

II-009 - AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS COM CO-SUBSTRATO DE PODA

Ronaldo Stefanutti ⁽¹⁾

Professor adjunto/Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (UFC). Graduado em Engenharia Agronômica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), mestrado em Ciências pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP) e Doutor em Ciências pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP).

Geisa Vieira Vasconcelos Magalhães ⁽²⁾

Doutora em Engenharia Civil e Mestre em Engenharia Civil, com área de concentração em Saneamento Ambiental, pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Graduação em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Natalia Barbosa Amorim ⁽³⁾

Graduada em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Ari Clecius Alves de Lima ⁽⁴⁾

Doutor em Engenharia Civil e Mestre em Engenharia Civil, com área de concentração em Saneamento Ambiental, pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Graduação em Engenharia Química pela UFC.

Ana Vívian Parente Rocha Martins ⁽⁵⁾

Doutora em Engenharia Civil com área em saneamento ambiental, e mestre em Engenharia Química, pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Graduação Química pela Universidade Estadual do Ceará (UECE).

Endereço⁽¹⁾: Avenida mister Hull, bloco 713, CEP: 60455-760, Bairro Campus do Pici, Fortaleza-Ceará e-mail: ronaldostefanutti@hotmail.com

RESUMO

A biodigestão anaeróbia pode ser utilizada para o tratamento de uma grande variedade de substratos, dentre eles os resíduos sólidos orgânicos, visando a produção de biogás e geração de energia sustentável. Um dos pontos importantes é saber quais substratos e co-substratos potencializam a produção de biogás. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência do uso de poda como co-substrato na produção de biogás pela co-digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos (FORS) do Restaurante Universitário da Universidade Federal do Ceará (UFC). Através do Teste de Biodegradabilidade, comparou-se as remoções dos compostos, o volume produzido de biogás e sua porcentagem de metano de dois tipos de amostras: a mistura base contendo somente a FORS e o inóculo (lodo retirado de um reator UASB); a segunda adicionando-se à concentração de 10% e 50% de resíduo de poda (RP) triturado. A maior produção de biogás ao final do experimento se deu para a mistura de 50% RP, com a geração de 675,82 NmL de biogás, 31% maior do que a sem co-substrato. A maior porcentagem de metano se deu para a mistura de 10% RP - 63% de CH4-, 65% maior do que a porcentagem atingida para a mistura sem co-substrato.

PALAVRAS-CHAVE: Metano, Resíduos orgânicos, Co-substrato, Biogás

INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbia é um dos métodos mais rentáveis para tratamento de resíduos sólidos orgânicos e recuperação de bioenergia. (LI, 2016). No processo da digestão, os compostos orgânicos de polissacarídeos, proteínas e lípideos semelhantes aos resíduos orgânicos podem ser convertidos em biogás (50-70% de metano e 25-50% de CO₂) em condições anaeróbias para serem utilizados na geração de eletricidade ou calor. Contudo, muitos biodigestores que operam em mono-digestão, estão com uma eficiência relativamente baixa devido a perfis nutricionais desequilibrados, acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) e inibição do produto da digestão anaeróbia (ZHANG, 2013).

A utilização da co-digestão anaeróbia de diferentes materiais orgânicos num biodigestor pode aumentar a estabilidade do processo anaeróbio devido a um melhor equilíbrio de carbono para nitrogênio (C/N) (EL-MASHAD; ZHANG, 2010). De acordo com Hartmann et al., (2003) a co-digestão pode, além disso, aliviar o efeito inibitório de concentrações elevadas de amônio e sulfeto e exibir uma produção de biogás mais estável



devido a uma capacidade tampão melhorada (NAYONO; GALLERT, 2010).

A co-digestão anaeróbica de resíduos de lodos com resíduos de frutas, vegetais e alimentos é uma tecnologia promissora na China, oferecendo muitas vantagens, incluindo um balanço de relação C/N, inibição de amônia e alta produção de biogás, otimizando o desempenho da digestão anaeróbia e recuperação de biogás (GAO; LIU; WANG, 2016).

Um estudo feito por Esposito et al. (2012) combinou diferentes resíduos orgânicos e resultou em um substrato melhor, equilibrado e sortido em termos de nutrientes. Os pré-tratamentos tornam os sólidos orgânicos mais acessíveis e degradáveis aos microrganismos, enquanto que os modelos matemáticos são extremamente úteis para prever o processo de co-digestão.

A co-digestão tem sido estudado nos últimos 15 a 20 anos (SOSNOWSKI et al., 2003, CECCHI et al., 1988.). As investigações levam em consideração diferentes tipos de sólidos orgânicos em relação à sua natureza e origem, onde os resultados mostraram um efeito sinérgico. Alguns benefícios dos benefícios do processo de co-digestão são (RINTALA; AHRING 1994):

- Diluição dos compostos tóxicos potenciais eventualmente presentes em qualquer dos co-substrato envolvidos;
- Ajuste do teor de umidade e pH;
- Fornecimento da capacidade tampão necessária à mistura;
- Aumento do conteúdo de material biodegradável;
- Alargamento da gama de estirpes bacterianas que participam no processo;
- Estabilidade na relação C/N

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia da pesquisa inicia-se com a coleta de todos os substratos, inóculos e co-substratos necessários para o seu desenvolvimento. O substrato utilizado foram os resíduos do Restaurante Universitário são coletados no Campus do Pici da Universidade Federal do Ceará e armazenados sob refrigeração. O de resíduo de poda, foi coletado também no Campus do Pici, ambos passando por um processo de Trituração com o auxílio de liquidificador industrial, sendo posteriormente colocado para secar naturalmente e armazenado sob refrigeração.

Paralelamente, foram coletados 5 litros de lodo do Reator UASB da Estação de Tratamento de Aracapé III, sendo reservados também sob refrigeração, para ser utilizado como inóculo. A realização do teste de biodegradabilidade, formulado a partir do protocolo proposto por Angelidaki et al. (2009), utiliza um shaker orbital MA-420 Marconi para incubação das amostras até que a produção de biogás cessasse. Optou-se por uma temperatura de 35°C e agitação de 150rpm, conforme utilizado por LIMA (2015).

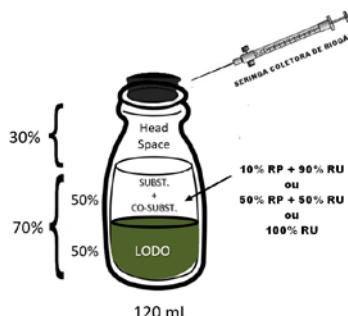
Para o preparo das misturas, verificou-se inicialmente a relação Alimento/Microrganismo (A/M), que deve assumir valores entre 0,3 a 0,8 d-1 (VON SPERLING, 1997). A partir dos valores de DQO do resíduo do RU já somados ao co-substrato e os valores encontrados de sólidos do lodo do reator UASB, verificou-se a necessidade de diluição do alimento em 1:50, obtendo valores de A/M próximos ao necessário.

Por fim, utilizou-se uma proporção de 1:1 de matéria orgânica já diluída (substrato e co-substrato) e inóculo, como estudado por MALINOWSKY (2016). Na pesquisa em questão, utilizaram amostras com porcentagens distintas de co-substrato (10% de coco/resíduo de poda para 90% de substrato e 50% de cada um) (Figura 1), baseando-se também no estudo de MALINOWSKY (2016). Para fins deste trabalho, adotou-se as seguintes abreviações para cada mistura:

- RU: Mistura sem co-substrato, composta apenas pelo resíduo do Restaurante Universitário e o inóculo;
- RP10: Mistura que continha como co-substrato 10% de resíduo de poda;
- RP50: Mistura que continha como co-substrato 50% de resíduo de poda;

Todas as amostras foram feitas em triplicatas, sendo colocadas ao todo quinze garrafas de 120 mL na incubadora, cada um com 70% do seu volume preenchido pelas misturas e 30% para o *headspace*, destinado ao biogás a ser produzido (Figura 1). Os reatores foram preparados em modo batelada e todas as amostras foram homogeneizadas de modo a aumentar a interação entre inóculo/resíduo/co-substrato.

Figura 1 – Esquema do preparo das misturas



Fonte: Autor (2018)

O biogás produzido foi quantificado por meio do método manométrico, com auxílio de leitores de pressão. A caracterização e quantificação de metano no biogás foram realizadas por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo GC 17A.

A partir dos valores de pressão medidos pelo método manométrico, é possível avaliar a quantidade, em volume, de biogás produzida em cada garrafa. Os cálculos realizados, que foram propostos por Harries et al. (2001, apud SILVA; MORAIS JUNIOR; ROCHA, 2016), estão expostos abaixo, expressando o volume em litro normal de biogás pela CNTP:

a) Volume de biogás acumulado em T2:

$$VA = \frac{PF \times VUF \times 22,41 \times 1000}{83,14 \times TF}$$

Onde:

TF: Tempo [dias];

PF: Pressão do frasco no momento T2 [mbar];

VUF: Volume útil do frasco [l];

TF: Temperatura do frasco [K].

VA: Volume Acumulado entre T1 e T2;

b) Volume de biogás acumulado CNTP

$$VAn = VA \times \frac{273}{TF} \times \frac{(Patm - 42)}{760}$$

Onde:

Patm: Pressão atmosférica

[mbar]; VA: Volume acumulado

entre T1 e T2; VAn: Volume

acumulado CNTP entre T1 e T2

[Nm³].

RESULTADOS OBTIDOS

O teste de biodegradabilidade se encerrou após 112 dias de digestão, quando se observou uma estabilidade de pressões nas garrafas e uma pequena taxa diária de geração de biogás.

Ao início da metodologia, o pH dos meios de reação analisado logo após a mistura dos substratos, co-substratos e inóculo se mostrou não favorável aos organismos metanogênico, conforme indicado por Chernicharo (2007). Por este motivo, um ajuste de pH foi realizado com a adição de 1g de bicarbonato de sódio, passando a valores próximos da literatura.

Ao final do experimento, é possível notar, na Tabela 1, que o pH do meio se manteve acima da faixa neutra, indicando que nenhuma das amostras sofreu processo de acidificação durante as etapas da digestão. A tendência deste pH estar em uma zona mais alcalina pode ter se dado pelo fato das misturas conterem altos valores de nitrogênio amoniacal, mostrando que pode ter ocorrido a acumulação de amônia no sistema e, consequentemente, o aumento do pH. Esse aumento também foi relatado por Barcelos (2009), que para a co-digestão com esterco suíno, obteve aumento do pH, chegando a 7,9.

Tabela 1 - Resultados de pH das misturas antes e após a digestão

| Amostras | pH | |
|-------------|-----------------|--------------------|
| | Antes do ajuste | Depois de 112 dias |
| RU | 4,46 | 8,21 |
| RP10 | 5,11 | 8,48 |
| RP50 | 5,92 | 8,42 |

Fonte: Autor (2018)

A relação A/M no início da metodologia, encontrada fazendo a mistura dos substratos e co-substratos diretamente com o inóculo, mostrou a necessidade de uma diluição dos resíduos sólidos em 1:50, a fim de encontrar valores de A/M próximos ao indicado por Von Sperling (1997). Observe os valores obtidos após a diluição na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de DQO, Sólidos e A/M das misturas antes da digestão.

| AMOSTRA | RELAÇÃO A/M | | |
|-------------|--------------------------|---------------|------|
| | DQO (g/l) | SÓLIDOS (g/l) | A/M |
| | Substrato + Co-substrato | Inóculo | |
| RP10 | 2,74 | 10,97 | 0,25 |
| RP50 | 2,71 | 10,97 | 0,25 |
| RU | 2,67 | 10,97 | 0,24 |

Observando a Tabela 3, do teor de sólidos de cada meio de reação, pode-se notar pela relação STV/ST que os todos sistemas possuíam uma alta carga de material orgânico no início do processo, mostrando a alta biodegradabilidade destas misturas.

Tabela 3 – Resultados de sólidos das misturas e suas remoções após a digestão.

| Amostras | ST (%) | STV (%) | ST (mg/l) | STV (mg/l) | STV/ST |
|---------------------------|--------|---------|-----------|------------|--------|
| Antes | | | | | |
| RU | 1,34 | 69,56 | 13.430 | 9.342 | 0,70 |
| RP10 | 1,44 | 69,31 | 14.376 | 9.964 | 0,69 |
| RP50 | 1,57 | 70,39 | 15.664 | 11.026 | 0,70 |
| Depois de 112 dias | | | | | |
| RU | 0,96 | 14,49 | 9.660 | 1.400 | 0,14 |
| RP10 | 0,98 | 23,37 | 9.840 | 2.300 | 0,23 |
| RP50 | 0,87 | 7,51 | 8.650 | 650 | 0,08 |

Fonte: Autor (2018)

A remoção de sólidos totais foi menor em comparação aos valores encontrados na literatura (Tabela 5), que cercam 80%, como encontrado por Reis (2012) e 57%, por Martin-Gonzalez et al. (2010). A maior remoção foi observada para as amostras de RP50%, atingindo aproximadamente 45% de remoção. A menor remoção de ST ocorreu nas misturas que continham somente o resíduo do RU, sem co-substratos, atingindo somente 28% de remoção.

Schober e colaboradores (1999) encontraram valores de remoção de STV de 70% na digestão anaeróbia da FORS e Santos (2015) obteve 94% de remoção na digestão de resíduos de restaurante. Já Ferreira (2015) e Martin-Gonzalez et al. (2010) obtiveram remoções máximas de STV de 83% e 65% na co-digestão durante 396 e 205 dias, respectivamente. A remoção dos sólidos totais voláteis para presente pesquisa (Tabela 5) foi alta em comparação a esses dados de literatura, chegando a 94,10% para a amostra com 50% de resíduo de poda. A remoção dos sólidos voláteis na digestão anaeróbia indica o grau degradação da matéria orgânica, apontando para sua conversão em biogás, aumentando também a qualidade dos subprodutos gerados (biogás e

biocomposto) (KAYHANINA, 1995, apud MALINOWSKY, 2016, p. 24). Sendo assim, os resultados obtidos foram excelentes e sugerem que grande parte da matéria orgânica foi convertida em biogás.

Remoção de Matéria orgânica observada pela DQO

Através da Tabela 4 pode-se observar que, com exceção da mistura RP10%, a presença de co-substratos aumenta em muito a carga orgânica da mistura, elevando, consequentemente, sua DQO. O coco foi o que representou o maior aumento, possuindo valores altos de DQO.

Tabela 4 - Resultados de DQO das misturas antes e após a digestão.

| Amostras | DQO (g/l) | | |
|-------------|-----------|--------------------|-----------------|
| | Antes | Depois de 122 dias | Remoção DQO (%) |
| RU | 47,41 | 1,08 | 97,72% |
| RP10 | 37,56 | 1,13 | 96,99% |
| RP50 | 50,93 | 1,13 | 97,78% |

Fonte: Autora (2018)

Produção acumulada de biogás

Pode-se observar por essa figura e pela Tabela 5 que a maior produção de biogás se deu para a mistura de RP50, chegando a produzir 675,82 NmL de biogás. A menor produção foi a da mistura sem co-substrato, alcançando uma geração de 514,64 NmL de biogás.

Tabela 5 – Volume de Biogás Acumulado, metano e porcentagem de metano (%)

| Amostra | Volume de Biogás Acumulado (NmL) | Potencial de geração de metano (NmL de CH ₄ /gSV) | Porcentagem Máxima de Metano |
|-------------|----------------------------------|--|------------------------------|
| RU | 514,64 | 292,02 | 38% |
| RP10 | 616,45 | 599,32 | 63% |
| RP50 | 675,82 | 424,88 | 55% |

Fonte: Autora (2018)

Os estudos de Cuetos et al. (2008), Alves (2008), Alves, Silva e Lins (2011) e Melo (2010) quantificaram a produção específica de biogás na digestão anaeróbia, conseguindo resultados de, respectivamente, 800, 120,5, 83,2 e 452,43 mL de biogás/gSTV. Comparando esses dados e os demonstrados nas Tabelas 5 e 6 com os da pesquisa em questão, percebe-se que foram encontrados ótimos valores de produção específica de biogás atingindo 957,55 NLbiogás/KgSTV, para a mistura de RP 10%.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados encontrados no estudo feito acerca do uso de co-substratos, especificamente do resíduo de poda, na co-digestão anaeróbia utilizando o Teste de Biodegradabilidade como metodologia principal, conclui-se que:

- Para todos os parâmetros (volume acumulado de biogás, porcentagem de metano, PEB e PEM) as misturas que continham co-substrato obtiveram melhores resultados do que a sem co-substrato. A maior produção de biogás ao final do experimento se deu para a mistura de 50% RP, com a geração de 675,82 NmL de biogás, 31% maior do que a sem co-substrato. A maior porcentagem de metano se deu para a mistura de 10% RP - 63% de CH₄-, 65% maior do que a porcentagem atingida para a mistura sem co-substrato;
- Quanto à qualidade do biogás, os resultados foram inconclusivos, mostrando que para o resíduo de poda pode existir uma relação positiva entre a maior quantidade de co-substrato e a maior porcentagem de metano presente no biogás.



- As remoções de matéria orgânica dentro das garrafas, observada pelas análises de DQO e sólidos, foram satisfatórias em todos os casos, obtendo-se sempre os melhores resultados para as misturas que continham co-substrato. A maior remoção de DQO se deu para a amostra de RP50%, com 97,78% e a remoção de STV para a amostra RP50%, com 94,10%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANGELIDAKI, I.; ALVES, D.; BOZONELLA,L.; BORZACONNI,L; CAMPOS, L. GUWI,A.;KALYUZHNYL, S.; JENICEK,P.; VAN LIER, J. Defining the biomethane potential (bmp) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. Water science and technology. Vol 59, 2009.
2. CHERNICHARO, C. A. de L. Reatores anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 2. ed. Belo horizonte, 2007.
3. CUETOS, M.J.; GOMEZ, X.; OTERO, M.; MORAN, A. Anaerobic digestion of solids laughter house waste (SHW) at laboratory scale: influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). Biochem. Eng. J. 40, 99– 106. 2008.
4. LIMA, Naiane Costa. Análise de tipos e concentrações de inóculos para potencializar a geração de biogás na digestão anaeróbia da fração orgânica dos resíduos sólidos domiciliares do bairro planalto Pici, Fortaleza – CE. 2015. 140 f. Tese (Mestrado) - Curso de Eng. Civil, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
5. PICANÇO, Aurélio Pessôa. Influência da recirculação de percolado em sistemas de batelada de uma fase e híbrido na digestão da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos. 2004. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
6. REIS, Alexsandro dos Santos. Tratamento de Resíduos Sólidos Orgânicos em Biodigestor Anaeróbio. 2012. 79 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Curuaru, 2012.
7. SANTOS, MARIA TERESA LOUREIRO DOS. Contribuição para o estudo da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos. 2010. 203 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Sistemas de Tratamento, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.
8. VON SPERLING, M. Lodos ativados. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 4). 416 p. 1997. 416 p. 1997.
9. SANTOS, V.G. Tratamento de resíduos sólidos de refeições de restaurante e produção de biogás em reator anaeróbio em escala piloto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Fundação Universidade Regional de Blumenau. Blumenau, SC. 2015.
10. FERREIRA, Bernardo Ornelas. Avaliação de um sistema de metanização de resíduos alimentares com vistas ao aproveitamento energético do biogás. 2015. 124 f. Tese (Doutorado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.