

III-130 - EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO HIDROLÍTICO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE TORTAS DE OLEAGINOSAS

Carlos Henrique da Costa Braúna⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Piauí. Mestre em saneamento ambiental pela Universidade Federal do Ceará. Doutor em saneamento ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

Francisco Suetônio Bastos Mota

Engenheiro Civil e Sanitarista. Doutor em Saúde Ambiental pela Universidade de São Paulo (USP). Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará. Membro da Academia Cearense de Ciências.

Cleto Augusto Baratta Monteiro

Mestre em desenvolvimento e meio ambiente. doutor em engenharia civil, área de concentração em saneamento ambiental pela ufc. professor adjunto da universidade federal do piauí (ufpi)

Rafael Barbosa Rios

Engenheiro químico. Mestre em engenharia química, área de concentração em adsorção. Universidade Federal do Ceará (UFC).

Endereço⁽¹⁾: Rua Desembargador José Lourenço, 485 - Noivos - Teresina- PI - CEP: 30310-760 - Brasil - Tel: (86) 3231-2878- e-mail: coldways_1@hotmail.com

RESUMO

Nesta pesquisa buscou-se estudar o tratamento anaeróbio de diferentes tortas de oleaginosas, resíduos da produção do biodiesel, usando reatores anaeróbios em batelada com diferentes configurações, a fim de gerar biogás e um resíduo mais estável do ponto de vista ambiental. Foi estudada a digestão anaeróbia das tortas de mamona e algodão, inoculadas com lodo de reator UASB. Foram desenvolvidos experimentos físico-químicos a fim de acelerar a hidrólise dos substratos e, conseqüentemente, melhorar o desempenho dos reatores. Testaram-se pré-tratamentos térmico, ultrasônico, ácido e alcalino, e seus efeitos na produção de metano foram avaliados estatisticamente por meio de experimento fatorial multivariado. A pesquisa mostrou que é possível produzir metano a partir das tortas de oleaginosas, com até 0,194L CH₄ g⁻¹SV, para a torta de mamona, e 0,243 L CH₄ g⁻¹SV e 65 % de metano no biogás, para ambos os substratos. Compostos recalcitrantes presentes na composição das tortas e a produção de substâncias inibidoras impedem uma maior degradação dos substratos e conseqüente maior produção de metano. O experimento multifatorial mostrou a influência do substrato na produção de metano, no entanto, o uso dos pré-tratamentos não surtiram efeito na produção de metano. A produção de metano através da digestão anaeróbia de tortas de oleaginosas é possível, contudo uma maior eficiência do processo ainda é necessária.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos sólidos, biogás, tratamento anaeróbio, resíduos agrícolas.

INTRODUÇÃO

A produção de biogás rico em metano a partir da digestão anaeróbia de materiais orgânicos biodegradáveis fornece uma fonte versátil de energia renovável, já que metano pode ser usado em substituição a combustíveis fósseis, tanto na geração de energia e calor, como combustível para veículos, contribuindo, assim, para reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa e para diminuir os efeitos das mudanças climáticas (DE BAERE, 2004).

No Brasil, tem se dado ênfase à produção de bioetanol proveniente da cana de açúcar e biodiesel a partir de oleaginosas, como mamona, algodão, pinhão-manso e girassol (ABDALA *et al.*, 2008). Essa produção de energia pelo uso de culturas agrícolas gera resíduos que podem servir de matéria prima para digestão anaeróbia e geração de metano.

Essa indústria gera subprodutos após extração do óleo, chamados de torta ou farelo, para o quais têm se buscado alternativas de destinação final. A alimentação animal é uma opção para várias dessas tortas, devido ao seu elevado valor proteico, como torta de soja, babaçu e girassol, contudo, compostos tóxicos ao organismo

dos animais podem estar presentes em várias oleaginosas, como algodão, mamona e pinhão manso (ABDALA *et al.*, 2008).

Apesar da disponibilidade de tortas de oleaginosas como potencial substrato para a digestão anaeróbia, é necessário um estudo aprofundado de seu potencial para a geração de metano, devido à presença de compostos de difícil degradação nesses materiais. É necessário que sejam estudadas alternativas para a destinação final de tortas de oleaginosas.

Neste trabalho, estuda-se o tratamento de tortas de mamona e algodão, usando reatores anaeróbios, visando à geração de um resíduo mais estável e que cause menos impacto no meio ambiente, além de produzir biogás.

A pesquisa teve como finalidade comparar o desempenho da digestão anaeróbia de tortas de mamona e algodão, resíduos resultantes da produção do biodiesel, e testar diferentes pré-tratamentos físico-químicos a fim de acelerar a hidrólise, etapa limitante da digestão anaeróbia de compostos complexos e, consequentemente, promover uma maior produção de metano, bem como um resíduo mais estável do ponto de vista ambiental. No presente experimento foi testado o efeito dos tratamentos térmico, ultrassônico, alcalino e ácido na digestão anaeróbia das duas tortas.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi realizado um experimento com a finalidade de testar diferentes pré-tratamentos físico-químicos para as tortas de algodão e mamona. O objetivo foi acelerar a hidrólise e, consequentemente, promover uma maior produção de metano. A torta de mamona utilizada foi doada pela OLVEQ (Indústria e Comércio de Óleos Vegetais, Quixadá, CE), enquanto a torta de algodão foi doada pelo Departamento de Zootecnia da Universidade Federal do Ceará (Fortaleza, CE). Segundo os fornecedores, a torta de mamona é o resíduo pós extração do óleo, que foi obtida por meio de prensagem a frio em filtro prensa. A torta de algodão foi obtida após a extração do óleo, também por extração mecânica a frio, usando filtro prensa. Foi utilizado como inóculo lodo anaeróbio proveniente de um reator IC (Internal circulation) de uma fábrica de cerveja (AMBEV, Horizonte, CE).

O experimento foi dividido em três etapas. Na primeira etapa foi realizado um experimento de atividade metanogênica, para testar o potencial do lodo (inóculo) em relação à metanogênese (degradação de glicose) e também a capacidade de realizar hidrólise (teste hidrolítico). Na segunda etapa foi testado o efeito dos tratamentos térmico, ultrassônico, alcalino e ácido na digestão anaeróbia das tortas de mamona e algodão. Na terceira etapa foi realizado um experimento fatorial a partir dos dados coletados na segunda etapa da pesquisa. As três etapas da pesquisa são descritas a seguir.

PRIMEIRA ETAPA: TESTE DE AME (ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECIFICA)

Foram realizados testes de AME (Atividade Metanogênica Específica) e teste hidrolítico no lodo usado neste experimento, anteriormente ao teste de biodegradabilidade dos substratos utilizados nos reatores. O teste de AME seguiu a metodologia proposta por Angelidaki *et al.* (2009). No teste, foi verificada a aptidão do lodo para degradação de dois substratos diferentes, relacionados a diferentes grupos tróficos presentes no lodo, à glicose para os microrganismos acidogênicos e à celulose para os microrganismos hidrolíticos. Foi utilizada uma relação alimento/microrganismo de 0,5. No teste, foram utilizados frascos de vidro com volume total de 116 mL, fechados com lacre metálico e septo para a captura e medição do biogás através de uma seringa.

O lodo coletado foi inicialmente caracterizado em relação a sólidos suspensos voláteis (SSV). O lodo foi, então, diluído para uma concentração de 5 g SSV/L. Foi adicionada a quantidade necessária de cada substrato (glicose e celulose), em diferentes recipientes, até a obtenção de uma concentração de 2,5 gDQO/L.

Antes de serem incubadas, as amostras de inóculo e substratos tiveram o pH ajustado (6,8 – 7,2) com amostras de HCl e NaOH 0,1N. Foram adicionados macro e micronutrientes em proporções de 10 e 1 mL.L⁻¹, respectivamente, para suprimento nutricional. Todas as garrafas foram tamponadas com NaHCO₃ (bicarbonato de sódio) na proporção de 1g. g⁻¹ de DQO. Foi retirada uma amostra de 50 mL de cada amostra e entubada nos

frascos de 116 mL. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada substrato (glicose e celulose), bem como para os frascos controle (sem fonte de carbono).

Os frascos reatores, utilizados nos testes, foram incubados em um *shaker orbital* MA-420 Marconi e mantidos sob condições controladas de temperatura e agitação mecânica. O teste foi mantido por tempo suficiente para esgotar-se todo o substrato disponível aos microrganismos metanogênicos, para conversão a metano. O volume de biogás produzido era medido por método manométrico, visto que a temperatura e volume mantinham-se constantes; o acréscimo da pressão no interior do frasco representava o volume de biogás produzido no *headspace* do frasco. Para medição da pressão produzida pelo biogás, foi utilizado um medidor manométrico (WID-489 WARME) ligado a um transmissor de pressão (WARME) cuja agulha era injetada no septo dos frascos para a medição da pressão.

Os frascos foram mantidos na incubadora até não apresentarem variação na pressão manométrica, indicando que a atividade, no caso da AME, e da atividade hidrolítica haviam cessado. Depois do tempo de detenção, foi medida a concentração de sólidos suspensos voláteis das garrafas.

O valor da AME e da atividade hidrolítica foi determinado em função da equação abaixo.

$$AME = \frac{\frac{V_{CH_4}}{t}}{FC \times SSV \times \frac{V_{liq}}{1000}} \quad (1)$$

Onde V_{CH_4} = Volume de metano produzido durante o tempo de experimento, em mL

t = Tempo de duração do teste, em dias

FC = Fator de conversão estequiométrico (390 mL de CH_4 /gDQO_{REMOVIDA})

SSV = Massa estimada de micro-organismos presentes na amostra analisada (gSSL/L).

V_{liq} = Volume de amostra utilizado no teste.

O biogás produzido em ambos os testes foi caracterizado e quantificado a partir de análise cromatográfica, utilizando cromatógrafo gasoso GC 17A, marca Shimadzu, com detector de condutividade térmica (TCD). A configuração dos frascos usados no experimento é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Configuração dos reatores usados no teste de AME

Reator	Grupo trófico	Substrato
G1	Controle	-
G2	Acidogênico	Glicose
G3	Hidrolítico	Celulose

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Na Figura 1 são mostrados os valores de AME e na Figura 2 os valores do teste hidrolítico por meio da produção de metano $gDQOg^{-1}SVd^{-1}$ em função do tempo de experimento.

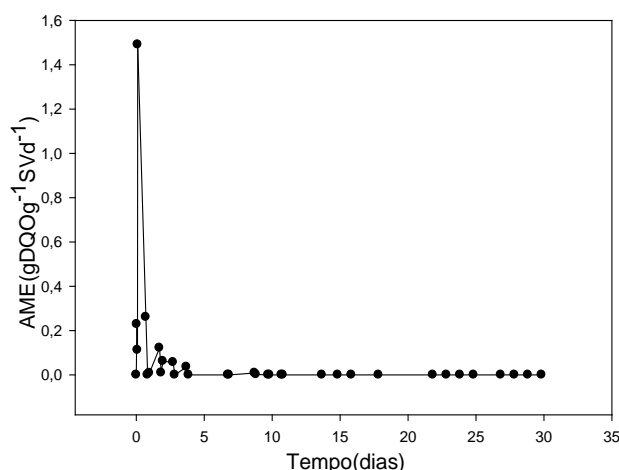


Figura 1 – Resultado do teste de AME na primeira etapa da pesquisa.

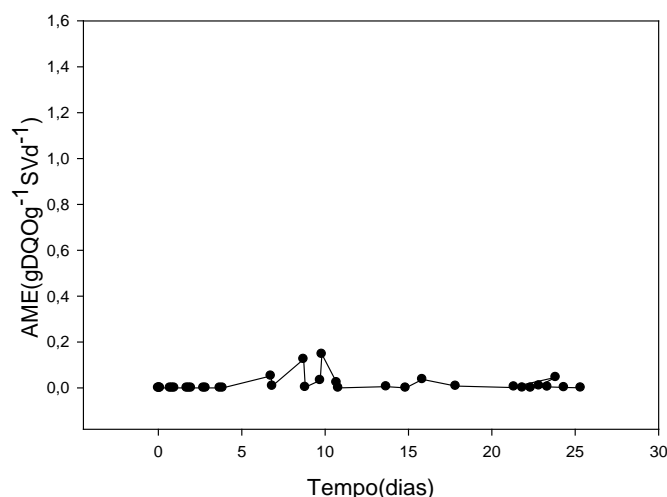


Figura 2 – Resultado do teste hidrolítico na primeira etapa da pesquisa.

O teste mostrou que o lodo anaeróbio proveniente de um reator anaeróbio de uma fábrica de cerveja apresentou uma alta atividade na degradação da glicose, atingindo, em apenas algumas horas, seu valor máximo de produção de metano, 1,49 gDQOg⁻¹SVd, em apenas três horas de incubação. A atividade em relação à glicose cessou em pouco mais de 8 dias, tendo todo o substrato sido consumido pelos microrganismos do sistema.

Em relação ao teste hidrolítico, o sistema demorou seis dias para começar a gerar biogás, indicando que o consórcio anaeróbio tem dificuldade de quebrar um composto sólido em moléculas mais simples, que possam ser prontamente utilizadas pelos microrganismos produtores de metano. O valor máximo obtido no teste hidrolítico foi de 0,24 gDQOg⁻¹SVd⁻¹, no nono dia de experimento, apenas. O material celulósico demorou bem mais tempo que a glicose para se exaurir, com o sistema produzindo metano até o vigésimo quarto dia de experimento.

SEGUNDA ETAPA: TESTE DE BIODEGRADABILIDADE

Foram utilizados reatores com 1 L de volume, feitos de acrílico. Foram usadas 10 configurações diferentes, em duplicata, com reatores controles, mais 4 pré-tratamentos diferentes, tanto para torta de algodão quanto de mamona. Na Tabela 2 são mostradas as configurações utilizadas no experimento. O lodo anaeróbio utilizado como inóculo foi proveniente de um reator anaeróbio IC (Internal Circulation) de uma estação de tratamento de

esgoto de uma fábrica de cerveja (AMBEV, Horizonte, CE.). Os reatores foram operados com temperatura controlada de 35°C e foram tamponados com uma concentração de 8,7gL⁻¹ de NaHCO₃. Foram fornecidos nutrientes aos substratos, usando um meio basal de macronutrientes e micronutrientes. As tortas foram tratadas separadamente, antes de serem adicionadas aos reatores, previamente carregados com inóculo. Os reatores foram operados com uma relação sólidos voláteis (SV) entre inóculo e substrato de 2/1 em relação a SV (sólidos voláteis) e taxa de carregamento orgânico de 10,32 gSVL⁻¹.

Tabela 2 – Configuração dos reatores na segunda etapa da pesquisa.

Reator	Substrato	Pré-tratamento
1	Algodão	Controle
2	Algodão	Térmico
3	Algodão	Ultrassônico
4	Algodão	Ácido
5	Algodão	Alcalino
6	Mamona	Controle
7	Mamona	Térmico
8	Mamona	Ultrassônico
9	Mamona	Ácido
10	Mamona	Alcalino

A seguir, mostra-se como foi realizado cada pré-tratamento hidrolítico.

- Tratamento Térmico

O tratamento térmico consistiu em autoclavar as tortas de mamona e algodão, armazenadas nas próprias garrafas que serviram como reatores, previamente trituradas, a uma pressão de 1 kgf/cm² a 120°C, por um período de 30 minutos. O equipamento utilizado foi o autoclave vertical (MARCONI, com pressão máxima de 1,5 kgf/cm². Após tratamento térmico, as tortas foram armazenadas em geladeira antes de serem adicionadas aos reatores.

O objetivo do tratamento térmico por vapor é solubilizar a hemicelulose presente no substrato, a fim de tornar a celulose mais acessível à hidrólise enzimática (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

- Tratamento ultrassônico

As tortas de mamona e algodão foram armazenadas nos próprios frascos que serviram como reatores posteriormente e foram submetidas a banho ultrassônico (Ultra som Ultracleaner 1600 A), por um período de 30 minutos, a uma frequência de 40 KHz. As tortas foram, então, armazenadas em geladeira, antes de serem levadas aos reatores.

O tratamento ultrassônico consiste na aplicação de pressão de som cíclico com uma frequência variável ou uniforme, a fim de desintegrar paredes celulares (GUVEN *et al.*, 2012). Durante a sonificação, microbolhas são formadas devido à altapressão aplicada no substrato, o que causa colapsos violentos e, consequentemente, uma alta concentração de energia é gerada em uma pequena área, lançando radicais OH⁻ que podem degradar compostos voláteis por processo de pirólise dentro dessas microbolhas (FERNANDEZ-CEGRI *et al.*, 2012).

- Tratamento ácido

Foi realizado pré-tratamento ácido, seguido de tratamento térmico, das tortas utilizadas no experimento. As tortas de mamona e algodão foram imersas em 1 L de solução ácida 0,1 N de H₂SO₄, por um período de 24 horas, sob uma temperatura controlada de 55° C, em estufa (TECNAL TE-420. O pH foi ajustado para 7, com solução de NaOH 1 molar, logo que as tortas foram retiradas da estufa. A metodologia utilizada seguiu recomendações de Rocha *et al.* (2009), que obtiveram sucesso ao utilizar tratamento ácido para hidrolisar bagaço de caju.

Após a correção do pH, as tortas foram retiradas da solução, armazenadas durante um dia na geladeira, para, então, serem utilizadas nos reatores.

- Tratamento alcalino

Foi realizado pré-tratamento alcalino, seguido de tratamento térmico, das tortas utilizadas no experimento. As tortas de mamona e algodão foram imersas em 1 L de solução alcalina 0,1 N de NaOH, por um período de 24 horas, sob uma temperatura controlada de 55° C, em estufa (TECNAL TE-420). O pH foi ajustado para 7, com solução de HCl 1 molar, logo após o período de armazenamento na estufa. Após a correção do pH, as tortas foram retiradas da solução, armazenadas durante um dia na geladeira, para, então, serem utilizadas nos reatores.

-Análises

Antes da partida, e após o tempo de detenção, os reatores foram caracterizados em relação aos seguintes parâmetros físico-químicos: ST, SV, DQO, Nitrogênio amoniacal e pH, conforme o *Standart Methods* (APHA, 2005). Durante o experimento foram realizadas análises de volume de biogás, por meio de medição do aumento da pressão nos reatores (método manométrico), sendo o volume de metano produzido para uma temperatura de 35°C. O percentual de metano no biogás foi obtido via cromatografia gasosa.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

Na Figura 3 mostram-se as produções acumuladas de metano dos reatores com torta de algodão e na Figura 4 as produções dos reatores com torta de mamona.

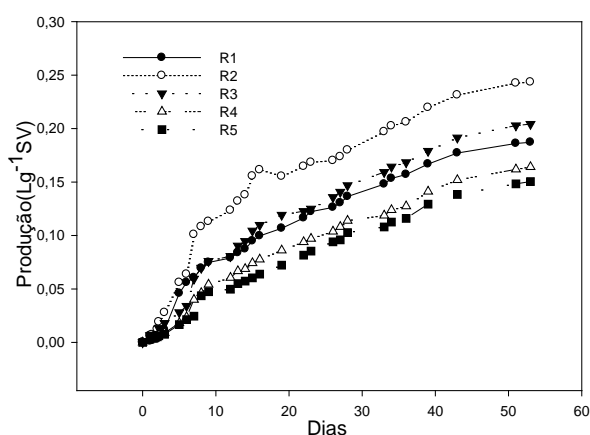


Figura 3 – Produção acumulada de metano em função do tempo dos reatores com torta de algodão.

R1 – algodão/controle, R2 – algodão/trat. térmico, R3 – algodão/trat. ultrasônico, R4 – algodão/trat. ácido, R5 – algodão/ trat. alcalino.

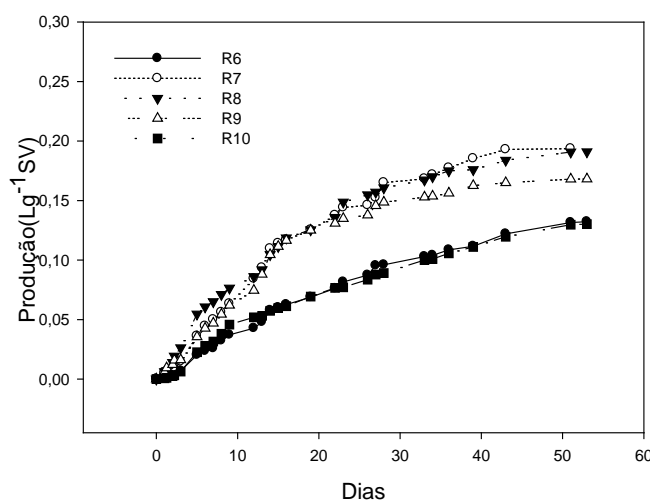


Figura 4 – Produção acumulada de metano em função do tempo dos reatores com torta de mamona.

R6 – mamona/controle, R7 – mamona/trat. térmico, R8 – mamona/trat. ultrasônico, R9 – mamona/trat. ácido, R10 – mamona/trat. alcalino.

Os reatores que foram carregados com algodão (R1, R2, R3, R4 e R5) produziram mais metano que os reatores carregados com mamona (R6, R7, R8, R9 e R10), mostrando a maior biodegradabilidade desse substrato. Em relação ao impacto dos pré-tratamentos físico-químico, para a torta de algodão, o reator com pré-tratamento térmico (R2), obteve o maior valor de produção de biogás (BMP), 0,243 $\text{LCH}_4\text{g}^{-1}\text{SV}$, seguido do reator com pré-tratamento ultrasônico (R3), 0,204 $\text{LCH}_4\text{g}^{-1}\text{SV}$. Os tratamentos ácidos (R4) e alcalino (R5) obtiveram resultados menores de produção de biogás do que o reator controle (R1), indicando inibição do processo. Os reatores com torta de mamona também sofreram maior influência do tratamento térmico (R7), 0,194 $\text{LCH}_4\text{g}^{-1}\text{SV}$, tratamento ultrasônico (R8), 0,191 $\text{LCH}_4\text{g}^{-1}\text{SV}$. O tratamento ácido (R9) obteve maior produção de biogás que o reator controle (R6) enquanto o tratamento alcalino obteve o menor valor máximo de produção de biogás entre todos os reatores (R10).

Na Tabela 3 são mostrados os valores máximos de AME de produção de biogás para os reatores usados no experimento.

Tabela 3 – AME dos reatores na fase 3 da pesquisa ($\text{g DQOg}^{-1}\text{SVd}^{-1}$)

R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
1,58	3,43	2,50	1,18	1,47	0,68	0,99	2,12	0,82	0,64

R1 – algodão/controle, R2 – algodão/trat. térmico, R3 – algodão/trat. ultrasônico, R4 – algodão/trat. ácido, R5 – algodão/ trat. alcalino, R6 – mamona/controle, R7 – mamona/trat. térmico, R8 – mamona/trat. ultrasônico, R9 – mamona/trat. ácido, R10 – mamona/trat. alcalino.

Em relação aos reatores com torta de algodão, os reatores que receberam pré-tratamento térmico foram os que apresentaram maior valor de atividade, com valor máximo de 3,43 $\text{gDQOg}^{-1}\text{SVd}^{-1}$. Os tratamentos ácidos e alcalinos mostraram um desempenho pior, inclusive, do que o reator controle, com valores máximos de 1,18 e 1,47 $\text{gDQOg}^{-1}\text{SVd}^{-1}$, respectivamente. Já os reatores carregados com torta de mamona sofreram maior influência do pré-tratamento hidrolítico. Todos os reatores com pré-tratamentos tiveram maiores valores de AME que o reator controle. O reator R8 foi o que apresentou maior atividade metanogênica, com valor máximo de 2,12 $\text{gDQOg}^{-1}\text{SVd}^{-1}$. Os reatores compostos com torta de algodão, no geral, apresentaram maior atividade do que os reatores com mamona, excetuando os reatores com tratamento alcalino e ácido, que apresentaram valores mais baixos para os reatores com torta de algodão.

TERCEIRA ETAPA: EXPERIMENTO FATORIAL MULTIVARIADO

Foi realizado um planejamento fatorial, usando o software Statgraphics Centurion XV. Os parâmetros avaliados foram o substrato utilizado (mamona e algodão) e o tipo de pré-tratamento (térmico, ultrasônico, ácido, alcalino). O planejamento fatorial, de acordo com Neves *et al.* (2002), é representado por b^k , sendo que b representa o número de fatores e k , o número de níveis escolhidos. Na presente pesquisa, os parâmetros avaliados foram o tipo de substrato e o pré-tratamento, sendo utilizados os dois substratos utilizados na pesquisa (algodão e mamona) e os dois pré-tratamentos que produziram melhores resultados em relação à produção de metano. Esses parâmetros avaliados, tanto o tipo de pré-tratamento, como o tipo de substrato, são variáveis qualitativas nominais. Seguindo essa metodologia, o planejamento fatorial seria de 2^2 , com o uso de 8 ensaios, sendo 2 ensaios para cada pré-tratamento e 4 para cada substrato (mamona e algodão), já que foram utilizados reatores em duplicata.

RESULTADOS DA TERCEIRA ETAPA

Foi realizado experimento fatorial multivariado para estudar a influência dos pré-tratamentos estudados e o tipo de substrato degradado na produção de metano. Foram escolhidos os pré-tratamentos térmico e ultrasônicos, para ambos os substratos, como as variáveis, por terem obtido os melhores resultados e, como respostas, os dados de produção volumétrica total de metano e os máximos valores de atividade metanogênica, de acordo com a Tabela 4

Tabela 4 – Planejamento fatorial 2^2 para otimização das condições estudadas

Variável	Nível (-1)	Nível (+1)	Respostas	
Pré-tratamento	Térmico	Ultrasônico	CH ₄ (mL)	AME (gDQOg ⁻¹ SVd ⁻¹)
Substrato	Algodão	Mamona		
1	-1	-1	3566,6	3,43
2	-1	+1	3237,8	2,5
3	+1	-1	3031	0,99
4	+1	+1	2945,2	2,12
5	-1	-1	3824	1,23
6	-1	+1	2963,2	0,55
7	+1	-1	2847,9	0,77
8	+1	+1	2853,1	0,91

Com os resultados obtidos pelo software *Statgraphic Centurion XV*, foram gerados os diagramas de Pareto, mostrados na Figura 5, para a produção volumétrica de metano e, na Figura 6, para atividade metanogênica.

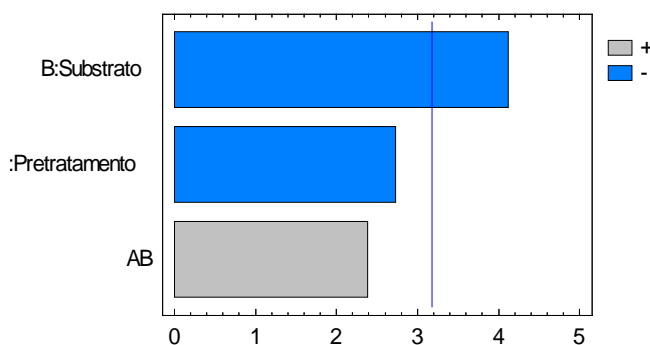


Figura 5 – Diagrama de Pareto para a produção volumétrica de metano para as tortas de algodão e mamona e pré-tratamentos térmico e ultrasônico.

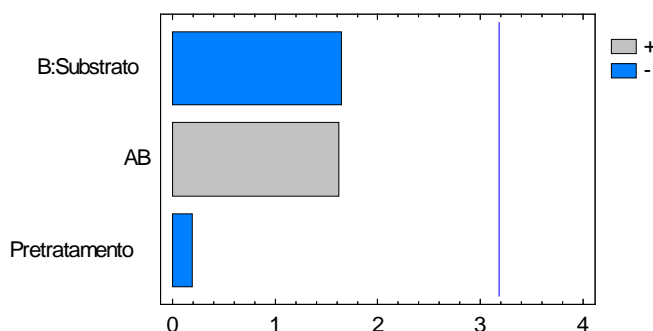


Figura 6 – Diagrama de Pareto para a AME para as tortas de algodão e mamona e pré-tratamentos térmico e ultrassônico

O diagrama de Pareto mostrado na Figura 5 indica que o tipo de substrato é relevante estatisticamente na produção volumétrica total de metano, com a torta de algodão sendo mais apta para produção volumétrica de biogás do que a torta de mamona, contudo, o tipo de tratamento não teve relevância estatística e, dessa forma, não interagiu com o tipo de substrato. No diagrama de Pareto da Figura 6, pode-se ver que, em relação aos máximos valores de AME, não houve diferença significativa, nem para o tipo de substrato, nem para o pré-tratamento.

Os gráficos de interação mostrados nas Figuras 7 (produção de metano) e 8 (AME) mostram uma maior influência do tratamento térmico na torta de algodão, enquanto o tratamento ultrassônico teve efeitos semelhantes para ambas as tortas, com maior impacto no volume de biogás produzido (Figura 7) do que na atividade metanogênica (Figura 8).

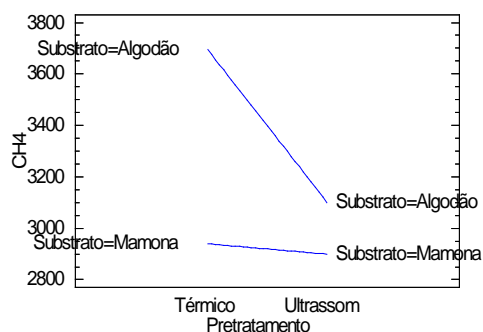


Figura 7 – Diagrama de interação para a produção volumétrica de metano (mL) para as tortas de algodão e mamona e pré-tratamento térmico e ultrassônico.

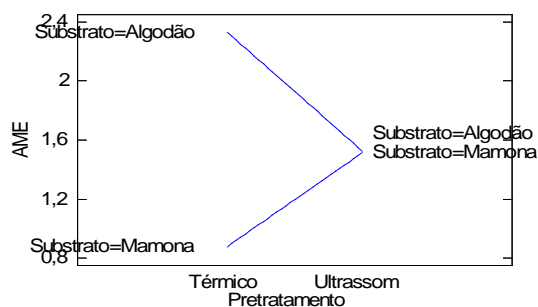


Figura 8 – Diagrama de interação para a a AME (gDQOg⁻¹SVd⁻¹) para as tortas de algodão e mamona e pré-tratamentos térmico e ultrassônico.

Em relação ao pré-tratamento térmico, pesquisas indicam que um pré-tratamento térmico com temperaturas superiores a 160 °C pode provocar a solubilização de compostos de lignina, além da solubilização da hemicelulose. Os compostos produzidos são quase sempre compostos fenólicos, e em muitos casos tem um efeito inibitório ou tóxico em bactérias ou archaeas metanogênicas.

O tratamento térmico em que compostos solúveis de hemicelulose e lignina são formados tem sempre o risco da formação de compostos como vanilina, álcool vanilínico, furfural e outros compostos heterocíclicos, que são potencialmente inibidores (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Na presente pesquisa, os reatores foram autoclavados a 120°C, uma temperatura abaixo do limite proposto na literatura, não supondo inibição dos compostos hidrolisados. Nessa concentração de sólidos, mais uma vez se levantaria a hipótese de que a metanogênese foi o fator limitante e não a hidrólise.

Outra hipótese seria que o pré-tratamento térmico realizado a 120°C foi ineficaz. Pesquisas propõem uma temperatura de 150°C para uma hidrólise eficaz de biomassa ligninocelulósica (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Em contradição a esse dado, têm-se pesquisas mostrando um aumento na produção de metano, com lodo proveniente de estação de tratamento municipal, com tratamento térmico anterior ao tratamento anaeróbio, com temperatura de apenas 70 °C (FERRER *et al.*, 2008). O substrato utilizado nessa pesquisa, lodo proveniente de estação de tratamento de esgoto sanitário, foi constituído de compostos mais biodegradáveis do que tortas de oleaginosas, sendo solubilizados de maneira mais fácil, o que explica o sucesso do experimento com essa baixa temperatura.

Fernandez-Cegri *et al.* (2012) obtiveram um resultado satisfatório para produção de metano com torta de girassol, com uma relação I:S de 2:1, utilizando uma frequência de 20 kHz em um tempo de contato que variou de 17 a 331 minutos. O potencial último de metano nesse experimento aumentou de 220 mLCH₄.g⁻¹DQO, para substrato previamente hidrolisado, contra 143 mLCH₄.g⁻¹DQO, para as tortas não hidrolisadas.

Segundo Show *et al.* (2007), o limite ótimo para o uso de ultrassom seria entre 2,3 e 3,2 % de ST. As tortas utilizadas nesta pesquisa possuem mais de 90% de matéria seca em sua composição, o que dificultaria a eficiência do processo. O sistema de ultrassom disponível no laboratório não permitia mudança de potência, o que dificultou o estudo relativo a esse parâmetro. Porém, outros autores não verificaram melhores resultados variando a potência do equipamento. Rodriguez *et al.* (2009) realizaram pré-tratamento de bagaço de caju, resíduo da indústria alimentícia, com alta concentração de compostos ligninocelulósicos, utilizando varias potências e tempo de tratamento, e não obtiveram diferença na taxa de hidrólise do material, que foi medido por meio da concentração de glicose no substrato, pós pré-tratamento, tanto em relação à potência, quanto em relação ao tempo de tratamento. De maneira análoga, Zhenhu Hu; Zhiyou Wen (2008) não verificaram influência do tempo de exposição na hidrólise de grama em pré-tratamento ultrassônico posteriormente a tratamento alcalino.

Em outro estudo, foi realizado um pré-tratamento para aumentar a produção de metano de palha de girassol, material que possui grande quantidade de lignina em sua composição, o que resultou em um BMP de 0,264 m³.kg⁻¹ de material (SV não relatado) (ANTONOPOULOU *et al.*, 2010). Os autores fizeram pré-tratamento térmico, a 121°C por 60 minutos, ácido (H₂SO₄ 2% massa/massa) e alcalino (NaOH 2% massa/massa) e ainda combinação de tratamento térmico e químico, mas não obtiveram sucesso na produção de metano. Os autores atribuem a falha dos pré-tratamentos à presença de compostos inibidores (fufural e hidroximetilfurfural), que foram lançados durante os pré-tratamentos.

Embora a utilização de tratamento ácido para aumentar a taxa de hidrólise de compostos ligocelulósico na literatura seja vasta (SAHA *et al.*, 2005) a utilização de tratamento ácido para a produção de metano carece de mais trabalhos. Souza *et al.* (2010) utilizaram tratamento ácido, pré-digestão anaeróbia de resíduos da bananicultura. O uso da hidrólise ácida nesse caso causou problemas na produção de metano, que foi inferior ao reator controle, sem pré-tratamento, assim como na presente pesquisa nos reatores inoculados com torta de algodão (R1 e R4). A autora justifica a falha do processo devido à maior formação de H₂S, decorrente da utilização de H₂SO₄ no processo de hidrólise; o sulfato formado oxida material orgânico que seria utilizado no processo de metanogênese, além de ser tóxico aos micro-organismos metanogênicos. Na presente pesquisa, analisando os dados das Tabelas 44 e 45, verifica-se que, de fato, tem-se um maior percentual de H₂S no biogás

coletado dos reatores com tratamento ácido (R4 e R9), contudo, a diferença para os outros reatores é bem sutil, o que não seria um forte indício de causa de inibição.

A razão pela qual os tratamentos hidrolíticos não fizeram efeito em relação aos substratos testados permanece não clara. As hipóteses levantadas são, nessa relação I:S de 2:1, que o efeito do tratamento hidrolítico é mascarado devido à baixa carga orgânica aplicada, ou a produção de compostos tóxicos, especialmente de tratamentos químicos e a solubilização de compostos tóxicos à base de lignina impedem a obtenção de maiores taxas de produção de metano.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

É possível digerir anaerobiamente as tortas de algodão e mamona, com produção de até 0,243 L. g⁻¹SV de metano para a torta de algodão e 0,194 L.g⁻¹SV para a torta de mamona, e um percentual máximo de até 70 % de metano no biogás.

Os dados coletados de produção de metano mostraram valores ligeiramente maiores para os tratamentos térmicos e ultrassônicos, em relação aos reatores controles, para ambas as tortas, contudo, essa pequena discrepância não se sustentou do ponto de vista estatístico.

Por meio de análise de experimento fatorial multivariado foi verificada a influência do tipo de substrato na produção volumétrica máxima de metano, mas não na máxima atividade metanogênica. Já as influências dos pré-tratamentos se mostraram insignificantes, tanto para a produção de metano quanto para a atividade metanogênica.

A investigação acerca do uso de pré-tratamentos hidrolíticos em compostos com alta concentração de ligninocelulose carece de mais trabalhos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDALLA, A.; SILVA, J.; GODOI, A.; CARMO, C.; EDUARDO, J. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. REVISTA BRASILEIRA DE ZOOTECNIA. Vol. 37, 2008.
2. ANTONOPOULOU, G.; STAMATELATOU, K.; LYBERATOS, G. Exploitation of rapeseed and sunflower residues for methane generation through anaerobic digestion: the effect of pretreatment. IN: PROCEEDINGS OF THE 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE OF INDUSTRIAL BIOTECHNOLOGY; Padua, Italy, 2010.
3. APHA. STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 20ª edição. American Water Work Association, Water Environment federation. Washington: 2005. 953p.
4. DE BAERE, L. THE ROLE OF ANAEROBIC DIGESTION IN THE TREATMENT OF MSW: STATE-OF-THE-ART. Anaerobic Digestion. V 1, p: 395-400, 2004.
5. FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; DE LA RUBIA, M.; RAPOSO, F.; BORJA, R. Impact of ultrasonic pretreatment under different operational conditions on the mesophilic anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode. ULTRASONICS SONOCHEMISTRY. V.19, p:1003-1010, 2012.
6. FERRER, I.; PONS, S.; VAZQUEZ, F.; FONT, X. Increasing biogas production by thermal (70°C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion. BIOCHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. V.42, p:186-192, 2008.
7. FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; DE LA RUBIA, M.; RAPOSO, F.; BORJA, R. Impact of ultrasonic pretreatment under different operational conditions on the mesophilic anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode. ULTRASONICS SONOCHEMISTRY. V.19, p:1003-1010, 2012.
8. GUVEN, A.; APUL, F.; SANIN, D. Ultrasonic pretreatment and subsequent anaerobic digestion under different operational conditions. BIORESOURCE TECHNOLOGY. v.101, p:8984-8992, 2010.
9. HENDRIKS, A.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. BIORESOURCE TECHNOLOGY. v. 100, P:10-18, 2009.

10. NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; JORDÃO. E. Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. QUÍMICA NOVA, v. 25, n. 2, p. 327-329, 2002.
11. RODRIGUEZ, T.; MARTINS, S.; ROCHA, M.; GONÇALVES, L.; MACEDO, G. ESTUDO DO USO DE MICROONDAS NO PRÉ-TRATAMENTO ÁLCALI DA FIBRA DE CAJU SEGUIDO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA. XVII simpósio nacional de bioprocessos, Natal-RN. 2009.
12. SAHA, B.; ITEN, L.; COTTA, M.; WU, L. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. PROCESS BIOCHEMISTRY. v. 40, P. 3693-3700. 2005.
13. SOUZA, O.; FEDERIZZI, M.; COELHO, B.; WAGNER, T.; WISBECK, E. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananacultura e sua valorização para a produção de biogás. REVISTA BRASILEIRA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL. Vol 14, N. 4, 2010.
14. SHOW, K; MAO, T.; LEE, D. Optimization of sludge disruption by sonication. WATER RESOURCE. V.41, P:4741-4747, 2007.
15. ZHENHU HU e ZHIYOU WEN. Enhancing enzymatic digestibility of switchgrass by microwave-assisted alkali pretreatment. BIOCHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. v. 38, p:369-378, 2008.