohidrogênio foram obtidos com a relação C/N 140, havendo aumento de 3,5 vezes da produtividade de biohidrogênio comparado com a relação C/N 40. Acredita-se que a limitação da fonte de nitrogênio causou um desvio do metabolismo, reduzindo o crescimento celular. Aumentando esta relação C/N para 190 a produtividade de biohidrogênio é reduzida, podendo haver deficiência nutricional mais grave, levando a redução de produtividade e desta forma evidenciando a importância do uso de relação C/N adequada para a produção de biohidrogênio (ROJAS, 2010).

O pH manteve-se entre 6 e 7, visto este ser o pH ideal para a produção de biohidrogênio. Este parâmetro é muito importante no processo, alterando a atividade da enzima desidrogenase, também reduzindo a atividade metabólica de bactérias produtoras de biohidrogênio (WANG; WAN, 2008).

#### 4 CONCLUSÃO

Conclui-se que a maior remoção de matéria orgânica foi obtida com a relação C/N 120, porém a maior eficiência de remoção, ao longo de 13 semanas, foi obtida com a relação C/N de 40. Quando se avalia a possibilidade de produção de biohidrogênio, os melhores resultados encontrados na literatura apontam que a limitação de nitrogênio causa maior produtividade de biohidrogênio. Com isso a relação C/N 120 possui maior potencial para produção de biohidrogênio, além de possui razoável remoção de matéria orgânica.

#### REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL.  
**Boletim mensal do biodiesel.** Janeiro, 2015.

AKUTSU, Y.; LEE, D. Y.; LI, Y. Y.; NOIKE, T. Hydrogen production potentials and fermentative characteristics of various substrates with different heat-pretreated natural microflora.  
**International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 13, p. 5365-5372, 2009.

ALBUQUERQUE, A. F. G. **Tratamento do glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel visando a geração de metano.** Dissertação mestrado em Biotecnologia. Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.

ANDRADE, M. R. **Biosistema para produção de biomassa microalgal e biometano.** Tese doutorado Engenharia e Ciência de Alimentos. Universidade Federal do Rio Grande. 2009.

DEEPANRAJ, B.; SIVASUBRAMANIAN, V.; JAYARAJ S. Kinetic study on the effect of temperature on biogás production using a lab scale batch reactor. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. V. 121, p. 100-104, 2015.

FERNANDES, B. S. **Tratamento do glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel visando a geração de metano.** Tese de doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo, 2008.

FERREIRA, J. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidizado a partir de glicerol bruto sob condições termofílicas.** Dissertação mestrado. Universidade Federal de São Carlos. 2014.

HUTNAN, M.; KOLESÁROVÁ, N.; BODIK, I.; SPALKOVÁ, V.; LAZOR, M. Possibilities of anaerobic treatment of crude glycerol from biodiesel production. **36TH International Conference Of Ssche. Anais.** p.156 p, 2009.

RAMOS, L. R.; SILVA, E. L. Efeito da temperatura na produção de hidrogênio através de fermentação acidogênica de soro de leite em reator anaeróbio de leite fluidizado termofílico. **XX Simpósio Nacional de Bioprocessos**, 2015.

RAMOS, L. R.; SILVA, E. L. Efeito do tempo de detenção hidráulica na produção de hidrogênio através de fermentação acidogênica de soro de leite em reator anaeróbio de leite granular expandido. **XX Simpósio Nacional de Bioprocessos**, 2015.

RAZAVIARANI, V.; BUCHANAN, I. D. Anaerobic co-digestion of waste biodiesel glycerin with sludge municipal wastewater microbial community structure and dynamics reactor performance. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 8-17, 2015.

RIVERO, M.; SOLERA, R.; PEREZ, M. Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge with glycerol: Enhanced biohydrogen production. **Hydrogen Energy**. V. 39, p 2481-2488, 2014.

ROBRA, S. **Uso da glicerina bruta em biodigestão anaeróbia: Aspectos tecnológicos, ambientais e ecológicos**. Dissertação mestrado. Programa de Pós Graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente. Universidade Estadual de Santa Cruz, 2006.

ROJAS, M. del P. A. **Influência da relação C/N na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leite fixo**. Dissertação mestrado Engenharia Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo, 2010.

SIRGH, L., ZULARISAM, A. W. Methods for enhancing bio-hydrogen productions from biological process: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. V. 21, p. 70-80, 2015.

WANG Ying, CAI DongLian,. Applications of fish oil lipid emulsion in severe acute pancreatitis. **Pharmaceutical Care and Research**. V. 11, p. 390-393, 2011.

WANG, J.; WAN, W. Optimization of fermentative hydrogen production process by response surface methodology. **International journal of hydrogen production**, v. 33, p. 6976 – 6984.