

## Produção de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> a partir de resíduos orgânicos produzidos pela restauração

Madalena Alves

### Introdução

O crescente consumo de energia verificado a nível mundial e a rápida depleção das reservas fósseis têm preocupado a humanidade, na medida em que está associada a severos danos ambientais. Actualmente, torna-se urgente a redução das emissões de dióxido de carbono através do aumento de eficiência na produção de electricidade, bem como através do uso mais racional da energia especialmente no sector industrial e dos transportes. Outra opção é a substituição dos combustíveis fósseis, que provocam elevados níveis de emissões de CO<sub>2</sub>, por outros combustíveis fósseis com menores emissões, por exemplo o gás natural em substituição do carvão. Uma abordagem mais radical consiste na utilização de energia produzida a partir de fontes renováveis tais como o sol, o vento, as ondas, ou a biomassa [1]. Actualmente 85% da energia consumida no mundo inteiro provém de combustíveis fósseis, 7% é energia nuclear e 8% são energias renováveis (principalmente combustão de madeira e hídrica) [3]. A transformação da energia solar em formas úteis à humanidade coloca problemas tecnológicos, mas as limitações à implementação de processos de produção de energia a partir de fontes renováveis são sobretudo económicas. Por exemplo, o preço actual do etanol é de 16 Euros/GJ que é mais do dobro do custo da gasolina [7 Euro/GJ, em 2003]. Os custos actuais de produção de electricidade a partir de várias fontes renováveis na união europeia são [1]: pilhas fotovoltaicas: 0,30 – 0,80 Euro/Kwh, hídrica: 0,04 – 0,25 Euro/kWh, biomassa: 0,07 – 0,19 Euro/kWh e eólica: 0,04 – 0,08 Euro/kWh. Estes preços podem ser comparados com preços praticados para a energia eléctrica produzida a partir de fontes fósseis: 0,03 – 0,05 Euro/kWh [1]. Com a tecnologia presentemente disponível, o custo da energia renovável é cerca de 2 a 3 vezes o custo da energia obtida a partir dos combustíveis fósseis. No entanto, tem-se verificado uma tendência decrescente nas últimas décadas, que certamente continuará no futuro, se houver investimentos significativos em I&D neste domínio. No curto e médio prazo, contudo, será necessário criar políticas de incentivos financeiros e fiscais e implementar regulações supranacionais, tais como a Directiva n.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes, transcrita para o quadro legislativo português através do recente Decreto-Lei 62/2006 de 21 de Março que obriga à introdução de biocombustível no sector dos transportes. A longo prazo será necessário desenvolver tecnologia que permita a produção em grande escala de energias renováveis de forma económica. Pensando à escala global, e de acordo com cenários da Shell, em 2050 a necessidade de renováveis atingirá 30% do total consumido, ou seja cerca de 280-335 EJ [3]. A maior parte desta energia verde terá de ser produzida a partir de turbinas eólicas, células fotovoltaicas, centrais hídricas e mini-hídricas, pela digestão ou gasificação de biomassa e na forma de combustíveis líquidos e gasosos produzidos a partir de biomassa.

Na exploração de fontes alternativas e mais sustentáveis de energia, o Hidrogénio é considerado um vector energético viável. No futuro da economia energética o hidrogénio terá um papel preponderante como fonte de energia limpa, para

utilização em pilhas de combustível que podem ser utilizadas na indústria automóvel, e na produção descentralizada de energia [1]. O Hidrogénio tem um elevado conteúdo energético (122 kJ/g) que é cerca de 2,5 vezes superior ao dos hidrocarbonetos. O maior obstáculo à utilização de hidrogénio como combustível é a sua indisponibilidade na natureza e a necessidade de encontrar métodos de produção a baixo custo. A transição de uma economia baseada nos combustíveis fósseis para uma economia do Hidrogénio configura enormes desafios técnicos a nível da produção, armazenamento e distribuição do mesmo [5].

A carência de hidrogénio não está limitada à sua utilização como fonte energética. Na produção de certos químicos, na hidrogenação de óleos e gorduras na indústria alimentar, na produção de equipamentos electrónicos, no processamento do aço, etc, há necessidade de utilizar hidrogénio. O Programa Americano de Hidrogénio estima que em 2025 a contribuição do Hidrogénio para o mercado global de energia atingirá os 8-10% e que em 2040 haverá veículos a hidrogénio em todos os estados americanos [6,7]

Os métodos convencionais para produzir hidrogénio incluem o "steam-reforming" do metano e de outros hidrocarbonetos, a oxidação parcial e não catalítica de combustíveis fósseis e combinações dos dois. No entanto estes métodos processam-se a altas temperaturas, requerendo energia. Outros métodos incluem o uso de membranas, a oxidação selectiva de metano e a desidrogenação oxidativa [6]. O hidrogénio pode também ser obtido a partir de fontes renováveis tais como biomassa e água. A electrólise da água é talvez o processo mais limpo para a produção de hidrogénio, mas a sua aplicação será certamente restrita a zonas onde o custo da energia eléctrica é baixo, uma vez que este representa cerca de 80% do custo de produção. Adicionalmente, a água deverá ser desmineralizada para impedir a formação de depósitos nos eléctrodos. Num cenário ideal pode pensar-se na utilização de painéis fotovoltaicos para obter a energia (renovável) necessária à produção de hidrogénio [6]. A produção biológica de hidrogénio pode ser uma alternativa viável aos métodos apresentados. O hidrogénio produzido a partir de biomassa e/ou da fracção biodegradável de resíduos, para utilização como biocombustível é também denominado de Bio-hidrogénio (DL 62-2006 de 21/3). A produção de Bio-hidrogénio combinada com o tratamento de resíduos orgânicos, integra os princípios do desenvolvimento sustentado e da minimização e tratamento de resíduos, numa clara aproximação às chamadas "tecnologias verdes".

Há vários tipos de microrganismos, tais como anaeróbios, aeróbios, bactérias fotossintéticas e cianobactérias que podem produzir Hidrogénio. A produção de H<sub>2</sub> via fermentação anaeróbia, levada a cabo por consórcios de Clostridia e Enterobacter, tem vantagens: o rendimento de produção é elevado e a taxa de produção é constante e independente da existência de luz solar. Esta fermentação chamada vulgarmente "dark fermentation" por não requerer a presença de luz solar, tem a vantagem de ser adequada para uma produção continuada (dia e noite) a partir de resíduos opacos tais como a fracção orgânica dos resíduos sólidos urbanos. A dificuldade deste tipo de processo reside na selecção eficiente de um inóculo misto que não contenha bactérias consumidoras de hidrogénio tais como metanogénicas hidrogenotróficas, bactérias homoacetogénicas ou sulfato-redutoras. A manutenção de uma baixa pressão parcial de hidrogénio no reactor é também um aspecto chave que influencia a distribuição dos produtos da fermentação.

Os critérios a ter em conta na escolha do tipo de resíduo a ser usado na produção de bio-hidrogénio são a disponibilidade, custo, conteúdo em hidratos de carbono e

biodegradabilidade. Açúcares simples como glucose, sacarose, e lactose são biodegradáveis e portanto são substratos preferenciais para a produção de hidrogénio, embora de custo elevado. Outros resíduos incluem amido e celulose de origem agrícola, águas residuais ricas em hidratos de carbono e lamas de estações de tratamento. O amido é hidrolisado a glucose e maltose através de hidrólise ácida ou enzimática seguida da conversão dos hidratos de carbono a ácidos orgânicos e hidrogénio. Os complexos lenhocelulósicos requerem um pré-tratamento de remoção da lenhina antes da fermentação. Efluentes de indústrias alimentares como de azeite, leite, queijo podem ser também usadas para a produção de bio-hidrogénio.

Embora potencialmente interessante, a produção sustentada de bio-hidrogénio como vector energético, está ainda na sua infância e apresenta alguns desafios, especialmente no que respeita ao desenvolvimento de processos contínuos utilizando substratos complexos e culturas microbianas mistas. Os principais aspectos a ter em conta estão relacionados com a selecção do inóculo, a selecção dos percursos metabólicos e das populações microbianas (o modo de suprimir a actividade hidrogenotrófica é um ponto chave) e as condições operatórias de pH, temperatura e tempo de retenção hidráulico. Pensa-se que os processos hipertermofílicos (em torno dos 70 °C) têm vantagem sobre os mesofílicos ou até sobre os termofílicos em termos de selecção microbiana porque, nessas condições, verifica-se um desvio do metabolismo direccionado para a produção de hidrogénio. Além disso, o equilíbrio termodinâmico da reacção de produção de H<sub>2</sub> a partir de acetato é favorecido.

A produção de bio-hidrogénio é viável e está demonstrada, mas ainda não existe tecnologia comercialmente disponível e há várias questões práticas relacionadas com a exequibilidade do desenvolvimento de aplicações comerciais. Poderão os processos de produção de bio-hidrogénio por via fermentativa ser combinados eficientemente com a tecnologia das pilhas de combustível para gerar electricidade numa escala com interesse prático?

Talvez por ser ainda uma área recente, parece haver alguma falta de coordenação entre os investigadores que se dedicam ao estudo dos processos de produção de bio-hidrogénio e os engenheiros que desenvolvem as pilhas de combustível. Informação recíproca entre estes dois universos de desenvolvimento é absolutamente necessária no momento presente.

Um dos cenários que se apresenta promissor a nível da produção de hidrogénio é a sua associação à geração descentralizada de energia acoplando produção e utilização in-situ. Levin et al., 2004 [9] fizeram um estudo comparativo sobre os vários processos produtores de bio-hidrogénio e avaliaram os requisitos em termos de volume de bioreactor para abastecer pilhas de hidrogénio de 1 a 5 kW. Calcularam fluxos de hidrogénio necessários entre 23.9 e 119.7 mol/hora (535 a 2681 litros PTN/hora), assumindo a utilização de 95% do Hidrogénio alimentado, uma eficiência de 50% e uma voltagem de 0.779V. Concluíram ainda que, com os processos de "dark fermentation" usando culturas mistas, será possível, abastecer uma pilha de 5 kW, usando um biorreactor de 1000 litros, que é possível de instalar na cave de uma habitação comum, para fornecimento de energia eléctrica pelo processo "dark fermentation" acoplado a uma pilha de hidrogénio. Utilizando a fracção biodegradável dos resíduos da habitação será possível neste cenário produzir energia eléctrica de forma descentralizada usando a tecnologia do hidrogénio. Segundo o referido estudo, para uma habitação típica situada no Estado de British

Columbia no Canadá, com consumo médio de 12971 kwh de electricidade por ano, uma pilha de hidrogénio de 1.5 kW será suficiente para satisfazer a necessidade em electricidade. Em situações de picos de consumo, é razoável considerar que 5 kW de potência será suficiente para abastecimento de uma casa típica com aquecimento eléctrico, em situações de picos de consumo. Em situações de menor consumo, pode configurar-se um sistema local de geração e distribuição de electricidade em pequena escala. Nos Estados Unidos estão presentemente a promover os programas "net-metering" que permitem a venda à rede eléctrica, de energia excedentária produzida a partir de fontes renováveis de forma descentralizada [9].

### Investigação e Desenvolvimento

No Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho, decorre presentemente um projecto financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, que visa a produção de bio-hidrogénio a partir de resíduos orgânicos em condições hipertermofílicas (temperaturas entre 55 e 70 °C). No âmbito deste projecto (FCT/POCI/ENR/57786/2004) são estudados diferentes processos de selecção do inóculo e diferentes composições de resíduo, de modo a obter uma produção de hidrogénio estável num processo contínuo. O processo de produção de hidrogénio será combinado com um processo metanogénico em que a fracção não convertida constituída essencialmente por ácidos gordos voláteis, é posteriormente transformada em biogás (conforme ilustrado na Figura).

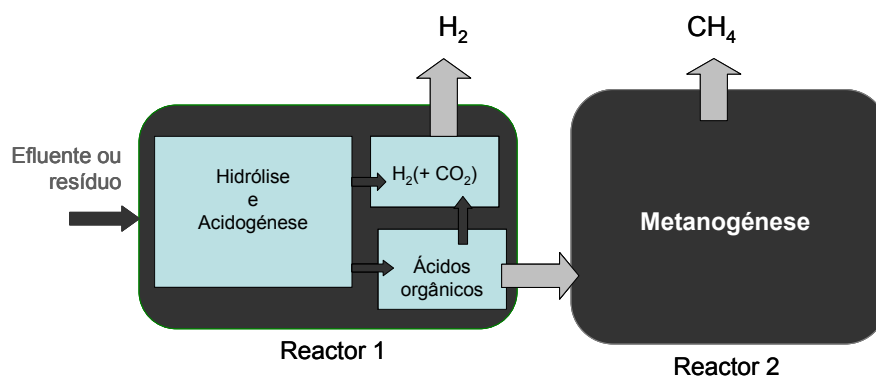


Figura1 - : Diagrama esquemático da produção combinada de hidrogénio e metano em dois reactores sequenciais.

Neste tipo de processo, a primeira etapa de conversão dos compostos orgânicos a hidrogénio (reactor 1) deverá ser favorecida através da manipulação das condições operatórias e inibição dos microorganismos metanogénicos e homoacetogénicos. A actividade metanogénica dever-se-á restringir ao reactor metanogénico (reactor 2) onde ácidos orgânicos não convertidos a hidrogénio poderão ser transformados em metano.

### Resultados preliminares

Efeitos de inibidores de actividade metanogénica e da temperatura na produção de bio-hidrogénio a partir de resíduos alimentares

Neste trabalho foi testado o efeito da utilização de inibidores da actividade metanogénica – sulfonato de bromoetano (BES) e autoclavagem – na produção de

hidrogénio em reactores batch alimentados com um resíduo alimentar sintético. Os testes de produção de bio-hidrogénio foram executados a diferentes temperaturas (37, 60 e 70 °C) e usando dois tipos diferentes de biomassa como inóculo. O inóculo A (biomassa suspensa) foi obtido de um digestor de lamas de uma ETAR municipal ao qual são habitualmente feitas adições de gorduras (provenientes da unidade de desgorduramento dos efluentes). O inóculo B (biomassa granular) foi recolhido de um reactor UASB usado no tratamento de efluente de uma indústria cervejeira. O resíduo alimentar sintético consistia numa mistura de couve, gordura, galinha e flocos de batata de modo a simular um resíduo contendo celulose, lipídios, proteínas e hidratos de carbono, respectivamente.

Os resultados obtidos com o inóculo A a 37 e 60°C revelaram uma maior produção de bio-hidrogénio nos reactores batch (e menor fase lag) aos quais foi adicionado BES, quando em comparação com os reactores em que a biomassa foi previamente autoclavada. Nos reactores operados a 70°C a produção de hidrogénio foi muito baixa ou mesmo nula.

Resultados similares foram obtidos com o inóculo B nos testes a 37 e 60°C. Contudo, em contraste com o inóculo A, verificou-se uma produção elevada de hidrogénio nos reactores operados a 70°C. Mais uma vez, nos reactores contendo BES houve uma maior produção de hidrogénio do que nos reactores em que se procedeu à prévia autoclavagem da biomassa.

Estes resultados demonstram que a inibição da actividade metanogénica mediante a adição de BES é mais efectiva do que a autoclavagem da biomassa quando se pretende aumentar o rendimento da produção de bio-hidrogénio. Adicionalmente, foi também verificado que a biomassa granular é mais resistente ao efeito de temperaturas elevadas do que a biomassa suspensa.

[1] Reith, J.H., Wijffels, R.H. Barten, H. (2003) Introduction: the perspectives of biological methane and hydrogen production. In: Bio-methane & Bio-hydrogen. J H Reith, R H Wijffels e H Barten (editores). Dutch Biological Hydrogen Foundation.

[2] Johansson, T.B., Kelly, H., Reddy A.K.N., Williams R.H. (eds), 1993. Renewable Energy. Sources for Fuels and Electricity. Earthscan publications / Island Press.

[3] Energy Needs, Choices and Possibilities. Scenarios to 2050. Shell International, 2001.

[4] Reith, J.H. den Uil, H., Van Veen, H., de Laat, W.T.A.M., Niessen, J.J., de Jong, E. Elbersen, H.W., Weusthuis, R., Van Dijken J.P., Raamsdonk, L. 2002. Co-production of bio-ethanol, electricity and heat from biomass residues. Proceedings of the 12th European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 17 - 21, Amsterdam, The Netherlands. pp. 1118 - 1123.

[5] Dunn, S. (2002) Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. Int. J. Hydrogen Energy, 27, 235-264.

[6] Armor, J.N. (1999) The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>. Appl Catal. A, 176, 159-76.

[7] United States Department of Energy. An integrated approach, development and demonstration plan. Hydrogen Pasteur Plan, 2004.

[8] Kapdan, I.K., Kargi, F. (2006) Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 569-582.

[9] Levin, D.B., Pitt, L., Love, M. (2004) Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 173-185.