

## XI-123 - ANÁLISE DA GERAÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES OPERADOS EM BATELADA EM CONCENTRAÇÕES CRESCENTES DE ACETATO E DIFERENTES INÓCULOS

### **Elisa Fonseca Horta<sup>(1)</sup>**

Engenheira ambiental formada pela UNESP de Rio Claro, mestranda do programa de pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente UNESP Rio Claro.

### **Ana Paula Bortolucci<sup>(2)</sup>**

Engenheira ambiental formada pela UNESP de Rio Claro.

### **Marcus Cesar Avezum Alves de Castro<sup>(3)</sup>**

Livre docente em Resíduos Sólidos pela UNESP. Professor adjunto (RDIDP) do curso de Engenharia Ambiental da UNESP de Rio Claro.

### **Sandra Imaculada Maintinguer<sup>(4)</sup>**

Ecóloga formada pela UNESP Rio Claro e professora doutora do Instituto de Pesquisa em Bioenergia (IPBEN) – UNESP – Rio Claro

### **Júlio César de Souza Matos<sup>(5)</sup>**

Engenheiro ambiental formado pela UNIFEI e mestrando do programa de pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente UNESP Rio Claro.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. 24 A, 1515 - Bela Vista - Rio Claro - São Paulo - CEP: 13506-700 - Brasil - Tel: +55 (19) 3526-9000 - e-mail: elisafhort@gmail.com.

## **RESUMO**

A degradação da matéria orgânica gera o biogás, que tem como principais componentes o metano (CH<sub>4</sub>) e o gás carbônico (CO<sub>2</sub>). Este biogás pode ser considerado um potencial biocombustível, contribuindo para o reaproveitamento de resíduos sólidos na geração de energia. O objetivo deste projeto foi testar quatro lodos provenientes de resíduos da avicultura (L1 e L2), de estação de tratamento de esgoto sanitário (L3) e mistura dos três lodos granulares (L4) na produção de biogás em reatores operados em batelada, utilizando acetato como fonte orgânica. Concentrações crescentes de acetato foram combinadas com cada um dos inóculos, em duplicada, totalizando 24 reatores que foram mantidos a 37°C, pH inicial 7,0 e sem agitação durante 14 dias. A geração de metano foi diretamente proporcional ao aumento da concentração de da fonte orgânica. Foi observado melhor desempenho com lodo granulartratando resíduos de avicultura (L1), onde foram verificados valores mais elevados de sólidos totais voláteis. Em análises microscópicas foram verificados predomínio de filamentos semelhantes à *Methanosaeta* – archaeas metanogênicas que provavelmente estiveram envolvidas nas gerações de metano nos ensaios realizados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Metano, lodo granular, digestão anaeróbia, arqueias metanogênicas.

## **INTRODUÇÃO**

O biogás gerado por processos anaeróbios pode ser produzido a partir de resíduos dispostos no ambiente como os agroindustriais (YASMIN et al., 2000; LAMAISON et al., 2009). Este biogás que contém porcentagens elevadas de metano pode ser considerado um potencial biocombustível, contribuindo para o reaproveitamento de resíduos sólidos na geração de energia.

O processo de geração de metano começa com a degradação de moléculas orgânicas complexas em simples, pela ação das bactérias fermentativas (hidrólise). Essas moléculas mais simples são transformadas em ácidos orgânicos pelo processo de acidogênese resultando em acetato, hidrogênio e gás carbônico que serão consumidos pelas arqueias metanogênicas, gerando o biogás (CHERNICHARO, 1997).

De acordo com Aquino et al (2007), cerca de 70% do metano produzido é oriundo do processo metabólico dos microrganismos metanogênicos acetoclásticos, que utilizam sais de acetato ou ácido acético como substrato, enquanto que 30% são produzidos por microrganismos hidrogenotróficos a partir da redução do dióxido de carbono.

Dessa forma, o objetivo deste projeto foi testar a capacidade de lodos granulares tratando resíduos de avicultura e de estação de tratamento de esgoto sanitário na produção de biogás em reatores operados em batelada, utilizando concentrações crescentes de acetato.

## METODOLOGIA

Os inóculos utilizados foram lodos granulares de reatores UASB (upflow anaerobic sludge blanket) provenientes de: (1) avicultura (Tietê - SP); (2) avicultura (Pereiras- SP); (3) esgoto sanitário – ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) (São Carlos- SP); e (4) a mistura dos lodos (1), (2) e (3).

Duplicatas de reatores anaeróbios em batelada (104 ml) foram alimentados com acetato de sódio nas seguintes concentrações (g/l) 2,0; 1,0 e 0,5 diluídos em 40 ml de água destilada tamponada com solução de 0,3g/l de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e 0,4 g/l de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (AQUINO et al, 2007) e 10,0 ml de inóculo, para cada lodo (1), (2), (3) e (4), separadamente; com *headspace* preenchidos com  $\text{N}_2$  (99,99%) para garantir as condições de anaerobiose; mantidos em repouso, a 37,0 °C, pH inicial 7,0, durante 14 dias.

Os 24 reatores foram nomeados conforme a concentração de acetato (A0 para 0,5 g/l, A1 para 1g/l e A2 para 2g/l) e o inóculo utilizado (L1 para o lodo avícola de Tietê - SP, L2 para a avícola de Pereiras -SP, L3 para a ETE e L4 para a mistura dos lodos anteriores).

Análises físico-químicas, cromatográficas e microbiológicas foram realizadas no início e final dos ensaios, descritas a seguir. A caracterização dos inóculos foi mensurada por medidas de Sólidos Totais Voláteis (STV), de acordo com APHA (2005). O pH inicial foi mantido com adições de HCl (0,1M) ou NaOH (0,1M) e as medidas foram realizadas de acordo com APHA (2005). O consumo do acetato foi estimado por cromatografia gasosa por injeção automática via *headspace* (ADORNO et al., 2014). A composição do biogás ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ ) foi realizada com o equipamento portátil LANDTEC GEM 2000, com precisão de 3% (ANTONIO, 2012). Análises morfológicas dos consórcios bacterianos presentes foram verificadas em microscopia de contraste de fase e luz e fluorescência. A coloração de Gram foi feita segundo DSM (1991).

A transformação da medida do biogás gerado em ml/l foi efetuada, considerando o volume do *headspace*, o valor medido pelo equipamento e o fator de conversão de ml/ml para ml/l (Equação - 1):

$$B = \frac{m.v.10}{45} \quad (\text{Equação - 1})$$

em que,

B – geração do gás em ml/l;

m – valor medido pelo equipamento em %;

v – volume do *headspace* do reator em ml.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em concentrações mais elevadas de acetato foram observados os melhores resultados de geração de metano e biogás, comprovando o consumo de acetato pelos microrganismos metanogênicos acetoclásticos. Para o lodo (1) foi verificado maiores proporções de metano no biogás; quando comparado com os demais lodos (2, 3 e 4) em todas as concentrações de acetato propostas, apresentando assim, gerações de metano de 460,2 ml/l, 386,78 ml/l e 347,44 ml/l para os reatores alimentados com acetato nas concentrações de 2g/l; 1,0 g/l e 0,5 g/l, respectivamente (Tabela 1).

A produção de metano e biogás foi diretamente proporcional à quantidade de sólidos totais voláteis nos inóculos. A análise de sólidos (Tabela 2) indicou que o lodo (1) tem a maior quantidade de matéria orgânica.

Quanto ao biogás gerado, que é a soma do  $\text{CH}_4$  (metano) e do  $\text{CO}_2$  (gás carbônico), o lodo (4) apresentou o melhor resultado para as concentrações de 2g/l de acetato, cuja média foi de 551,98 ml/l de biogás. Cabe ressaltar que o lodo (4) teve geração, na concentração de 2g/l de acetato, praticamente idêntica ao lodo (1), comprovando que a variedade de microrganismos é fator essencial para a geração de metano.

**Tabela 1. Média da geração de biogás em ml/l nas diferentes concentrações de acetato e inóculos.**

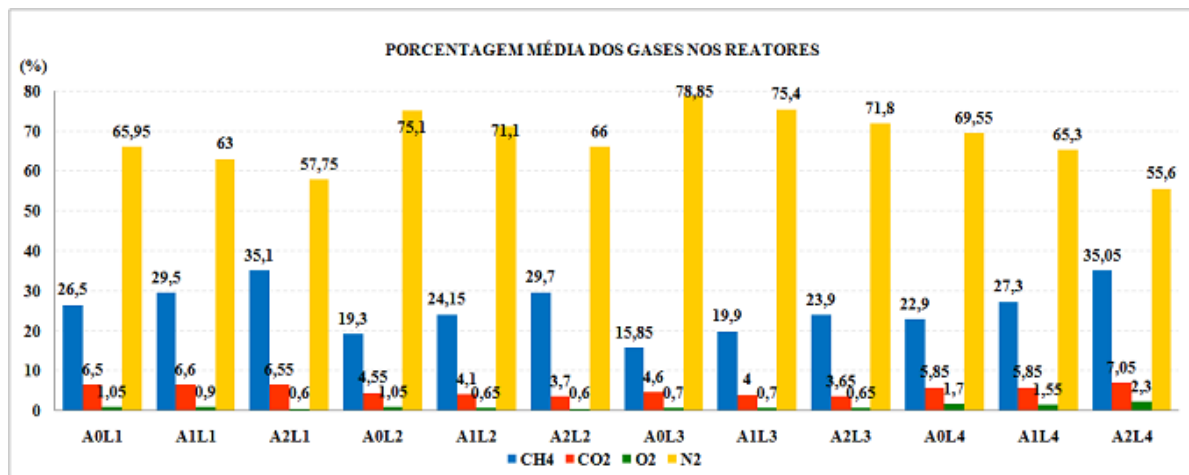
Ensaio	Acetato (g/l)	Inóculo	CH <sub>4</sub> (ml/l)	CO <sub>2</sub> (ml/l)	Biogás (ml/l)	pH final
A0L1	0,5	L1	347,44	85,222	432,67	7,6
A1L1	1	L1	386,78	86,533	473,31	7,7
A2L1	2	L1	460,2	85,878	546,08	8,2
A0L2	0,5	L2	253,04	59,656	312,7	7,9
A1L2	1	L2	316,63	53,756	370,39	8,1
A2L2	2	L2	389,4	48,511	437,91	8,1
A0L3	0,5	L3	207,81	60,311	268,12	8
A1L3	1	L3	260,91	52,444	313,36	7,7
A2L3	2	L3	313,36	47,856	361,21	7,8
A0L4	0,5	L4	300,24	76,7	376,94	7,4
A1L4	1	L4	357,93	76,7	434,63	7,6
A2L4	2	L4	459,54	92,433	551,98	7,5

**Tabela 2. Análises de sólidos dos inóculos.**

Parâmetro (g/l)	Inóculo			
	Lodo 1	Lodo 2	Lodo 3	Lodo 4
Sólidos totais – ST	51,14	44,31	34,17	43,21
Sólidos totais fixos – STF	9,27	7,59	12,75	9,87
Sólidos totais voláteis - STV	41,87	36,72	21,42	33,34

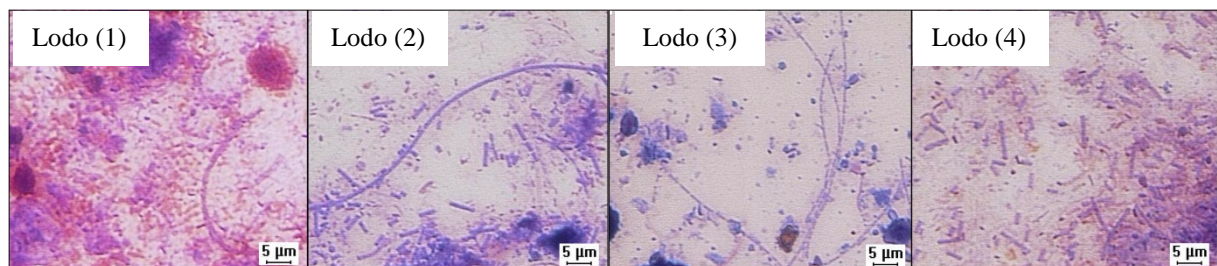
Conforme demonstrado na Figura 1, o Nitrogênio (N<sub>2</sub>) representa mais da metade dos gases presentes em todos os reatores. Isto ocorre, pois o N<sub>2</sub> foi fluxionado no início do processo para garantir a anaerobiose e, como é inerte, não é consumido pelas bactérias. Segundo Chernicharo (1997), a composição usual do biogás é em torno de 70 a 80% de CH<sub>4</sub> e 20 a 30% de CO<sub>2</sub>, para a digestão anaeróbia de esgotos domésticos. Desta forma, observou-se que o CH<sub>4</sub> foi o principal produto gerado para os consumos de acetato, evidenciando a capacidade de degradação da matéria orgânica pelas bactérias metanogênicas acetoclásticas.

A produção de metano e biogás foi diretamente proporcional à quantidade de sólidos totais voláteis (STV) e a variedade de morfologias bacterianas presentes nos lodos (Figura 2 e Figura 3). Os melhores resultados na geração de metano foram encontrados no lodo (1), que é o lodo que apresenta maior quantidade de STV (41,87 g/l) e que tem a maior variedade morfológica na microscopia. Enquanto o lodo (3) é que apresenta os menores valores de STV (21,42 g/l), menor quantidade de biomassa e menor geração de metano.

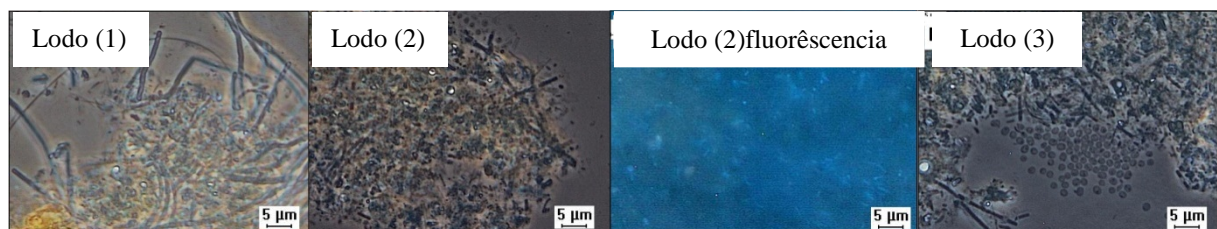


**Figura 1. Média da geração dos gases nos reatores em porcentagem**

Análises microscópicas das amostras mostraram bacilos cocos e filamentos Gram-positivos (arroxeados) e Gram-negativos (avermelhados) nos lodos testados (Figura 2). Foi observado predomínio de bacilos e filamentos Gram-negativos no lodo (1). Tanto no lodo (2) quanto no (3) há predominância de bactérias Gram-positivas. O lodo (4), como era de se esperar, apresenta uma mistura do observado nos outros lodos, ou seja, Gram-Positivas e Gram-Negativas.



**Figura 2. Morfologias dos inóculos testados para Gram: Avícola Dacar (Gram negativas); Avícola Ideal (Gram positivas); ETE São Carlos (Gram positivas); Mix (Gram positivas e negativas). Fonte: LPB USP-Pozzi, 2016.**



**Figura 3: Morfologias dos inóculos em contraste de fase e fluorescência. Fonte: LPB USP – Pozzi, 2016.**

Análises microscópicas de contraste de fase e fluorescência evidenciaram as morfologias predominantes de arqueias metanogênicas como filamentos, bacilos fluorescentes e cocos (Figura 3).

O ácido acético foi consumido nos reatores anaeróbios, apresentando valores maiores que 98% de suas concentrações iniciais. Na ausência de hidrogênio, a decomposição anaeróbia do ácido acético conduz à formação de metano e gás carbônico (CHERNICHARO, 1997) como verificado nas gerações de metano e gás carbônico em todos os reatores anaeróbios (Figura 4). As porcentagens de gás metano foram diretamente

proporcionais às concentrações de ácido fornecidas: ou seja, quanto mais ácido acético, maior o consumo pelas metanogênicas acetoclásticas e, maior a geração de metano.

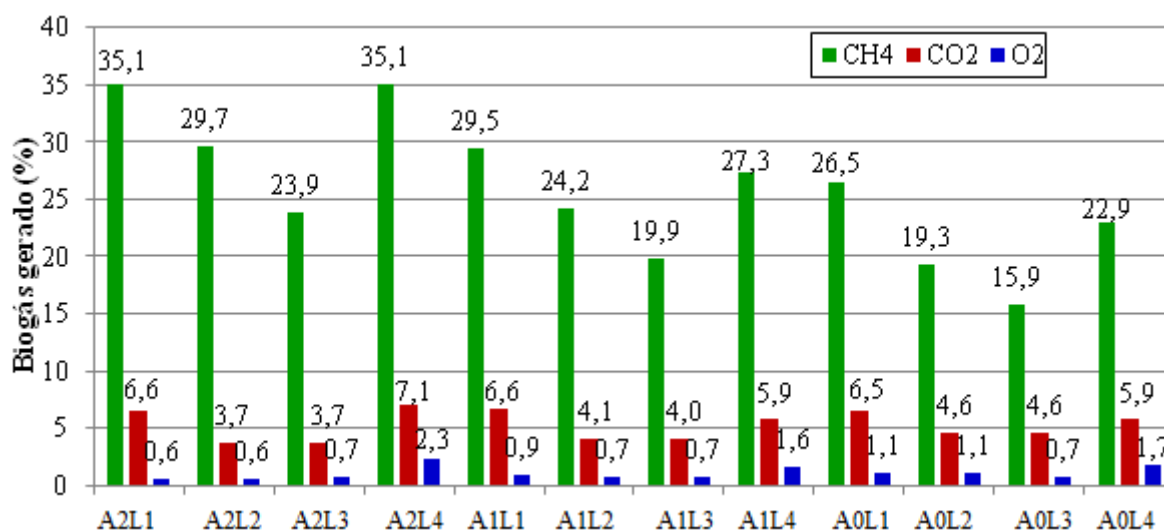


Figura 4. Biogás produzido no final da operação dos anaeróbios alimentados com acetato de sódio.

## CONCLUSÕES

Lodos anaeróbios provenientes de resíduos de avicultura apresentaram eficiências elevadas na geração de metano. Consórcios bacterianos geradores de metano estiveram presentes nos testes realizados. Entretanto o lodo (1) com a maior diversidade morfológica foi o mais eficiente na geração de metano para todas as concentrações de acetato.

Para todos os inóculos testados a geração de metano foi diretamente proporcional à concentração de acetato. Desta forma, ressalta-se que testes adicionais em concentrações mais elevadas de acetato deverão ser realizados para a obtenção da concentração limitante do processo metanogênico nos inóculos testados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IPBEN – Laboratório Central (UNESP Rio Claro), LPB - Laboratórios de Processos Biológicos (USP – EESC – São Carlos) pelo suporte nas análises físico-química, cromatográficas e microbiológicas; à CAPES, PROPe, CNPq (Proc. 457144/2014-9), FAPESP (Proc. 2012/01318-1) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADORNO MAT, HIRASAWA JS, VARESCHE MBA. Development and Validation of Two Methods to Quantify Volatile Acids (C2-C6) by GC/FID: Headspace (Automatic and Manual) and Liquid-Liquid Extraction (LLE). American Journal of Analytical Chemistry. 2014;5:406-414.
- ANTONIO, S.M. Análise da variação da vazão e da concentração do metano presentes nos gases gerados no aterro sanitário de Rio Claro – SP. Trabalho de Formatura - IGCE, UNESP – Rio Claro (SP), 2012.
- APHA, AWWA, and WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater., 21st ed. American Public Health Association, Washington, DC - 2005.
- AQUINO, S.F.; CERNICHARO, A.L.; FORESTI, E.; SANTOS, M.L.F.; MONTEGGIA, L.O. Metodologias para determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em Lodos Anaeróbios. Eng. sanit. ambient. Vol.12 - Nº 2 - abr/jun 2007, 192-201.
- CERNICHARO, C.A.L. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; reatores anaeróbios. 1. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1997.
- DSM - Scientific Services of Culture Collections. Curso Ministrado na Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia "André Tosello", Campinas, 1991.

7. LAMAISON, F.; REGINATTO V.; AMANTEE.R.; ANTÔNIO.R.V. Produção de Biocombustíveis a Partir da Água Residuária do Processamento da Mandioca. 2 International Workshop - Advances in Cleaner Production. São Paulo – Maio 2009.
8. YASMIN, J.A.A., GUPTA, H.N., BANSAL, B.B., SRIVASTAVA, O.N., Effect of combustion duration on the performance and emission characteristics of a spark ignition engine using hydrogen as a fuel. International Journal of Hydrogen Energy 25, 581–589,2000.