

PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR DEJETOS DE OVINOS SUBMETIDOS A TRÊS PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS

WILLIAN RUFINO DE ANDRADE^{1*}, FABIANE ORTIZ DO CARMO GOMES COCA², ROSILEIDE VILALBA ROHOD³, CRISTIANE DE ALMEIDA NEVES XAVIER⁴, TÂNIA MARA BAPTISTA DOS SANTOS⁵

¹ Graduando em Zootecnia, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, willian_rufino_andrade@hotmail.com

² Mestre em Zootecnia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, fabyortizgomes@gmail.com

³ Mestre em Zootecnia, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,

⁴ Doutor (a) em Zootecnia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, crisanx@yahoo.com.br

⁵ Doutor (a) em Zootecnia, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, tania@uem.br

Apresentado no
XLV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2016
24 a 28 de julho de 2016 -Florianópolis - SC, Brasil

RESUMO: Dejetos de ovinos apresentam elevada resistência a ação de microrganismos anaeróbios devido a sua forma original de cíbala, bastante compactada, que quando desintegrada pode promover maior rendimento de biogás. Portanto, objetivou-se avaliar a produção de biogás por dejetos ovinos submetidos a diferentes pré-tratamentos. Os tratamentos foram: controle (água), 0,25% de hidróxido de sódio (NaOH), 0,25% de óxido de cálcio (CaO), e 0,25% de bicarbonato de cálcio (NaHCO₃). Após remoção do excesso de umidade, os dejetos foram diluídos em água (7% de sólidos totais) e serviram de substratos para 16 biodigestores batelada operados por 62 dias. Foram avaliados o pH, as reduções de sólidos voláteis (SV), e os rendimentos de biogás em termos de dejetos e de SV adicionados. Os valores médios de pH dos efluentes variaram de 7,44 a 7,56. Maiores reduções de SV foram obtidas com dejetos pré-tratados com molho em NaOH e CaO em detrimento do molho em água. Maiores rendimentos de biogás foram obtidos com dejetos pré-tratados com NaOH, de 0,06 m³/kg de dejetos e 0,108 m³/kg de SV adicionados, respectivamente. Em relação aos demais pré-tratamentos, o NaOH incrementou a produção de biogás dos dejetos de ovinos em 20 a 39%.

PALAVRAS-CHAVE: matéria orgânica, pH, sólidos voláteis

BIOGAS PRODUCTION FROM SHEEP MANURE SUBJECTED TO THREE CHEMICAL PRE-TREATMENTS

ABSTRACT: Sheep manure is very resistant to anaerobic microorganisms breakdown due to its pelleted form, highly compacted that when disrupted might promote high biogas yield. Thus, the primary aim of this study was to assess biogas production from sheep manure subjected to different pre-treatments. The experimental treatments were: control (water), 0.25% of sodium hydroxide (NaOH), 0.25% of calcium oxide (CaO) and 0.25% of sodium bicarbonate (NaHCO₃). After humidity removal, the manure was

diluted on water (total solids concentration of 7%) and used as substrate for 16 batch digesters subjected to retention time of 62 days. pH, volatile solids reduction and biogas yield in terms of manure and VS added were assessed. Average values of pH of all effluent ranged from 7.44 to 7.56. Higher VS reductions were attained with manure pre-treated with NaOH and CaO when compared to control. The highest values for volumetric biogas production and added VS were attained from manure pre-treated with NaOH of 0.06 m³/kg and 0.108 (m³/kg), respectively. Regarding the others pre-treatment, NaOH increments biogas production in 20 and 39%.

KEYWORDS: organic matter, pH, volatile solids

INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica tem sido recentemente um eixo de estudo por diversos pesquisadores pelo elevado potencial de geração de energia renovável por meio de diferentes processos. Dentre estes, tem-se a digestão anaeróbia, a qual é normalmente conduzida em biodigestores, e definida como um processo complexo no qual um conjunto de microrganismos anaeróbios degradam a matéria orgânica, resultando na geração de biogás, composto principalmente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) (SURENDRA et al., 2014).

O processo de digestão anaeróbia com resíduos de natureza lignocelulósica pode ser limitado uma vez que os resíduos dessa classe são comumente constituídos por uma estrutura complexa composta por celulose, hemicelulose e lignina, que geralmente, apresentam baixa degradabilidade por ação enzimática e de microrganismos (VANHOLME et al., 2015).

Os dejetos de ovinos, por exemplo, apresenta elevada resistência quanto à ação de microrganismos, o que se deve principalmente a sua forma original de cíbala, bastante compactada. Ademais, dejetos de ovinos são constituídos por estruturas lignificadas, as quais formam rígidas cápsulas em torno de frações mais fermentescíveis, como os carboidratos (CESTONARO et al., 2015). Tais condições podem conduzir o sistema de digestão anaeróbia com dejetos de ovinos a entupimentos em tubulações dos biodigestores, baixas reduções de sólidos voláteis e menores produções de biogás e CH₄.

Nesse contexto, a fragmentação das cíbalas de dejetos de ovinos poderia evitar problemas de entupimentos e aumentar sua degradabilidade devido a maior exposição do seu conteúdo às enzimas microbianas. Consequentemente, maiores produções de biogás podem ser esperadas e maiores lucros, desde que o pré-tratamento seja barato e eficiente.

O pré-tratamento de dejetos de ovinos poderia ser realizado mecânica ou quimicamente. No último caso, substâncias alcalinas, ácidas e oxidantes podem ser utilizadas como no caso de pré-tratamento de material lignocelulósico.

Segundo Liang et al. (2013), substâncias alcalinas atuam principalmente no aumento da porosidade e da área de superfície de contato, promove a turgescência da estrutura vegetal e rompimento das estruturas lignificadas. Quando submetidos a pré-tratamento alcalino, as ligações entre a lignina e polissacarídeos da biomassa vegetal são rompidas, causando turgescência do conteúdo lignocelulósico, tornando a matéria orgânica mais acessível ao ataque de enzimas e de microrganismos anaeróbios (MAO et al., 2015).

Percebe-se que a literatura não relata resultados sobre o desempenho de biodigestores alimentados com dejetos de ovinos pré-tratados. Portanto, o estudo teve como objetivo avaliar a produção de biogás de dejetos ovinos pré-tratados com diferentes químicos em biodigestores batelada.

MATERIAL E METODOS

O ensaio foi conduzido nos Laboratórios de Qualidade de Água e de Resíduos de Origem Animal da UEMS/Unidade Universitária de Aquidauana, em local cujas coordenadas geográficas são: Latitude 20°28'S; Longitude 55°48'W e Altitude de 149 metros.

Para a realização do experimento, colheram-se dejetos de ovinos da raça Santa Inês e mestiços do setor de Ovinocultura da Unidade Universitária de Aquidauana, por meio de raspagem do piso abaixo de galpão com piso ripado. Durante o dia, os animais eram mantidos em sistema de pastejo rotacionado com dieta a base de capim Piatã, Massai e suplementação mineral, e durante a noite permaneciam no referido galpão.

Os tratamentos foram: controle ou molho em água, molho em solução com 0,25% de hidróxido de sódio (NaOH), molho em solução com 0,25% de óxido de cálcio (CaO), e molho em solução com 0,25% de bicarbonato de cálcio (NaHCO₃). As soluções foram constituídas de água de torneira e o reagente químico em concentração baseada na massa de dejetos (massa de reagente/massa de dejetos). O tempo de molho na água e nas soluções foi de dois dias. Tanto as concentrações como o tempo de molho foram escolhidos com base em experimentos preliminares.

Após o pré-tratamento, o excesso de umidade foi manualmente removido dos dejetos e descartado. Os dejetos foram então diluídos em água para que a concentração de sólidos totais (ST) estivesse próxima de 7%. As misturas de dejetos pré-tratados e água (substrato) foram colocadas em 16 biodigestores batelada com volume útil de 2 litros. Portanto, cada pré-tratamento foi avaliado nos biogestores em quatro repetições. Os biodigestores foram operados com tempo de retenção de 62 dias.

As análises realizadas nos substratos e efluentes de cada biodigestor foram às seguintes: ST e sólidos voláteis (SV) de acordo com metodologia descrita por APHA, AWWA, WEF (2012). O pH dos substratos e efluentes foram avaliados por meio de peagâmetro analógico.

Os volumes de biogás produzidos diariamente foram mensurados por meio do deslocamento vertical dos gasômetros e multiplicou-se o resultado pela área da secção transversal interna dos gasômetros de 0,00785 m².

Para a correção do volume de biogás a pressão e temperatura de 1atm e 25°C, respectivamente, utilizou-se a equação resultante da combinação das leis de Boyle e Gay-Lussac como descrito por Caetano (1985), onde:

V_0 = volume do biogás corrigido, m³;

P_0 = pressão do biogás corrigida, 10332,72 mm de H₂O;

T_0 = temperatura do biogás corrigida, 298,15 (Kelvins);

V_1 = volume do biogás no gasômetro;

P_1 = pressão do biogás no momento de leitura, 22 mm de coluna d'água;

T_1 = temperatura do biogás no momento de leitura K.

Considerando a pressão atmosférica de 10293 mm de coluna d'água, obteve-se como resultado a seguinte equação para correção do volume do biogás

$$V_0 = \frac{V_1}{T_1} \times 297,6515$$

Para os cálculos do potencial de produção de biogás dividiu-se a produção total de biogás pelas quantidades de dejetos e de SV contidos nos substratos iniciais. Os valores foram expressos em m³ de biogás por quilograma (kg) de dejetos e de SV adicionados.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância pelo delineamento inteiramente casualizado. Quando necessário, as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os substratos iniciais apresentaram valores de pH variando de 8,22 a 10,07. Por se tratar de pré-tratamentos com uso de substâncias alcalinas, os valores observados estiveram acima daquele recomendado para digestão anaeróbia de 6,0 a 8,0 (ARAGAW et al., 2012) (Tabela 1).

Quanto aos teores de ST e SV, observou-se que os dejetos pré-tratados com NaOH e CaO apresentaram valores mais elevados quando comparados com os demais. Esse fato pode estar relacionado com a remoção manual do excesso de umidade dos dejetos após o pré-tratamento.

Tabela 1- Características dos substratos de biodigestores batelada operados com dejetos de ovinos pré-tratados

Tratamentos	pH	Sólidos totais (%)	Sólidos voláteis (%)
Água	8,22	5,97	4,42
NaOH (0,25%)	10,07	7,84	5,53
CaO (0,25%)	9,37	9,11	6,71
NaHCO ₃ (0,25%)	8,66	6,75	4,87

Os valores de pH dos efluentes pré-tratados com água e os diferentes químicos não apresentaram diferença estatística significativa (Tabela 2). Os valores de pH menores nos efluentes em relação aos substratos indicam que mesmo iniciando o processo de digestão anaeróbia com pH elevado, a matéria orgânica complexa dos dejetos foi transformada em ácidos graxos voláteis pelos microrganismos.

Maiores reduções de SV foram constatadas em efluentes de biodigestores operados com dejetos pré-tratados com NaOH e CaO (52,81%) em relação ao molho com água (Tabela 2) o que evidencia que a utilização de pré-tratamento alcalino da biomassa lignocelulósica facilita o acesso dos microrganismos à parede celular vegetal mais eficientemente quando comparado à utilização de biomassa não pré-tratada com reagentes químicos.

Tabela 2- Valores finais de pH dos efluentes, reduções de sólidos voláteis e rendimentos de biogás de biodigestores batelada operados com dejetos de ovinos pré-tratados

Tratamentos	pH	Redução de SV (%) ¹	Produção de biogás (m ³)	Potencial dos dejetos (m ³ /kg)	Potencial dos SV adicionados (m ³ /kg)
Água	7,46 a	38,54 b	0,008 b	0,050 b	0,086 b
NaOH (0,25%)	7,57 a	53,90 a	0,012 a	0,060 a	0,108 a
CaO (0,25%)	7,51 a	51,72 a	0,009 ab	0,038 c	0,066 c
NaHCO ₃ (0,25%)	7,44 a	47,75 ab	0,008 b	0,048 b	0,085 b
CV (%) ²	0,88	10,96	11,31	9,00	8,94

¹ Redução de sólidos voláteis; ² Coeficiente de variação

Os valores das reduções de SV dos dejetos pré-tratados com os reagentes químicos encontrados no presente estudo (52,81%) foram superiores aos encontrados por Orrico et al. (2007) de 28,60% para dejetos de cabras Saanen e inferiores àqueles observados por Al-masri (2001) de 58,2% em biodigestores alimentados com dejetos de ovinos mantidos em temperatura constante de 30°C.

Não houve diferença na produção total de biogás dos dejetos pré-tratados com molho em água e molho em soluções contendo CaO e NaHCO₃. Dejetos pré-tratados com solução contendo NaOH apresentaram maior produção total de biogás em relação àqueles pré-tratados em molho com água. Possivelmente, esse fato está relacionado com a diferença nas quantidades de ST e SV dos substratos (Tabela 1) e com as reduções de SV que foram superiores nos dejetos pré-tratados com NaOH.

Maior potencial de produção de biogás por unidade de dejetos foi apresentada por aqueles tratados com NaOH em relação aos demais tratamentos avaliados. Supostamente, o pH inicial elevado proporcionado pelo NaOH poderia inibir o processo de digestão anaeróbia, mas na concentração utilizada parece não ter oferecido risco de falência já que aumentou o rendimento volumétrico de biogás.

Maior rendimento de biogás em termos de SV foi apresentado por dejetos pré-tratados em solução contendo NaOH (0,108 m³/kg). Não houve diferença para esse parâmetro obtido com dejetos pré-tratados em molho com água e molho com solução contendo NaHCO₃, média de 0,086 m³/kg. Menor rendimento de biogás por unidade de SV foi obtido com dejetos pré-tratados com solução contendo CaO, de 0,066 m³/kg. Tais diferenças podem estar relacionadas com a biodegradabilidade da matéria orgânica dos dejetos após o pré-tratamento com os diferentes reagentes químicos em que o NaOH parece provocar alterações mais severas no material lignocelulósico em relação aos demais reagentes. Sucessos na digestão anaeróbia de material lignocelulósico pré-tratado com NaOH foram obtidos por Chandra et al. (2012), Krishania et al. (2013) e Taherdanak & Zilouei (2014). Ressalte-se que quando esses autores utilizaram NaOH combinado com o tratamento térmico das amostras, maiores resultados foram obtidos.

O uso de NaOH pode promover maior formação de ácidos precursores do biogás, como por exemplo o ácido acético, comumente utilizado por microrganismos metanogênicos via rota acetoclástica na produção de biogás (TAUSEEF et al., 2013). Em consonância com o presente estudo Bruni et al. (2010) obtiveram maiores produções de biogás por dejetos pré-tratados com NaOH.

O valor encontrado no presente estudo para os potenciais de produção de biogás dos dejetos foi superior ao valor encontrado por Lucas Junior & Amorim (2004) de 0,05 m³/kg.

He et al. (2008) também observaram que há aumento na produção de biogás por biomassa pré-tratada com NaOH. Os autores atribuíram esse aumento ao efeito do hidróxido de sódio na biomassa, que atua reduzindo estruturas lignificadas, e disponibilizando frações mais fermentescíveis usadas normalmente como precursores de biogás, proporcionando, portanto, aumento na produção de biogás.

Os melhores resultados obtidos no presente estudo foram com dejetos de ovinos pré-tratados com NaOH. No entanto, o custo desse reagente químico é muito variável e elevado (R\$ 12,50 a 25,00 o quilograma) chegando a ser de 21 a 42 vezes maior que do CaO (R\$ 0,60) e até 10 vezes maior que do NaHCO₃ (R\$ 2,40) e, portanto, uma análise econômica minuciosa considerando o rendimento de metano pelos dejetos pré-tratados com os diferentes reagentes químicos deve ser realizada para uma recomendação mais precisa.

Uma vez que os dejetos pré-tratados com molho em água ou em solução contendo NaHCO₃ renderam 20% menos biogás por unidade de SV em relação àqueles pré-tratados com NaOH e que em molho em solução contendo CaO renderam 39% menos, o molho em água é mais eficiente que a utilização de solução de CaO ou NaHCO₃ a 0,25% no pré-tratamento dos dejetos de ovinos.

CONCLUSÕES

Melhores rendimentos de biogás foram obtidos com dejetos de ovinos pré-tratados com solução de NaOH a 0,25%, de 0,060 m³/kg de dejetos e 0,108 m³/kg de SV. O pré-tratamento de dejetos de ovinos com molho em água por dois dias pode ser mais vantajoso devido o custo do NaOH e, portanto, estudos econômicos são necessários para recomendações mais precisas.

REFERÊNCIAS

AL-MASRI, M.R. Changes in biogas production due to different ratios of some animal and agricultural wastes. **Bioresource Technology**, Oxford, v.77, n.1, p.97-100, 2001.

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition, American Public Health Association, Washington D.C.2012.

ARAGAW, T; ANDARGIE, M; GESSESSE, A. Co-digestion of cattle manure with organic kitchen waste to increase biogas production using rumen fluid as inoculums. **International Journal of Physical Sciences**, n.8, p.443-450, 2013.

BRUNI, E., JENSEN, A. P., & ANGELIDAKI, I. Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production. **Bioresource technology**, v.101, 2010.

CAETANO, L. **Proposição de um sistema modificado para quantificação de biogás**. 1985. 75f. Dissertação (Mestrado Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1985.

CESTONARO, T., DE MENDONÇA COSTA, M. S. S., DE MENDONÇA COSTA, L. A., ROZATTI, M. A. T., PEREIRA, D. C., LORIN, H. E. F., & CARNEIRO, L. J. The anaerobic co-digestion of sheep bedding and $\geq 50\%$ cattle manure increases biogas production and improves biofertilizer quality. **Waste Management**, v.46, p.612-618, 2015.

CHANDRA, R., TAKEUCHI, H., HASEGAWA, T., & KUMAR, R. Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments. **Energy**, v. 43, p.273-282, 2012.

HE, Y., PANG, Y., LIU, Y., LI, X., & WANG, K. Physicochemical characterization of rice straw pre-treated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2775-2781, 2008.

KRISHANIA, M., VIJAY, V.K., & CHANDRA, R. Methane fermentation and kinetics of wheat straw pretreated substrates co-digested with cattle manure in batch assay. **Energy**, v.57, p.359-367, 2013.

LIANG, Y. G., ZHENG, Z., LUO, X. Z., SI, Y. B., CAO, D. J., NIE, E., & CHENG, B. Lime pre-treatment to improve methane production of smooth cord grass (*Spartina alterniflora*). **Chemical engineering journal**, v. 217, p. 337-344, 2013.

MAO, C., FENG, Y., WANG, X., & REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.45, p. 540-555, 2015.

ORRICO, A. C., LUCAS JÚNIOR, J. D., & ORRICO JÚNIOR, M. A. Caracterização e biodigestão anaeróbia dos dejetos de caprinos. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n. 3, p. 639-647, 2007.

SURENDRA, K. C., TAKARA, D., JASINSKI, J., & KUMAR KHANAL, S. Household anaerobic digester for bioenergy production in developing countries: opportunities and challenges. **Environmental technology**, v.34, p. 1671-1689, 2013.

TAHERDANAK, M., & ZILOUEI, H. Improving biogas production from wheat plant using alkaline pretreatment. **Fuel**, v.115, p.714-719, 2014.

TAUSEEF, S. M., PREMALATHA, M., ABBASI, T., & ABBASI, S. A. Methane capture from livestock manure. **Journal of environmental management**, v.117, p. 187-207. 2013.

VANHOLME R, DEMEDTS B, MORREEL K, RALPH J, BOERJAN W. Lignin biosynthesis and structure. **Plant Physiology**, v.153, p. 895-905, 2010.