

Comparação da produção de biogás a partir da digestão anaeróbia de diferentes tipos de lodo

Jayna Pessuto Silva[†], Daniele Perondi[†], Danielle Restelatto[†], Marcelo Godinho[†], Aline Dettmer[†]

Resumo

Neste trabalho foi avaliada a produção de biogás a partir da digestão anaeróbia (DA) de resíduos de arroz (utilizado para cultivo de fungos) e couro curtido ao cromo (RCCC) (inóculos). Adicionaram-se a estes, lodos de estação de tratamento de efluentes, provenientes de um curtume (LC) e de uma universidade (LU). A digestão anaeróbia gera biogás, rico em metano, e pode ser uma alternativa para o tratamento de resíduos. O objetivo deste estudo foi avaliar o volume e a fração molar do biogás gerado a partir da adição de diferentes lodos aos inóculos. As combinações foram dispostas em frascos de vidro vedados, a 35°C, o ensaio foi mantido enquanto ocorreu geração de gás. O volume de biogás foi determinado utilizando o método volumétrico, a fração molar foi determinada por cromatografia gasosa. Os teores de carbono orgânico e sólidos totais (ST) foram determinados antes e depois dos ensaios de digestão anaeróbia. Verificou-se que a amostra de arroz com a adição do LU apresentou o maior volume de gás gerado (132 mL/g ST). A mesma amostra de lodo apresentou a maior fração molar de metano, aproximadamente, 0,76 e gerou em torno de 40 mL de biogás. A combinação do LU e do resíduo de arroz gerou fração molar de hidrogênio de em torno de 0,35. Houve redução dos teores de carbono orgânico e ST em todas as combinações analisadas. O processo de digestão anaeróbia é uma alternativa promissora para a co-digestão dos resíduos avaliados.

Palavras-chave

Biogás; lodos de ETE; digestão anaeróbia.

Biogas production assessment from anaerobic digestion of different sludge

Abstract

In this work, biogas production from rice (used for fungi cultivation) and leather residues (inoculum) anaerobic digestion (AD) was evaluated. Wastewater treatment plant sludge from tannery (WWTP) and from UCS University (UCS WWTP) were added. Anaerobic digestion generates biogas and it can be an alternative for waste treatment. The aim of this study was to evaluate biogas volume and its molar fraction from the addition of different sludge to the inoculum. The combinations were placed in sealed glass bottles at 35 °C. The experiment was performed as the gas generation occurred. Biogas volume was determined by volumetric method and the molar fraction was determined by gas chromatography. The organic carbon and total solids (TS) were determined before and after the anaerobic digestion tests. It was possible to observe that the rice sample with sludge from UCS WWTP addition presented the highest volume of generated gas (132 mL/g ST). The sludge from UCS WWTP also showed the highest methane molar fraction (approximately 0.76) and it generated about 40 mL of biogas. The UCS WWTP with rice waste combination resulted in a hydrogen molar fraction of 0.35. There was a reduction in the organic carbon and total solids content in all the analyzed combinations. Hence, the anaerobic digestion process is a promising alternative to waste and sludge co-digestion.

Keywords

Biogas; wastewater treatment plant sludge; anaerobic digestion.

I. INTRODUÇÃO

Resíduos dispostos sem contenção ou tratamento adequado produzem gases causadores do efeito estufa,

principalmente, o metano e o dióxido de carbono, pois a sua geração ocorre de maneira espontânea. Pesquisadores têm avaliado diferentes tecnologias para melhor tratar e/ou reaproveitar os resíduos gerados em diferentes processos.

[†] Universidade de Caxias do Sul

E-mail: jayna.qui.eng@gmail.com; dani.perondi@gmail.com; Drestelatto1@ucs.br; mgodinho@ucs.br; alinedettmer@gmail.com;

Data de envio: 12/07/2016

Data de aceite: 15/08/2016

Dentre estes processos, a digestão anaeróbia (DA) pode ser uma alternativa ambientalmente viável. Sua principal vantagem está na produção do biogás, o qual pode ser

A digestão anaeróbia pode ser definida como um processo livre de oxigênio que transforma matéria orgânica, a partir de uma complexa combinação de microrganismos anaeróbios que podem degradar a matéria orgânica em condições específicas. Como benefícios deste processo pode-se citar a recuperação de energia na forma de biogás, a estabilização de resíduos, a redução de odor e uma alternativa de tratamento para a maior parte dos resíduos perigosos e não perigosos [7-12].

O biogás é um meio promissor para atender as necessidades globais de energia, proporcionando vários benefícios ambientais [12]. Além disso, a partir do ponto de vista sócio econômico, o biogás tem um custo relativamente baixo de matéria-prima e reduz consideravelmente os custos de tratamento de resíduos. A composição do biogás bruto consiste em metano (60%), dióxido de carbono (40%), vapor de água e quantidades vestigiais de ácido sulfídrico e amônia. O teor de metano no biogás pode variar para diferentes substratos, consórcios biológicos e condições do biodigestor [13].

Os substratos mais frequentemente empregados para o processo de conversão de resíduos em energia são os esterco, lodos de estação de tratamento de efluentes e resíduos sólidos urbanos. Com o objetivo de melhorar o processo de digestão anaeróbia, outros resíduos podem ser adicionados ao processo, sendo que os mais utilizados são os resíduos industriais (41%), os agrícolas (23%) e os municipais (20%) [14]. Neste contexto, podem ser citados resíduos de arroz e resíduos de couro curtido ao cromo.

O arroz parboilizado além de ser um cereal importante para o consumo humano, pode ser utilizado no cultivo de fungos (*Trichoderma sp*), para o tratamento de plantas. Estes produtos agem no controle preventivo e curativo de doenças causadas por fungos fitopatogênicos. Após o crescimento dos fungos, o arroz parboilizado, agora resíduo do processo, pode ser utilizado para a produção de biogás. A indústria coureira tem fundamental importância na economia do Brasil. Segundo o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB), o país nos últimos 2 anos produziu em média 45 milhões de peles, anualmente. Para cada pele tratada, aproximadamente 4,5 kg de resíduos provenientes da etapa de rebaixamento (ajuste da espessura do couro) são gerados [15]. Dessa maneira, estima-se que são geradas 202 mil toneladas de resíduos de rebaixamento por ano, geralmente, destinados para Aterros de Resíduos Industriais Perigosos (ARIPs). Em relação aos lodos de estação de tratamento de efluentes, estes contêm uma quantidade considerável de água, matéria orgânica e microrganismos [16-17].

Em função das quantidades geradas e das características dos resíduos descritos anteriormente, o objetivo deste trabalho foi avaliar a produção de biogás gerado a partir de amostras de resíduos de arroz e couro curtido ao cromo, com adição de diferentes lodos de estação de tratamento de efluentes.

II. MATERIAL E MÉTODOS

A. Materiais

O resíduo de arroz foi fornecido pela Empresa Caxiense de Controle Biológico Ltda. (ECCB). O lodo de estação de

utilizado na produção de energia renovável [1]. Uma tendência crescente relacionada a utilização da DA tem sido reportada ao longo dos anos [2-6]. tratamento de efluentes (ETE), de curtume (LC) e os resíduos de rebaixamento de couro curtido ao cromo, foram disponibilizados por um curtume local (Portão – RS). O lodo da ETE da universidade foi disponibilizado pela Universidade de Caxias do Sul (UCS).

B. Ensaio de determinação de sólidos totais, umidade, carbono orgânico e cromo

As determinações da porcentagem de umidade e teor de sólidos totais (ST) dos resíduos de arroz e couro curtido ao cromo foram realizadas com base na norma ASTM D3790-12 [18]. O teor de sólidos totais das amostras LU e LC foram analisados com base na norma ABNT NBR 14550 [19].

O teor de carbono orgânico foi determinado por meio de oxidação do carbono da amostra em meio ácido. Seguida da titulação com sulfato de ferro. A metodologia adotada foi baseada em Walkley-Black (1934) [20].

As análises para a quantificação do cromo foram realizadas pelos métodos 3030H e 3111B, dos Métodos Padronizados para Análise de Água e Águas Residuais [21]. Esta metodologia consiste na digestão ácida com utilização de ácido nítrico e posterior análise por absorção atômica.

C. Ensaio de digestão anaeróbia

A influência da adição dos lodos na produção de biogás foi avaliada quanto ao volume e a fração molar do gás gerado. Foram utilizadas, como substratos, amostras de resíduo de couro pré-tratado (pelo processo químico e térmico) e resíduo de arroz, com adição do LC e LU. As amostras foram dispostas em frascos com volume total de 100 mL. O ensaio foi conduzido a 35°C, pelo período em que foi constatada a geração de biogás.

O pré-tratamento térmico do RCCC consistiu em dispor o mesmo em um recipiente de vidro vedado e autoclavado em equipamento Prismatec modelo CS, sob pressão de 1 atm, por 15 minutos. O pré-tratamento químico foi adaptado da metodologia utilizada por [11], utilizando 200% de água destilada, 0,003 g de ácido oxálico e 0,003 g de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). O teor de sólidos para todos os ensaios foi mantido em 9%.

D. Volume e fração molar do biogás gerado

O volume e a fração molar de biogás gerado em cada amostra foram avaliados diariamente. A verificação do volume de gás gerado foi realizada através do método volumétrico. Para as análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo gasoso da marca DANI Master, gás nitrogênio (N₂) como arraste, um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna capilar Supelco Carboxen TM 1006 (30 m x 0,53 mm). Durante as coletas das amostras foi utilizada uma seringa do tipo *Gastight*, da marca Hamilton de 1 mL [22].

III. RESULTADOS

A. Caracterização dos resíduos

A Tabela 1 apresenta os resultados para as determinações de teor de carbono orgânico, cromo, sólidos totais e umidade,

nos resíduos utilizados durante os ensaios. Todos os resultados estão em base seca.

Tabela 1. Caracterização dos resíduos com relação ao teor de carbono orgânico, sólidos totais, umidade e cromo.

Resíduo de Arroz	Teor de Carbono Orgânico (%)	Teor de Cromo (%)	Teor de Sólidos Totais (%)	Teor de Umidade (%)	
				-	55,07
	42,79		-	55,07	44,93
RCCC	35,49		2,39	46,76	53,24
LC	27,90		4,21	11,25	88,75
LU	32,14		-	26,80	73,20

De forma geral, os valores encontrados para os teores apresentados, estão próximos aos valores reportados na literatura [23-24].

B. Ensaios de digestão anaeróbia

A Figura 1 apresenta o volume de biogás gerado pelas diferentes combinações de resíduos e lodos.

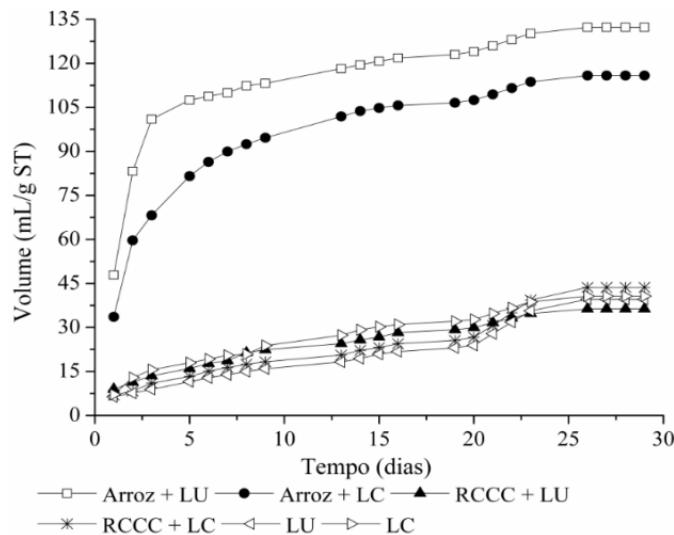


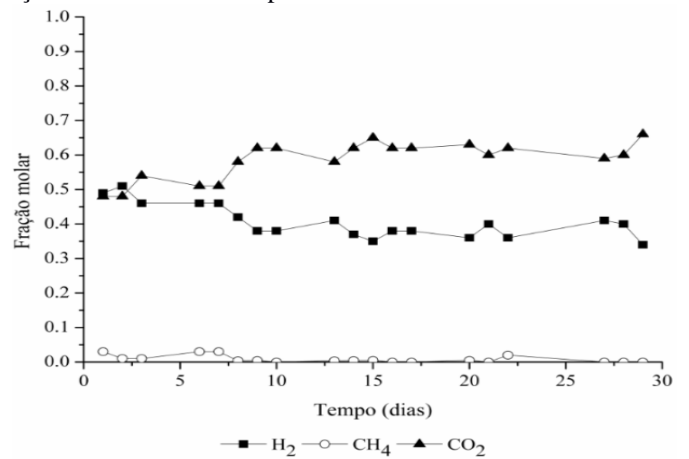
Fig. 1: Volume acumulado de biogás gerado a partir de amostras de lodo (LU e LC) adicionados aos resíduos de RCCC e arroz.

A partir da Figura 1 é possível identificar que a amostra de arroz com a adição de LU apresentou o maior volume de gás gerado (132 mL/g ST). Esse resultado pode ser justificado pela combinação de microrganismos, presentes no lodo, e o alto índice de carbono orgânico presente no arroz (42,79%), ambos favorecem o processo de DA. Analisando as amostras dos lodos, verifica-se que ambas apresentaram volume de biogás gerado similar, em torno de 40 mL/g ST (no tempo compreendido entre 25 e 30 dias). Observou-se ainda, que quando o LU foi adicionado ao RCCC, o volume de biogás gerado (36 mL/g ST) foi inferior àquele gerado somente pelo LU, isto pode ser justificado pela toxicidade do cromo presente no RCCC. O ensaio contendo LC e RCCC apresentou volume de biogás gerado (44 mL/g ST) maior que aquele gerado somente pelo lodo. Este comportamento fica evidenciado principalmente no tempo compreendido entre 25 e 30 dias. Reiterando a importância da combinação de resíduos visando equilibrar a

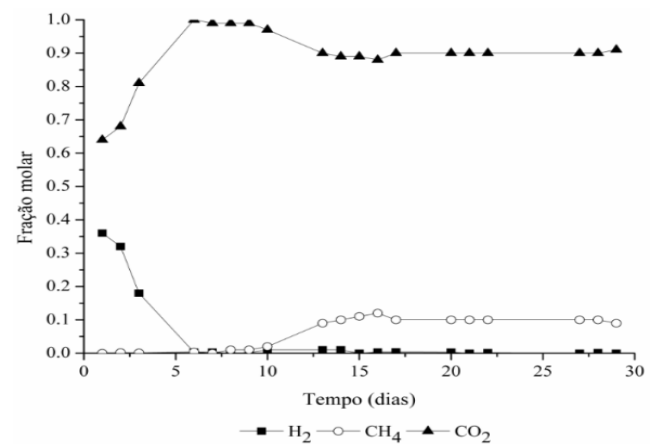
relação carbono/nitrogênio (C/N), proporcionando uma maior produção de biogás. A relação C/N está diretamente ligada com a velocidade de degradação dos resíduos [13].

As amostras contendo arroz, com adição dos lodos, apresentaram maior volume de gás gerado em relação as amostras de RCCC com os lodos adicionados. O baixo volume de biogás gerado pelo RCCC, pode ser justificado pela alta estabilidade desses resíduos, conferido pela reação do cromo com a proteína (curtimento).

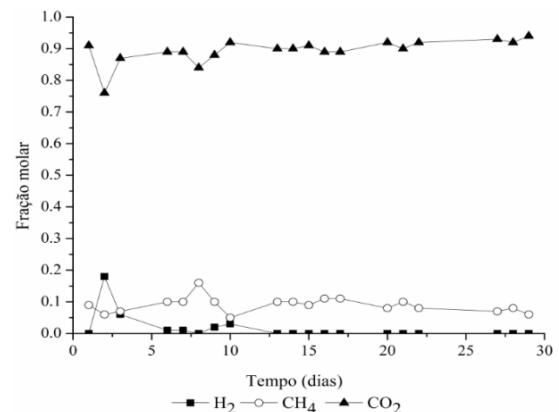
Para avaliação da fração molar foi realizada a cromatografia gasosa do biogás gerado. A Figura 2 apresenta as frações molares obtidas a partir das amostras avaliadas.



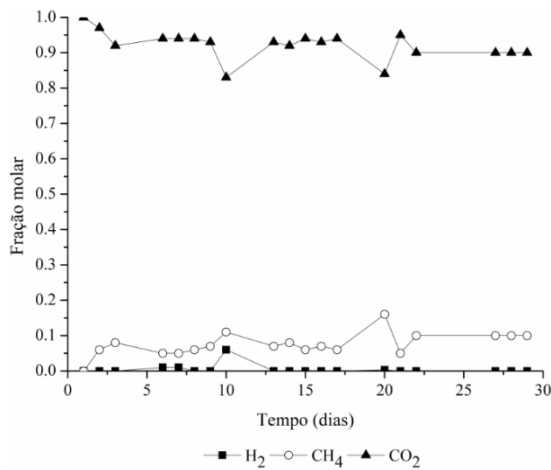
(a) Resíduo de arroz e amostra de LU.



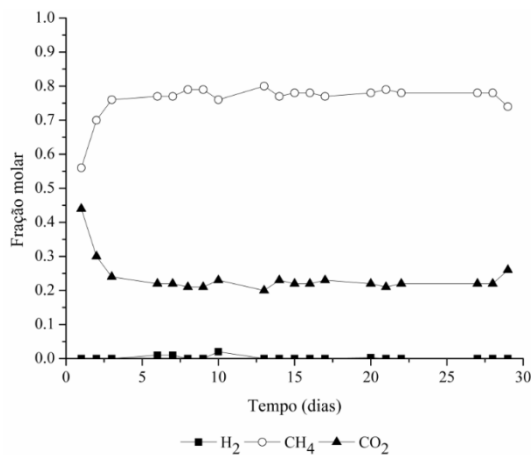
(b) Resíduo de arroz e amostra de LC.



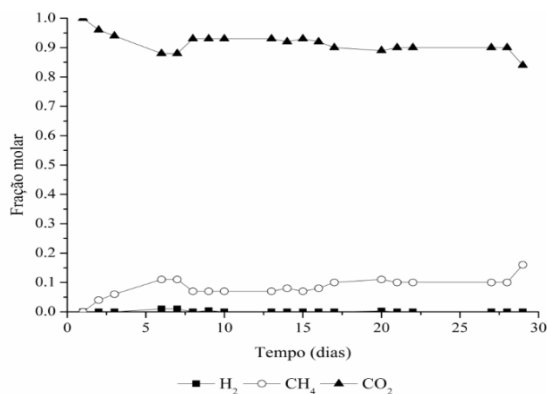
(c) RCCC e amostra de LU.



(d)RCCC e amostra de LC.



(e)Amostra de LU.



(f) Amostra de LC.

Fig. 2: Fração molar do biogás gerado a partir da digestão anaeróbia dos resíduos.

A fração molar predominante nos resíduos e suas combinações foi de dióxido de carbono e, conseqüentemente, baixa fração molar de metano.

Os ensaios contendo RCCC e os lodos apresentaram fração molar de metano em torno de 0,1. Ambas tiveram fração molar de hidrogênio próximo a zero.

O ensaio combinando resíduo de arroz e LU apresentou fração molar de hidrogênio de em torno de 0,35. Somado ao fato de ter apresentado, entre as combinações testadas, o maior volume de gás gerado, pode-se considerar que esta é uma excelente combinação de resíduos para a geração de energia.

A amostra de LU apresentou a fração molar que melhor

caracteriza o biogás, pois sua composição é de aproximadamente, 0,76 de metano. Shanmugam et al. [25] encontraram uma fração molar de metano de 0,56 para o resíduo de lodo de ETE municipal. Resultado menor em comparação ao deste trabalho, possivelmente, devido a sua composição e presença de microrganismos, pois como se sabe, são fatores determinantes no processo de digestão anaeróbia.

O LC e a combinação LC e resíduo de arroz apresentaram frações molares de metano de no máximo 0,10.

A redução dos teores de carbono orgânico e sólidos totais está diretamente relacionada ao processo de digestão anaeróbia [22]. A Tabela 2 apresenta estes valores para os resíduos utilizados neste trabalho.

Tab. 2. Teor de carbono, sólidos totais antes e após a digestão anaeróbia.

	Teor Carbono (%)			Teor Sólidos Totais (%)		
	Antes	Depois	Redução	Antes	Depois	Redução
Resíduo de arroz e LC	21,20	13,34	37,07	33,95	4,50	86,74
Resíduo de arroz e LU	16,78	8,94	46,72	41,72	10,40	75,07
RCCC e LC	13,63	9,03	33,74	29,01	7,39	74,53
RCCC e LU	18,75	17,02	9,23	36,70	10,90	70,30
LC	30,07	22,06	26,64	11,25	9,89	12,09
LU	32,14	26,84	16,49	26,80	23,20	13,43

Destaca-se que houve redução dos teores de carbono e sólidos totais em todas as amostras. O maior percentual de redução de carbono foi verificado na amostra de resíduos de arroz adicionado ao LU (46,72%). Já o maior percentual de redução de sólidos totais foi verificado na amostra de resíduos de arroz adicionado ao LC (86,74%). Estes parâmetros indicam que os resíduos foram digeridos e originaram os gases determinados anteriormente. Observa-se ainda, que as combinações que apresentaram as maiores reduções dos parâmetros analisados foram as mesmas que apresentaram maior volume de biogás (resíduos de arroz adicionados dos lodos).

IV. CONCLUSÕES

A partir dos resultados dos ensaios que avaliaram a produção de biogás conclui-se que a amostra de resíduo de arroz com a adição de LU apresentou o maior volume de gás gerado (132 mL/g ST). A adição de LU no resíduo de arroz proporcionou um aumento na fração molar de hidrogênio e, o mesmo lodo adicionado no RCCC proporcionou um aumento na fração molar de metano e no volume gerado. A digestão anaeróbia do LU apresentou alta fração molar de metano (0,76). Todas as combinações utilizando LC apresentaram baixas frações molares de metano e hidrogênio. Sendo assim, conclui-se que o processo de digestão anaeróbia é uma alternativa promissora para a co-digestão de resíduos e lodos.

V. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e a

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo apoio financeiro.

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Arhoun et al. "Biogas production from pear residues using sludge from a wastewater treatment plant digester. Influence of the feed delivery procedure", *Bioresource Technology*, v. 127, pp 242–247, 2013.
- [2] J. Mata-Alvarez et al. "Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic wastes: plant design and feasibility study". *Bioresource Technology*, v. 42, pp. 33–42, 1992.
- [3] H. Bouallagui, et al. "Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in tubular digester", *Bioresource Technology*, v. 86, pp. 85–90, 2003.
- [4] H. Bouallagui et al. "Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: review", *Process Biochemistry*, v. 40, pp. 989–995, 2005.
- [5] H. Bouallagui et al. "Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition", *Journal of Environmental Management*, v. 90, pp. 1844–1849, 2009.
- [6] P. Namsree et al. "Anaerobic digestion of pineapple pulp and peel in a plug-flow reactor", *Journal of Environmental Management*, v. 110, pp. 40–47, 2012.
- [7] P.M. Chirsty, et al. "A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms", *Renewable and Sustainable Energy Review*, v. 34, pp. 167-173, 2014.
- [8] A.D. Covington, et al. "Biodegradation of solid leather wastes". *Materie Concianti*, v. 79, pp. 187-195, 2003.
- [9] B. Kafle, et al. "Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: Batch and continuous operation". *Applied Energy*, v.103, pp. 61-72, 2013.
- [10] A. Thanmagani, et al. "Anaerobic co-digestion of hazardous tannery solid waste and primary sludge: biodegradation kinetics and metabolite analysis". *Clean Technology Environmental Policy*, v.12, pp. 517-524, 2010.
- [11] K. Dhayalan, et al. "Biodegradability of leathers through anaerobic pathway". *Waste Management*, v. 27, pp. 760-767, 2007.
- [12] C. Mao, et al. "Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 45, pp. 540–555, 2015.
- [13] C. Zhang, et al. "Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.38, pp. 383–392, 2014.
- [14] J. Mata-Alvarez, et al. "A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 36, pp.412-427, 2014.
- [15] R. Daudt, et al. "Uso de resíduos de couro wet-blue como componente de substrato para plantas". *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 37, pp. 91-96, 2007.
- [16] S. Kaloum, et al. "Influence of inoculums/substrate ratios (ISRs) on the mesophilic anaerobic digestion of slaughterhouse waste in batch mode: Process stability and biogas production". *Energy Procedia*, v. 50, pp. 57-63, 2014.
- [17] D. Traversi, et al. "Microbial-chemical indicator for anaerobic digester performance assessment in full-scale wastewater treatment plants for biogas production". *Bioresource Technology*, v. 186, pp. 179-191, 2015.
- [18] American society for testing and materials. ASTM D3790: Standard Test Method for Volatile Matter (Moisture) of Leather by Oven Drying. West Conshohocken: 2012.
- [19] Associação brasileira de normas técnicas. ABNT 14550. Couro - Banho residual e efluente líquido - Determinação do teor de sólidos dissolvidos totais, fixos e voláteis. Brasil, 2015.
- [20] Walkley, A. and I. A. Black. An Examination of Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Sci.* v. 37, pp. 29-37, 1934.
- [21] American Public Health Association. Métodos 3030H e 3111B. Standard for the Examination of water and wastewater. 18th Edition, 1992.
- [22] J.P. Silva. Geração de Biogás a partir da co-digestão de resíduos agroindustriais. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia. Universidade de Caxias do Sul, 2015.
- [23] B. Scopel et al. "Collagen Hydrolysate Extraction from Chromed Leather Waste for Polymeric Film Production", *Journal of the American Leather Chemists Association*, v. 110, pp. 30-40, 2015.
- [24] Dettemr et al. "Protein extraction from chromium tanned leather waste by *Bacillus subtilis* enzymes", *Asociación Química Española de la Industria del Cuero*, v. 65, pp. 93-100, 2014.
- [25] P. Shanmugam. "Optimising the biogas production from leather fleshing waste by co-digestion with MSW". *Bioresource Technology*, v.100, pp.4147-4120, 2009.