

EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DE DEJETO BOVINO NA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

**WILLIAN RUFINO ANDRADE^{1*}, OSBORNE GRANT CLARK², MICHAEL
YONGHA BOH³, KAYODE NWANZE⁴**

¹ *Graduando em Zootecnia, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, e-mail: willian_rufino_andrade@hotmail.com

² Professor Dr., Associado, McGill University, Faculty of Environmental Science, e-mail: grant.clark@mcgill.ca

³ Pesquisador Dr., McGill University, Faculty of Environmental Science, e-mail: michael.boh@mcgill.ca

⁴ Mestrando, McGill University, Faculty of Environmental Science, e-mail: kayode.nwanze@mail.mcgill.ca

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

RESUMO: Objetivou-se avaliar a produção de biogás e metano de dejetos bovino submetidos a pré-tratamentos químicos. Os tratamentos experimentais foram: controle (água), ácido acético (CH₃COOH) e óxido de cálcio (CaO) em triplicata (total de 9 biodigestores), configurando um arranjo inteiramente casualizado. O pré-tratamento foi de uma semana e a fase de digestão anaeróbia durou 10 dias. O pH do substrato foi registrado no início e ao final de cada fase, embora tenha sido neutralizado no início da fase de digestão anaeróbia. As análises de pH, sólidos totais e voláteis foram efetuadas no dia 1 e dia 10. O volume total de gás foi registrado diariamente e a concentração de metano foi medida nos 3 dias finais. Valores médios de pH variaram entre 5,08 a 5,75 no final de ambas as fases. Não houve diferenças significativas na produção total de biogás. O pré-tratamento alcalino não teve efeito significativo na produção de metano. No entanto, a produção de metano para pré-tratamento com ácido foi significativamente menor comparado ao controle. Conclui-se que, enquanto pré-tratamento alcalino de dejetos bovino não teve efeito significativo sobre a produção de biogás, o pré-tratamento ácido pode reduzir potencialmente a produção inicial de metano.

PALAVRAS-CHAVE: ácido acético, digestão anaeróbia, óxido de cálcio, pH, sólidos voláteis

EFFECT OF CHEMICAL PRE-TREATMENT OF CATTLE MANURE ON BIOGAS PRODUCTION

ABSTRACT: This study aimed to assess biogas and methane production from cattle manure after different chemical pre-treatments. The experimental treatments were: control (water), acetic acid (CH₃COOH), and calcium oxide (CaO) in triplicate (total of 9 digesters). The arrangement of the digesters was completely randomized. The pre-treatment lasted one week and the anaerobic digestion phase lasted 10 days. The substrate pH was recorded at the start and end of each phase, although it was neutralized at the start of anaerobic digestion. Analyses of pH, total and volatile solids were carried out on Day 1 and Day 10. Total gas volume was recorded daily and methane concentration was measured in the final 3 days. The average pH ranged between 5.08 and 5.75 at the end of both phases. There were no significant differences in total biogas production. The alkali pre-treatment had no effect on methane production. However, methane production in the acid pre-treatment was significantly lower than control. We conclude that while alkali pre-treatment of cattle manure has no significant effect on biogas production, acid pre-treatment can potentially reduce the start-up production of methane.

KEYWORDS: acetic acid, anaerobic digestion, calcium oxide, pH pre-treatment, volatile solids

INTRODUÇÃO – A biomassa lignocelulósica, como por exemplo, fezes bovinas podem apresentar baixo potencial para produção de biogás devido a presença de complexas estruturas que reduzem a disponibilidade de precursores de biogás. A literatura relata que pré-tratamentos alcalinos e/ou ácidos podem promover maiores rendimentos na produção de biogás de biomassa de natureza lignocelulósica (CARRERE et al. 2016; PANEPINTO & GENON, 2016) tratada em biodigestores anaeróbios. Portanto, este estudo procurou avaliar o efeito do pré-tratamento ácido e/ou alcalino de dejetos bovinos na produção de biogás.

MATERIAL E MÉTODOS – O ensaio de biodigestão anaeróbia foi conduzido no laboratório de pesquisas em Engenharia Ecológica, no departamento de Engenharia de Biossistema da McGill University, Saint-Anne-de-Bellevue, Canadá (Latitude 45°24'20.68"N, Longitude 73°56'30.56"W). O dejetos bovino foi coletado de um grupo de vacas da raça Holandesa mantidas em sistema Tie Stall na Fazenda experimental da McGill University, alimentadas duas vezes ao dia com dieta energética composta por uma mistura de: alfafa, silagem, ureia, bicarbonato de sódio, gordura by-pass, farelo de soja e silagem de milho. O experimento foi conduzido em duas fases: de pré-tratamento e digestão anaeróbia. Para o pré-tratamento, o dejetos bovino foi submetido a diferentes pré-tratamentos químicos durante período compreendido por 7 dias. Testes preliminares foram conduzidos para determinação da quantidade de cada substância utilizada para atingir os valores de pH desejado de 5,0 (pré-tratamento ácido - CH₃COOH) e 10,0 (pré-tratamento alcalino - CaO). Para obtenção de um substrato homogêneo contendo 5% de ST, 597mL de água foram adicionados a 403g de dejetos bovino (Sólidos Totais de 14,2%) em digestores bateladas com volume útil de 1,6 L. Foram utilizados 9 digestores batelada, tendo portanto, três tratamentos (controle, CH₃COOH e CaO) em triplicatas. Para os tratamentos contendo CH₃COOH e/ou CaO, foram adicionados 4mL e/ou 1,0g, respectivamente determinados em teste preliminares. Os digestores foram mantidos em cooler box com água pela metade. A temperatura da água foi gradualmente elevada a 35°C por meio de dois termostatos, e mantidas sob temperatura controle em condição mesofílica durante 7 dias. Nessa fase, não foram mensurados as produções de biogás. Após o período de pré-tratamento, os digestores foram abertos para aferição do pH, o qual foi corrigido utilizando CaO, e fechados posteriormente. O material foi mantido por período de fermentação de 10 dias. No primeiro e 10º dias foram verificados os valores médios de pH, ST e SV (APHA, AWWA, WPCF, 2012). Durante esse período, o volume do gás produzido foi mensurado diariamente. Os valores foram multiplicados pela secção transversal do gasômetro de 0,000144m³ e corrigidos. As quantidades de metano de cada tratamento foram determinadas por meio de cromatografia gasosa utilizando Finnigan GC. Os dados coletados foram submetidos a análise de variância. As médias foram comparados pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO – A média de pH obtida dos substratos antes da mistura com seus respectivos tratamentos foi de 7,1 (Tabela 1), sendo este, um valor considerado ótimo para as atividades de microrganismos anaeróbios como recomendado por Deublin & Steinhauser (2008) de 6,7 a 7,5. Consequente a adição de CH₃COOH e CaO nos substratos formados pela mistura de água e dejetos bovinos, foi observado pH de 4,9 e 9,6, respectivamente. Não houve aferição dos valores de pH durante os 7 dias de pré-tratamento. Porém, no sétimo dia, os biodigestores foram abertos e notificou-se inexpressivo aumento médio de 0,2 décimos no pH para pré-tratamentos ácidos e significativa queda de 3,9 unidades de pH para pré-tratamento alcalino devido a rápida reação em meio aquoso (Tabela 1).

Tabela 1. Valores médios de pH de substratos sem reagente e pH de substratos iniciais e finais submetidos a pré-tratamento com H₂O, CaO e CH₃COOH.

	pH Substrato sem reagente	pH Substrato inicial (1° dia)	pH Substrato final (10° dia)
Controle	7,1	7,1	5,5
Alcalino	7,1	9,6	5,7
Ácido	7,1	4,9	5,1

Decorrente de sua rápida reação como base forte, o CaO possivelmente exerceu ação mais efetiva no rompimento das ligações entre a lignina e polissacarídeos, estimulando a solubilização da lignina, e permitindo a liberação de açúcares prontamente solúveis durante a hidrólise alcalina. Nessas condições o substrato torna-se mais acessível a ação de microrganismos (MAO et al., 2015).

CaO promoveu melhor hidrólise, visto a variação nos valores de pH inicial e final. Xavier et al. (2013) trabalharam com pré-tratamento de fezes de ovinos, e mostraram que as maiores alterações nos valores de pH, e portanto, maior atividade hidrolítica, acontece no primeiro e segundo dia de pré-tratamento. Utilizando CaO como pré-tratamento, eles observaram alteração de pH após 7 dias de 12,00 a 8,12, correspondente a redução de 3,88 unidades de pH, similar ao constatado no presente estudo.

Os valores médio para pH dos substratos ao final do segundo ensaio variaram de 5,35 a 5,73. Aqueles biodigestores abastecidos com dejetos submetidos a pré-tratamento alcalino obtiveram os maiores valores de pH comparado aos demais de 5,73 (Tabela 2), sendo significativamente diferente, porém, abaixo dos valores recomendados para o processo de digestão anaeróbia de 6,7 e 7,5 (DEUBLIN & STEINHAUSER, 2008).

Na Tabela 2 estão expressos os valores médios de produção de biogás (m³), potencial de produção de biogás (m³/kg⁻¹) e concentrações de metano (%).

Tabela 2. Valores médios para pH, produção de biogás, potencial de produção de biogás e concentração de metano (CH₄) de biodigestores batelada abastecidos com dejetos bovino submetido a pré-tratamento alcalino e/ou ácido (Segunda fase).

Variáveis	Tratamentos			
	Controle	Alcalino	Ácido	CV(%)*
pH	5,35 ^b	5,73 ^a	5,39 ^b	2,25
Produção de Biogás (m ³)	0,0066 ^a	0,0073 ^a	0,0038 ^a	38,18
Potencial dos dejetos (m ³ /kg ⁻¹)	0,0164 ^a	0,0180 ^a	0,0094 ^a	38,24
Concentração CH ₄ (%)	10,3 ^a	10,5 ^a	0,01 ^b	21,9
Reduções de ST (%)	13,69 ^a	7,74 ^a	6,50 ^a	38,83
Reduções de SV (%)	28,57 ^a	21,77 ^a	9,48 ^b	15,51

*Coeficiente de variação

Não houve diferença estatística para produção de biogás total e potencial dos dejetos. Porém, o tratamento alcalino obteve produção de biogás e potencial dos dejetos de 0,0073m³ e 0,018m³/kg⁻¹, respectivamente, sendo 52% superior os valores observados em substratos pré-tratados com CH₃COOH. De acordo com Carrere et al. (2016) o uso de pré-tratamento alcalino tem ação principal na solubilização da hemicelulose, o que permite que carboidratos sejam preservados e então utilizados em sua maioria como precursores do biogás.

A diferença entre o substrato em que adicionou-se CH_3COOH e os outros foram bem explicitas no que se refere as concentrações de CH_4 . Os valores encontrados para os tratamentos controle e CaO foram similares 10,3 e 10,5%, respectivamente, e ambos foram significativamente maiores quanto a produção de CH_4 observada no tratamento com ácido acético. Possivelmente a elevada acidez conferida pelo tratamento CH_3COOH conduziu a perdas de carboidratos comumente utilizados como precursores de CH_4 . Segundo Panepinto & Genon (2016) a biodigestão anaeróbia é conhecida por ser bastante vulnerável a instabilidade dos processos que normalmente ocorrem na partida dos biodigestores. Essa vulnerabilidade é decorrente principalmente do acúmulo de ácidos graxos voláteis que induz a uma redução significativa do pH, e portanto, inibe a fase de metanogênese.

A baixa produção de biogás observada em todos tratamentos foram decorrentes de baixas reduções de sólidos voláteis presente na matéria orgânica. Como observado na Tabela 2, as reduções de ST entre todos tratamentos variaram de 6,50 a 13,69%, ao passo que, as reduções de SV para H_2O e CaO foram de 28,57 e 21,77%, respectivamente, sendo significativamente maiores que os valores observados pelo pré-tratamento ácido. Possivelmente, uma incompleta degradação da matéria orgânica por microrganismos, pode ter causado acúmulo de ácidos voláteis, queda do pH, inibição de microrganismos produtores de metano, baixas taxas de redução de SV e conseqüentemente, indesejável rendimento na produção de biogás e CH_4 .

O período de partida do processo de digestão anaeróbia é por natureza crítico e complexo (PANEPINTO & GENON, 2016), portanto, para que se tenha sucesso no processo se faz necessário o uso de técnicas adequadas. A inclusão de inoculo, aditivos e/ou cosubstrato podem promover melhoria na produção inicial de biogás e CH_4 devido a promoção de meio adequado com melhor balanço de nutrientes e microrganismos, reduzindo portanto, riscos de falência no sistema.

CONCLUSÕES – Nas condições em que os ensaios foram conduzidos o CaO obteve resultado promissor na fase de pré-tratamento, porém, no processo de digestão anaeróbia não apresentou efeito significativo para produção de biogás. O uso de ácido acético reduz significativamente a produção inicial de metano. Mediante aos fatos evidenciados no presente estudo, recomenda-se o uso de material inoculo e/ou adição de substâncias tamponante.

AGRADECIMENTOS – A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela concessão da bolsa por meio do programa Ciências Sem Fronteiras.

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

CARRERE, H., ANTONOPOULOU, G., AFFES, R., PASSOS, F., BATTIMELLI, A., LYBERATOS, G., & FERRER, I. Review of feedstock pre-treatment strategies for improved anaerobic digestion: From lab-scale research to full-scale application. **Bioresource technology**, v.199, p.386-397, 2016.

DEUBLEIN, D., STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources: an Introduction**. John Wiley & Sons, Germany, 2008.

PANEPINTO, D., & GENON, G. Analysis of the extrusion as a pre-treatment for the anaerobic digestion process. **Industrial Crops and Products**, v.83, p.206-212, 2016.

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.

XAVIER, C.A.N.; TRVIZAN, P. S. F.; ANDRADE, W. R.; CAPPI, N.; SANTOS, T. M. B. Pré-tratamento de cibalas dos dejetos de ovinos em molho com diferentes soluções. **In: III SIGERA**, São Pedro, SP. 2013.