

XI-083 - AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DO ENSAIO BMP NA PREDIÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Victor Fernandes Bezerra de Mello⁽¹⁾

Engenheiro Químico graduado na UFPE, Mestre em Engenharia Civil – Geotecnia Ambiental, Doutorando na do Programa de pós-graduação de Engenharia Civil – Geotecnia Ambiental – da UFPE. Trabalhou em usina de açúcar e álcool como químico responsável e posteriormente superintendente e diretor.

Juliana dos Prazeres Gama de Abreu

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Foi bolsista do Laboratório de Microbiologia Industrial e do Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente (LIMA-GPTA) do Departamento de Engenharia Química da UFPE. Tem experiência em Microbiologia Industrial e Bioquímica.

Sávio Henrique de Barros Holanda

Engenheiro Ambiental graduado pela Universidade Maurício de Nassau, Mestrando Engenharia Civil na área de Geotecnia Ambiental pela no Programa de pós-graduação de Engenharia Civil pela Universidade Federal de Pernambuco.

André Felipe de Melo Sales Santos

Engenheiro Químico, mestre e doutor em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Pernambuco, pós-doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia de Alimentos na Universidade Federal Rural de Pernambuco, Campus Garanhuns.

Mauricio Alves da Motta Sobrinho

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco, mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande e doutor em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine - França. Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da UFPE e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco. Pesquisador 2 do CNPq.

Endereço⁽¹⁾: UFPE - Departamento de Engenharia Química - Rua Prof. Arthur de Sá, s/n - Cidade Universitária - Recife - PE - CEP 50.740-521- Brasil - Tel: +55 (81) 2126-7268 - Fax: +55 (81) 2126-7278 - E-mail: vfbmello@yahoo.com.br

RESUMO

Este trabalho objetivou a determinação de condições ótimas de produção de biogás obtido pela digestão anaeróbia de vinhaça em ensaios de Potencial Bioquímico de Metano (BMP), umas das técnicas que atualmente vem se destacando na avaliação do potencial de produção de biogás de substratos orgânicos em matrizes sólidas e líquidas. Foram avaliados variáveis como volume do Head Space, volume e concentração do lodo anaeróbio e faixa de pH utilizada do meio reacional, para produção de biogás, utilizando vinhaça bruta, como substrato. Foi utilizado lodo anaeróbio granular de alta atividade metanogênica (AME) obtido de um reator em escala real utilizado para a biodigestão de vinhaça para produção de energia. A vinhaça bruta utilizada possuía concentração de DQO em torno de 22.000 mg/L. Foi realizado um planejamento experimental fatorial 2³, cujos valores mínimos/máximos utilizados de pH, Head Space e volume do lodo foram, 6/8, 50mL/150mL e 10mL/50mL, respectivamente. Foram utilizados reatores de vidro de 250mL herméticos e dotados de tampa rosqueada acopladas diretamente a manômetro. Os testes foram realizados em amostras em triplicatas e incubados a 37°C. Determinou-se a melhor condição experimental aquela que utilizou 10 mL, 50 mL de headspace e pH 6 do meio reacional, obtendo uma produção de biogás de 1.422,44NmL/g SSV, com composição de 67,32% de CH₄ e 31,48% de CO₂. Este experimento foi para a comprovação que o teste de BMP pode ser utilizado como uma importante ferramenta na determinação prática e rápida das condições ideais de geração de metano de substratos orgânicos utilizáveis como parâmetros para projeto de aumento de escala (*scale up*).

PALAVRAS-CHAVE: Ensaio BMP, Biodigestão anaeróbia, Biodigestão de vinhaça, Biogás, otimização de experimentos.

INTRODUÇÃO

Os combustíveis renováveis vêm ganhando grande importância, devido sua importância estratégica como potenciais substituto dos combustíveis fósseis e , apresentando ainda a vantagem da redução da emissão de poluentes e do aproveitamento e valorização de resíduos, efluentes e biomassas. Diversos países demonstram interesse em elevar a participação biocombustíveis na sua matriz energética com o objetivo de reduzir as emissões de gases do efeito estufa (GEE) e diversificar alternativas de fontes energéticas. Fontes alternativas vêm sendo gradativamente implantadas, porém com reduzida aderência como é o caso ainda da energia eólica, térmica e solar. Fontes de geração baseada na valorização energética de resíduos e efluentes a partir do uso do biogás ainda apresenta-se bem menos desenvolvidas requerendo pesquisa de base e quebra de paradigmas.

Segundo Rossetto (1987), a vinhaça é o principal efluente gerado pelas destilarias de álcool e usinas de açúcar e o que possui a maior potencial poluidor (DBO de 20.000 a 35.000 mg/L).

O uso da vinhaça como substrato de biodigestores anaeróbicos objetiva principalmente a produção do biogás e a consequente geração de energia elétrica descentralizada através de sua queima em sistemas de combustão interna (motores geradores, microturbinas). O biogás gerado como subproduto da biodigestão anaeróbia é uma mistura gasosa rica em metano (50 - 70%). A energia gerada pode ser utilizada na própria usina ou comercializada no mercado livre através das concessionárias locais.

O sucesso de um processo anaeróbio em reatores depende, dentre vários fatores, da manutenção de uma biomassa com elevada atividade metanogênica e suficientemente adaptada às condições ambientais, operacionais e composicionais do substrato utilizado. A determinação prévia de condições operacionais tais como taxa de aplicação de substrato ao lodo, condições de pH ótimas e necessidades de nutrientes são fundamentais em estudos iniciais para conhecer a relação entre a microbiota e aquele substrato. Os estudos prévios ajudam na previsão da geração máxima de biogás de um determinado substrato avaliando o seu potencial energético, ajudam a estimar o balanço energético de plantas em diversas escalas, assim como podem subsidiar avaliações prévias do retorno econômico dessas unidades.

Para determinação adequada do potencial de geração de biogás de um dado substrato são realizados testes experimentais. Existem várias metodologias disponíveis e apesar de usuais estas ainda carecem de padronização. Estudos desenvolvidos por Owen et al. (1979) relatam a utilização de ensaio de biodegradabilidade anaeróbia. Field et al. (1988) propuseram uma metodologia detalhada de avaliação da biodegradabilidade anaeróbia para efluentes líquidos diversos. Dentre as alternativas existentes o teste de Potencial Bioquímico de Metano (BMP), cujo propósito consiste em avaliar a capacidade das bactérias metanogênicas em converter substrato orgânico em metano e gás carbônico, sob determinadas condições experimentais vem merecendo destaque (ALVES, 2008; HERIES, 2001 A).

No teste de BMP é possível determinar condições ótimas de produção de metano, características do biogás gerado, condições de pH ótimas, fatores de inibição e estímulo, entre outros. Os resultados do ensaio são reportados em termos de mililitros de CH₄ ou biogás por grama de resíduo (Nml/g ou Nm³/ton) nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP - 0°C, 1013 hPa) (ALVES, 2008). Apesar de não padronizado o ensaio de BMP é bastante atrativo devido sua praticidade em relação a outros métodos comumente utilizáveis. Associado a uma ferramenta estatística, este teste é uma ferramenta bastante atrativa devido sua confiabilidade, replicabilidade e dos resultados obtidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Lodo

Foi utilizado lodo anaeróbio de alta AME coletado de um reator UASB que utiliza vinhaça bruta como substrato possui volume útil de 1000 m³. A unidade de Bioenergia fica localizada em Vitória de Santo Antão – PE, e é pertencente a empresa Cetrel Bioenergia da Odebrecht Ambiental. A unidade produz biogás com cerca de 70% de metano e produz cerca de 1MWh, que é comercializado para a rede distribuidora através da concessionária local. O lodo anaeróbio utilizado foi coletado diretamente da válvula inferior de amostragem de lodo (fundo) do reator. Um amostra de 20L foi coletada neste ponto, armazenada em bombona e refrigerada a 4°C, sendo colocada a temperatura ambiente 2h antes da realização dos experimentos. A análise de sólidos

suspensos voláteis no lodo anaeróbio foi realizada a partir da metodologia ABNT/NBR 10664/ABR 1989. Utilizou-se membranas de fibra de vidro GF – 147mm Macherey – Nagel e amostra de 10 g de lodo anaeróbio.

Vinhaça

A vinhaça utilizada como substrato nos ensaios BMP foi coletada diretamente do tanque de acumulação/decantação de vinhaça bruta (pulmão) na alimentação do reator UASB na Unidade de Bioenergia da Cetrel Bioenergia Ltda. A vinhaça bruta foi obtida diretamente da saída de fundo das torres de destilação de etanol da linha de produção da Usina JB, localizada vizinha à unidade de Bioenergia em Vitória de Santo Antão - PE. A vinhaça foi armazenada em freezer à 4°C, colocada a temperatura ambiente (28 °C) por 2h antes da realização dos ensaios. Foi realizada a correção do pH utilizando um pHmetro de bancada da marca Quimis e uma solução de hidróxido de sódio à 40% (v/v), até alcançar o pH determinado e especificado no planejamento experimental (Tabela 1).

Análises de DQO

Foi utilizado o método colorimétrico (refluxo fechado), 5220 C, do *Standard Methods for Analyser Water and Wastewater* (APHA, 1998) para a determinação da DQO da vinhaça. Foram realizadas diluições de 1/100 da vinhaça, transferindo-se 2mL em triplicata para tubos de ensaios rosqueados e adicionados os reagentes: Dicromato de potássio (1,5mL), solução de sulfato de prata e ácido sulfúrico (3,5mL). Para a digestão das amostras utilizou-se um digestor Thermoreaktor CR 2200 à temperatura de 148°C, por 2 horas. Os resultados foram aferidos em espectrofotômetro Thermo Scientific (Genesis 10 – S) e lidos a 600nm.

Planejamento Experimental

O planejamento Experimental Fatorial 2^3 foi utilizado para avaliar as condições ótimas de produção de biogás utilizando vinhaça como substrato. A partir das combinações possíveis dos parâmetros-chave determinados previamente, obteve-se o planejamento experimental apresentado na Tabela 1. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. O volume de vinhaça foi obtido para cada condição-teste a partir da diferença entre o volume total do frasco reacional (250mL) subtraindo-se o volume de headspace (substrato) e de lodo inoculado. Foi realizado um experimento de controle contendo apenas o inóculo para avaliação de decaimento endógeno.

Tabela 1 – Parâmetros para o Planejamento Experimental fatorial 2^3

	Nível Inferior	Ponto Central	Nível Superior
Volume do Lodo (mL)	10	30	50
Headspace (mL)	50	100	150
pH do meio reacional(*)	6	7	8

(*) Correção da amostra de vinhaça bruta (pH=4), com NaOH 40% v/v

Ensaio BMP

Os ensaios BMP utilizaram a metodologia adaptada de Hansen (2004). Utilizou-se como biorreator um frasco de vidro PIREX com capacidade para 250mL, fechado hermeticamente e com uma tampa rosqueada de nylon vedada com anel de borracha e acoplado a um manômetro analógico. O manômetro (ASTA NBR 14105 – 1), com escala graduada de 0 a 1 bar, conecta-se à tampa rosqueada de nylon de cada bioerrator através de uma válvula que o liga ao conjunto. Outra válvula conectada a tampa é utilizada para aliviar a pressão interna do biorreator e obter amostra de biogás para medir sua composição. Na Figura 1 apresentam-se detalhes do reator utilizado no teste de BMP.

O teste é realizado em triplicata e após o preparo de todos os conjuntos-testes é realizada a saturação da amostra em atmosfera de nitrogênio gasoso (99,99% de pureza, Linde Gases), por 2 minutos para garantir a eliminação do oxigênio do headspace e meio reacional. As quantidades de inóculo e lodo variaram de acordo com a Tabela 1. Os reatores foram incubados em estufa (FANEM 320 – SE a 37°C +/- 3°C), e submetidos a medições diárias de pressão. Foram realizados alívios nas pressões dos reatores quando as pressões estiveram acima de 0,8 bar, para evitar possíveis inibições dos microrganismos anaeróbios na produção do biogás.

As pressões nos reatores foram monitoradas até sua estabilização. Os reatores foram envolvidos em papel de alumínio para evitar interferência pelo crescimento de algas e/ou reações fotoquímicas.

Figura 1 – Biorreator utilizado para realização do ensaio BMP.



Cálculo do volume de biogás

O volume de biogás gerado nos frascos do ensaio BMP foi obtido através das leituras das pressões de cada frasco, bem como das pressões atmosféricas. Na Equação 1 apresenta-se a fórmula do cálculo do Volume de Biogás gerado entre tempos (T e T+1), a Equação 2, a fórmula do cálculo do Volume de Biogás Acumulado (mL) e a Equação 3, do Volume de Biogás Acumulado nas CNTP (NmL), de acordo com Harris et al. (2001) e ABE Department (2007).

$$\text{Gerado entre } T + (T+1) = \left[\frac{PF(\text{mbar}) \times VUF (L) \times 22,41}{[83,14 \times TF (K)]} \right] \times 1000 \quad (\text{Equação 1})$$

na qual: T: Tempo (dias)

PF (mbar): Pressão do Frasco em milibar;

VUF (L): Volume Útil do Frasco em litros;

TF (K): Temperatura do Frasco em Kelvin;

$$\text{Volume Acumulado (mL)} = [\text{Gerado entre } T \text{ e } (T+1)] + \text{VGA (mL)} \quad (\text{Equação 2})$$

na qual: T: Tempo (dias);

VGA(mL): Volume de biogás acumulado do dia anterior em mL;

$$[\text{Volume Acumulado (mL)}] \times [273/TF (K)] \times [(Patm. (\text{mbar}) - 42)/760] \quad (\text{Equação 3})$$

na qual: TF (K): Temperatura do Frasco em Kelvin;

Patm. (mbar): Pressão Atmosférica em milibar

O volume de biogás acumulado (mL) foi calculado e corrigido para as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP), sendo o volume de biogás expresso em NmL. O biogás produzido na melhor condição experimental encontrada foi analisado por cromatografia gasosa em um cromatógrafo APPA GOLD-II TCD, para determinar a quantidade de metano presente. Utilizou-se planilhas do programa Microsoft Office Excel® 2010 para efetuar cálculos.

RESULTADOS

Obteve-se a para o lodo anaeróbio de inóculo um valor de 130,3 gSSV/L e para a vinhaça bruta uma DQO de 22.000mg/L. Não foi observado decaimento endógeno nos experimentos de controle. A vinhaça bruta antes da aplicação do teste apresentou pH em torno de 4,10, que foi corrigido utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio à 40% (v/v), para obter o pH determinado no planejamento experimental. O gráfico de Pareto (Figura 2), representa a influência de cada variável independente do planejamento experimental, demonstrando sua significância e a interação entre elas.

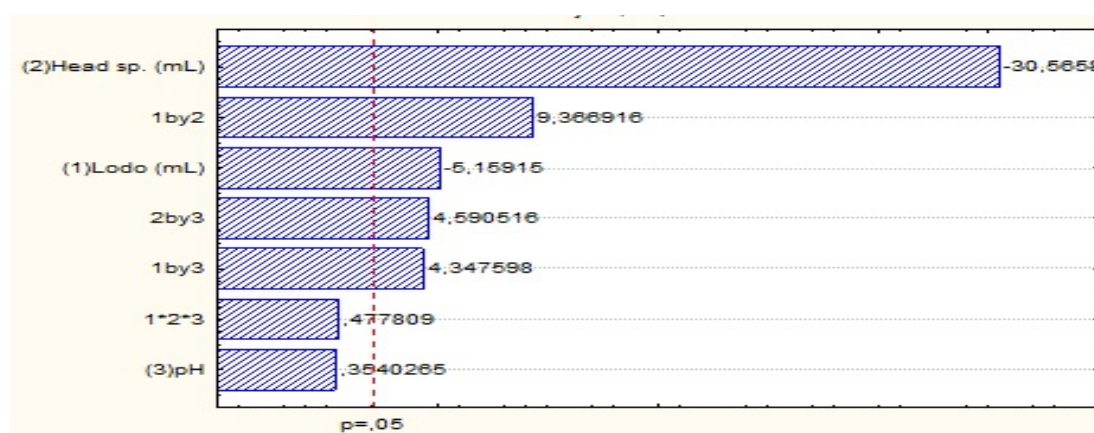


Figura 2 – Gráfico de Pareto referente ao planejamento experimental do ensaio BMP.

A partir do gráfico de Pareto, pode-se inferir que a variável de maior significância para a produção de biogás foi o Headspace, ou seja o volume de vinhaça, seguido do volume de Lodo. Como pode ser observado em 1 by 2, há um efeito bastante significativo na interação do lodo com o headspace, bem como em 2 by 3 do headspace com pH, porém a variável independente pH, na faixa estudada, não apresentou significância para produção do biogás. Na superfície de resposta, apresentada na Figura 3, pode-se visualizar as variáveis independentes.

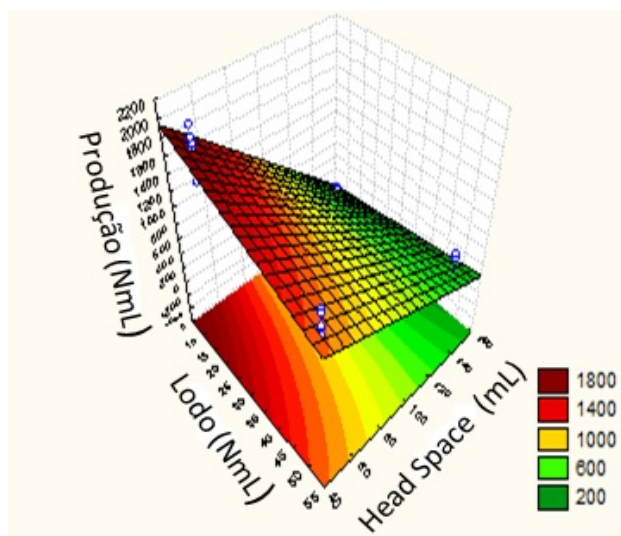


Figura 3 – Superfície de resposta para os efeitos do headspace e volume do lodo na produção de biogás nos ensaios BMP.

Observa-se que quanto menor o headspace e o volume do lodo, maior será a produção de biogás. Na superfície de resposta não foi avaliado o pH, uma vez que o pH não influenciou no processo. Este modelo foi significativo, pois apresentou um coeficiente de correlação R^2 , com índice de confiabilidade de 0,899. Na Tabela 2, apresenta, em resumo, os resultados referentes aos experimentos estudados: relação A/M, produção total do biogás em Nml e as relações de produção biogás expressos em função da DQO aplicada (matéria orgânica disponível), em Nml/gDQO, e da massa de lodo utilizada, em Nml/gSSV.

Tabela 2 – Resultados planejamento experimental

Ensaio	Relação A/M (mgDQO/gSSV)	Volume de Biogás produzido (Nml)	Volume biogás/substrato aplicado (Nml/gDQO)	Volume biogás/massa de lodo aplicado (Nml/gSSV)
Nível Superior VL = 50ml VHS = 150 ml	168,84	93,66	85,14	14,37
Ponto Central VL = 30 ml VHS = 100 ml	675,36	205,35	77,78	52,53
Nível Inferior VL = 10 ml VHS = 50 ml	3.207,98	1.853,44	443,41	1.422,44

Onde: VL=Volume de lodo anaeróbio inoculado; VHS=Volume headspace, VR=Volume do reator; VV=Volume de vinhaça. VR=VV+VL+VHS

Na Tabela 2, pode-se concluir que para uma maior relação A/M (carga orgânica/microrganismo), favorece uma maior produção do biogás, ou seja, devido haver maior quantidade de matéria orgânica (maior volume de vinhaça) disponível para ser degradada pelos microrganismos.

Com relação aos valores encontrados na produção de biogás expressos em Nml/gDQO, nos experimentos do nível superior e ponto central, a relação A/M, embora sendo maior para o ponto central, a produção de biogás foi pouco menor que o experimento nível superior. Ambos a matéria orgânica foi degradada, mas no experimento de nível superior houve melhor eficiência na degradação da matéria orgânica.

As condições obtidas condizem ao esperado pela teoria visto que uma relação A/M mais adequada requer substrato biodisponível para os microrganismos e consequentemente levará a uma maior produção de biogás.

O pH, pouco influiu nos resultados, como foi visto. Porém uma análise dos dois melhores resultados do planejamento experimental, variando pH, verificou-se a melhor condição para um pH mais ácido (Tabela 3).

Este fato pode ter relação com as condições de adaptação deste lodo utilizado, em escala real, cujo pH da manta na câmara de biodigestão encontra-se na faixa em torno de 5 a 6.

Tabela 3 – Resultados para os dois melhores experimentos, em função do pH

Ensaio	pH	Relação A/M (mgDQO/gSSV)	Volume de Biogás produzido (Nml)	Volume biogás/substrato aplicado (Nml/gDQO)	Volume biogás/massa de lodo aplicado (Nml/gSSV)
Nível Inferior VL=10 ml VHS = 50 ml	6	3.207,98	1.853,44	443,41	1.422,44
Nível Inferior VL=10 ml VHS = 50 ml	8	3.207,98	1542,28	368,96	1183,63

Onde: VL=Volume de lodo anaeróbio inoculado; VHS=Volume headspace, VR=Volume do reator; VV=Volume de vinhaça. VR=VV+VL+VHS

A melhor condição do planejamento experimental foi a que utilizou headspace de 50 mL, volume do lodo 10 mL e pH 6,0. Nestas condições a produção de biogás foi de 1.422,44Nml/gSSV, obtendo um biogás com concentração de CH₄ de 67,32% e de 31,48% de CO₂.

CONCLUSÕES

Em relação à produção de biogás utilizando vinhaça bruta, o estudo confirmou que, a relação A/M (alimento/microrganismo), como esperado, foi maior em função da maior quantidade de matéria orgânica biodisponível. Neste caso, o volume da vinhaça/volume lodo, foi a variável de maior significância.

O pH, na faixa estudada, teve pouca influência no teste. Observou-se que para uma mesma relação A/M, a produção de biogás foi melhor para condição mais ácidas (pH=6), quando se obteve o valor de 1.422,44 Nml/gSSV.

Na condição básica (pH=8), obteve-se o valor de 1.183,63Nml/SSV, ligeiramente inferior a condição ácida. Este fato pode estar associado a questões de adaptação deste lodo, visto que este foi obtido de um reator UASB, em escala real, cuja manta de lodo (câmara de digestão) opera em pH de 5 a 6 em média.

A melhor condição do planejamento experimental foi aquela que utilizou 10 mL de volume de lodo anaeróbio, headspace de 50 mL (190 mL de vinhaça bruta) e pH 6, apresentando uma relação A/M de 3.207,98 mgDQO/gSSV, produção de biogás de 443 nml/gDQO aplicada e 1.422,44 Nml/gSSV de lodo utilizado. O biogás obtido nesta condição teve teor de metano de 67%.

O ensaio BMP se apresentou como uma excelente ferramenta experimental para determinação do potencial de geração de biogás através da vinhaça, podendo também ser utilizados para outros substratos orgânicos biodegradáveis em fase líquida, sólida ou semi-sólida. Devido sua praticidade, rapidez e nível de confiabilidade seu uso em associação com uma ferramenta estatística favorece a assertividade e confiabilidade dos resultados obtidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de bolsas de mestrado e doutorado para alunos envolvidos na pesquisa, bem como a Cetrel S.A. pela disponibilização de amostras de lodo anaeróbio, Usina JB S.A. pelo fornecimento das amostras de vinhaça e ao Grupo de Resíduos Sólidos (GRS/DECivil/UFPE) pela parceria no desenvolvimento da parte experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABE Department. (2007). Department of Agricultural and Biological Engineering - University of Florida. Responses of biological systems to environmental stimuli – Biochemical Methane Potential determination. Disponível em: www.abe.ufl.edu/~chyn/download/ABE2012C/bmplab_leary.doc Acessado em: 20/07/2014
2. ALVES, I.R.F.S. (2008). Análise experimental do potencial de geração de biogás em resíduos sólidos urbanos. Dissertação de Mestrado – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE. 117p.
3. FIELD, J., ALVAREZ, R. S., LETTINGA, G. Ensayos Anaerobios. Depuracion Anaeróbia de Águas Residuales. Actas del 4º Seminario D. A. A. R. Valladolid, Espana, 1988.
4. HANSEN, T.L.; SCHMIDT, J.E.; ANGELIDAKI, I.; MARCA, E.; JANSEN, J.C.; MOSBAEK, H.; CHRISTENSEN, T.H. (2004). Method for determination of methane potentials of solid organic waste. Waste Management, v.24, p. 393 – 400.
5. HARRIES C.R.; CROSS C.J.; SMITH R. (2001). Development of a biochemical methane potential (BMP) test and application to testing of municipal solid waste samples. In: Proceedings Sardinia, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Italy. Cagliari: CISA. v. 1, p. 579-588.
6. OWEN, W.F; STUCKEV, D. C.; HEALV, JR. J.B.; YOUNG, L.Y.; McCARTY, P. L. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. Water Research, v. 13, p. 485-492. 1979.
7. ROSSETTO, A. J. Utilização agrônômica dos subprodutos e resíduos da indústria açucareira e alcooleira. In: Paranhos, S.B. (ed.). Cana-de-açúcar: cultivo e utilização. Campinas:Fundação Cargill, 1987, v.2, p.435-504.