



Avaliação da geração de biogás pela co-digestão de resíduos de maçã

Deise C. Giacomoni, Patrícia Poletto, Daniele Perondi, Jayna P. Silva, Aline Dettmer

Laboratório de Energia e Bioprocessos / Universidade de Caxias do Sul
(alinedettmer@gmail.com)

Resumo

Na cadeia produtiva da maçã, a etapa de raleio, gera uma grande quantidade de resíduo dessa fruta, que neste trabalho foi utilizada para geração de biogás. Para avaliação do volume e composição do biogás gerado foram realizados testes de biodigestão com resíduos de maçã, lodo e esterco, individualmente e de co-digestão utilizando resíduos de maçã e lodo de estação de tratamento de efluentes 50/20 (massa/volume) e maçã e esterco equino 50/20 (massa/massa), respectivamente. Observou-se que a co-digestão aumentou o volume de biogás produzido durante o período analisado (55 dias), em ambas as amostras co-digeridas (maçã/lodo, maçã/esterco). O biogás gerado pela amostra co-digerida com esterco apresentou produção de metano com concentração de 10% até o 6º dia e concentração de hidrogênio de 20% até o 9º dia de ensaio. A amostra co-digerida com lodo, apresentou apenas produção de hidrogênio (20%) a partir do 23º até o 30º dia. Esse resultado pode ser devido à composição da maçã, rica em carboidratos, que favoreceu a produção de ácidos, inibindo as bactérias metanogênicas.

Palavras-chave: Maçã. Biodigestão. Biogás.

Área Temática: Energias e Energias Renováveis

Evaluation of biogas generation by apple waste co-digestion

Abstract

In the apple production, the selection step, generates a high amount of waste, which in this work was used in the biogas generation. The gas volume and the gas composition were evaluated from the biodigestion assays using apple waste, sludge from wastewater treatment plant and horse manure, individually, and co-digestion assays using apple/sludge (50 g/20 mL) and apple/ manure (50 g/ 20 g). The produced volume was higher in the co-digested samples in the end of 55 days of test. The biogas generated in the sample of apple/manure presented methane concentration of 10% until the 6th day and hydrogen concentration of 20% until the 9th day of assay. The apple/sludge sample presented only hydrogen production (20%) from the 23^o day to 30^o day. This result can be due to the apple composition, rich in carbohydrates, which favored the acid production, inhibiting the methanogenic bacteria.

Key words: Apple waste. Biodigestion. Bio-gas.

Theme Area: Energy and Renewable Energies

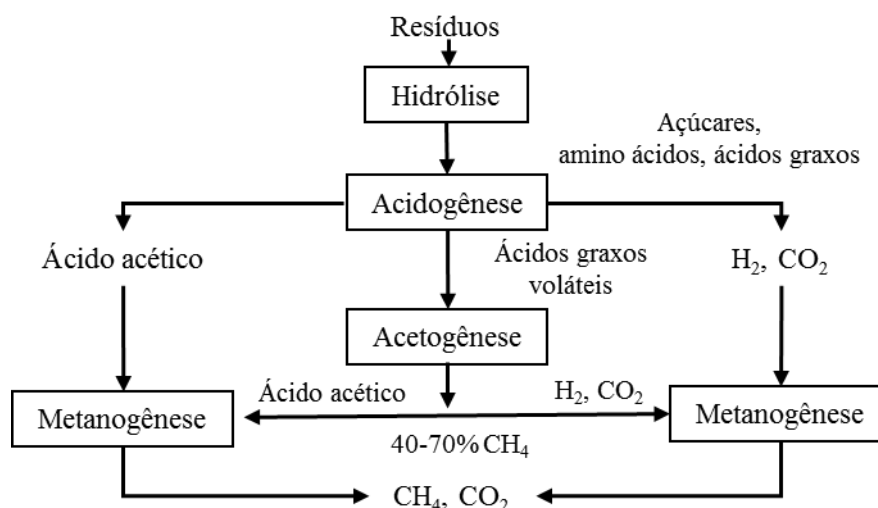
1 Introdução

Na cadeia produtiva da maçã, é realizada uma rigorosa inspeção para seleção e classificação das frutas, sendo que o rejeito ou descarte pode atingir até 30% da produção total (PAGANINI et al., 2004). As frutas perdem seu valor comercial por apresentarem tamanhos e formas que não atendem os padrões de qualidade. Além disso, a técnica de raleio, que consiste em manter na macieira um número mínimo de frutos por metro quadrado de copas, acaba gerando uma grande quantidade de resíduos a partir dos frutos que são eliminados.

Neste trabalho, como alternativa para o reuso desse resíduo, é sugerido o processo de biodigestão. Neste processo, a degradação microbiológica da matéria orgânica se dá por via anaeróbia e é constituída de quatro etapas, como observado na Figura 1 e descritas previamente por JAIN et al. (2015). Na hidrólise, as bactérias decompõem moléculas orgânicas complexas (carboidratos, gorduras e proteínas) em substâncias mais simples. Na acidogênese, as bactérias anaeróbias facultativas formam ácidos orgânicos simples, além da produção de hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2). Na acetogênese ocorre a formação de acetatos e hidrogênio através das bactérias acetogênicas sintróficas, que utilizam os substratos obtidos na primeira fase, liberando também CO_2 e água como produtos de degradação intermediária. A última fase é da gaseificação ou metanogênese, sendo nessa etapa que ocorre a produção de metano (CH_4) e CO_2 pelas bactérias metanogênicas, que utilizam como substrato, os ácidos voláteis produzidos na fase anterior.

O objetivo deste trabalho, foi avaliar a produção de biogás a partir dos resíduos de maçãs co-digeridos com lodo de estação de tratamento de efluentes e esterco equino. O volume de gás e a composição dos gases gerados foram medidos durante o período de 55 dias.

Figura 1. Esquema das etapas do processo de biodigestão a partir de resíduos de frutas. (Adaptado de JAIN et al., 2015).



2 Materiais e métodos

2.1. Materiais

Os experimentos foram realizados utilizando-se as variedades de maçã fuji e gala adquiridas no comércio local, esterco equino coletado no Campus Sede da Universidade de Caxias do Sul e lodo da estação de tratamento de efluentes da mesma universidade.

2.2 Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas antes e após a biodigestão para a determinação do teor de sólidos totais (ST), fixos (SF), voláteis (SV) (norma NBR 14550) e umidade.

2.3. Ensaios de biodigestão

Para avaliação da produção do biogás gerado pelas diferentes amostras, utilizou-se frascos de vidro com capacidade volumétrica de 100 mL, os quais foram vedados com tampas de borracha e lacres de alumínio. As amostras foram preparadas conforme mostra o Quadro 1 e posteriormente colocadas em banho termostático a 35°C, durante 55 dias.

Quadro 1 – Amostras analisadas no ensaio de biodigestão.

Amostra	Composição	Massa/Volume
1	Maçã	50g
2	Maçã + lodo	50g + 20mL
3	Lodo	20mL
4	Maçã + esterco	50g + 20g
5	Esterco	20g

O volume de biogás produzido durante o período da biodegradação foi medido utilizando-se o método de deslocamento volumétrico de água. Com o auxílio de uma proveta o volume de gás gerado foi medido através da quantidade de água deslocada pelo mesmo.

As concentrações dos gases hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) presentes no biogás gerado foram determinadas em cromatógrafo gasoso da marca Dani Master GC, fazendo-se uso de coluna capilar do tipo Carboxen 1006™, com 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 30 µm de espessura de filme. A concentração molar dos gases presentes nas amostras foi determinada através da Equação 1.

$$x_i^j = \frac{(A_i^j / FR_j^{TCD})}{\sum (A_i^j / FR_j^{TCD})} \quad (1)$$

Onde:

X_i^j = fração molar do componente “j” na amostra “i”;

A_i^j = área do pico referente ao composto “j” na amostra “i”;

FR_j^{TCD} = fator de resposta do componente “j” para o detector TCD.

Os fatores de resposta dos compostos detectados pelo TCD são apresentados na Tabela 1 de acordo com DIETZ, (1967).

Tabela 1 – Fatores de resposta térmicos para configuração TCD.

Composto	Fator de resposta térmico
Hidrogênio	107
Dióxido de carbono	48
Metano	35,7
Monóxido de carbono	42

3 Resultados e discussão

3.1. Caracterização das amostras

A Tabela 2 apresenta a caracterização das amostras antes e depois da biodigestão. Um parâmetro importante no processo de biodigestão é a concentração de sólidos totais (ST) e

voláteis (SV). Uma alta concentração de SV prejudica a transferência de massa entre o microrganismo e o substrato, enquanto que uma concentração muito baixa de SV restringe o metabolismo dos mesmos (ALEMAHDI et al., 2015). Os resultados indicam que parte da matéria orgânica presente nas amostras apresentaram potencial para ser convertida em biogás. A redução de SV foi de 66% e 38% para as amostras co-digeridas com lodo e esterco, respectivamente. Já o teor de SF sofreu um aumento, devido à redução de SV nas amostras.

Tabela 2 - Resultados da caracterização das amostras em base seca.

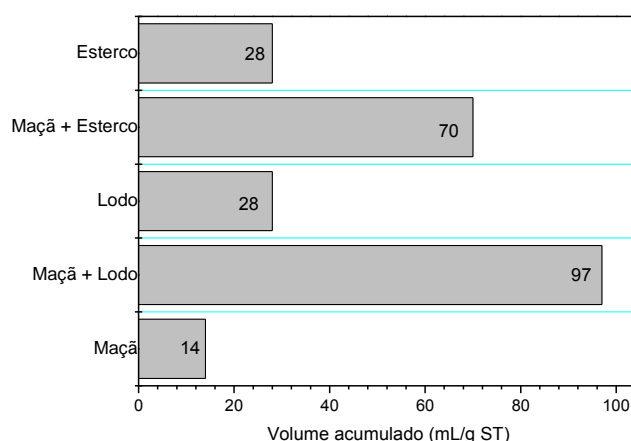
Amostras	Parâmetros antes da biodigestão				Parâmetros depois da biodigestão			
	U (%)	ST (%)	SF (%)	SV (%)	U (%)	ST (%)	SF (%)	SV (%)
Maçã	85,85	14,16	0,19	14,0	87,1	12,9	0,3	12,5
Maçã + lodo	89,25	14,74	0,03	14,7	93,9	6,1	0,3	5,7
Lodo	98,46	1,54	0,58	0,9	98,7	1,3	0,7	0,6
Esterco	73,53	26,48	2,61	23,9	73,2	25,3	2,9	22,4
Maçã + esterco	82,33	19,98	0,13	19,8	85,6	14,3	1,0	13,2

3.2. Volume de biogás produzido

O volume de biogás foi medido duas vezes por semana, durante 55 dias, obtendo-se ao final desse período o volume total produzido por cada amostra. A Figura 2 mostra a produção de biogás em volume específico acumulado por gramas de ST presente nas amostras.

Através dos dados apresentados na Figura 2, foi observado que as amostras co-digeridas obtiveram um maior volume acumulado de biogás, em comparação com as amostras digeridas individualmente (maçã, lodo e esterco). Normalmente, a co-digestão tem um impacto positivo no volume produzido de biogás, o que pode estar relacionado com a melhor proporção da razão C/N (KAFLE & KIM, 2013). Nas amostras estudadas, ocorreu um aumento do volume de biogás produzido de 2,5 vezes na co-digestão da maçã e esterco e aumento de 3,5 vezes quando os resíduos de maçã foram adicionados ao lodo.

Figura 2 – Volume de biogás acumulado durante 55 dias



3.3 Composição do biogás produzido

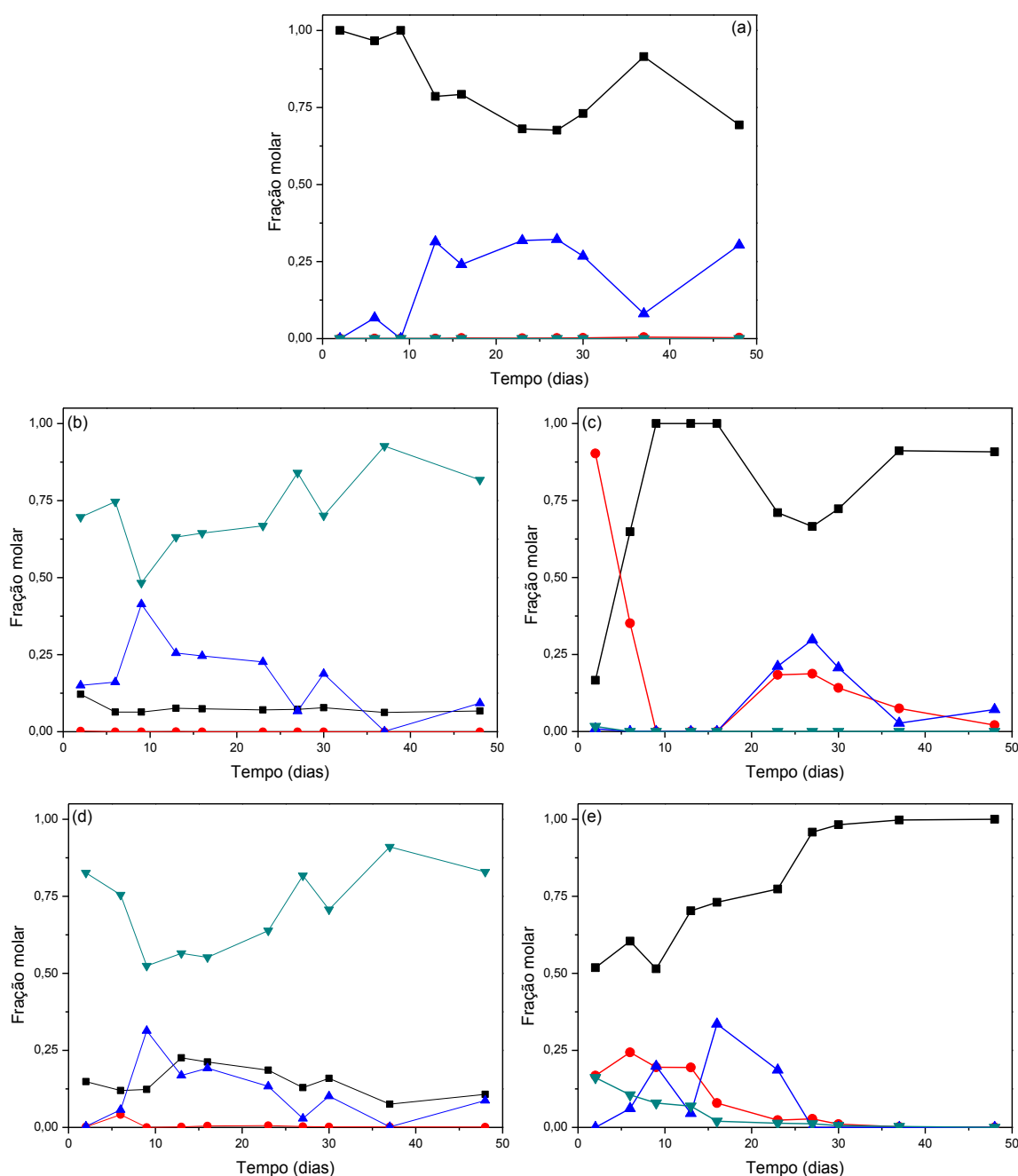
De acordo com os dados ilustrados na Figura 3, as amostras de lodo e esterco apresentaram fração molar do gás CH₄ de até 0,9 durante o período de amostragem. Esse resultado pode estar relacionado, no caso da amostra de lodo, com a baixa concentração de sólidos totais, o que facilitaria a transferência entre o meio e o microrganismo. Na amostra de

esterco, o bom rendimento de metano pode estar associado a um valor adequado de teor de sólidos totais e relação carbono/nitrogênio.

A amostra de maçã co-digerida com lodo não apresentou produção de metano. A acidez da maçã e a composição rica em açúcares redutores (PAGANINI et al., 2004) pode ter contribuído para a baixa produção de metano, desequilibrando a relação C/N pela alta concentração de carboidratos na composição da maçã. Resíduos de frutas e vegetais contêm altas concentrações de açúcares solúveis, proteínas e lipídios, os quais são alvos de bactérias acidogênicas (WANG et al., 2005, ZHANG et al., 2008). KOCH et al. (2015) observaram um aumento na geração de metano ao realizarem a co-digestão de lodo bruto com resíduos alimentares. Verificaram que com o aumento na concentração dos resíduos alimentares, houve também um aumento na velocidade de degradação do substrato. Através desse estudo, sugeriram que para a co-digestão desse tipo de resíduo, a razão ideal é de até 35% de resíduos alimentares (base em SV). Nesse experimento a razão utilizada foi de 93,9 % de resíduos de maçã (base em SV), o que pode ter influenciado na não produção de metano, pois na co-digestão a eficiência do processo depende da composição do resíduo e da proporção da mistura.

Nos testes de co-digestão de resíduos de maçã com esterco suíno, KAFLE & KIM (2013) sugeriram a razão de 33% e 67% (base em SV) de vegetais e esterco, respectivamente. A razão utilizada nesse experimento foi de 38,1% de resíduos de maçã (base em SV) e 61,8% de esterco equino (base em SV). Apesar da boa razão entre maçã e esterco, a produção de metano apresentou frações de 0,16 e 0,10 no 2º e 6º dia analisado, respectivamente. Nos demais tempos de amostragem, a produção de metano seguiu decrescendo até zero. Esse fato pode ser devido a um desequilíbrio no consórcio das bactérias envolvidas em cada etapa do processo de biodigestão. Conforme ROZZI et al. (2001), a última etapa do processo de biodegradação pode ser limitada, caso os substratos possuam uma composição que favoreça a etapa da hidrólise. Isso porque, a taxa de crescimento das bactérias acidogênicas é mais acelerado que o das bactérias metanogênicas. Resíduos de frutas e vegetais apresentam fácil decomposição, característica que favorece o acúmulo de ácidos graxos voláteis, acidificando o meio através da queda de pH, fato que inibe a atividade metabólica das bactérias metanogênicas (MAZARELI, 2014). Para um processo de co-digestão bem sucedido, KAPARAJU & RINTALA (2005) sugeriram uma relação de 15% a 20% de resíduos vegetais (base em SV) com esterco suíno. CALLAGHAN et al. (2002) obtiveram um aumento na produção de CH₄, apenas elevando de 20 para 50 % a concentração dos resíduos de frutas e vegetais na co-digestão com esterco bovino. Observaram também, que quando a proporção de resíduos de frutas e vegetais passou de 30% houve acúmulo de ácidos graxos voláteis. Outros autores (GOMES-ROMERO et al., 2014; WANG et al., 2014) relataram que a co-digestão de resíduos de vegetais misturada a outros resíduos (resíduos doméstico e soro de queijo) com grandes quantidades de gorduras e proteínas favoreceu a produção de metano e hidrogênio.

Figura 3 – Composição do biogás gerado durante 48 dias nas amostras de maçã (a), lodo (b), maçã + lodo (c), esterco (d) e maçã + esterco (e). CO₂ (■), H₂ (●), CO (▲) e CH₄ (▼).



4 Conclusão

Devido ao o resíduo da maçã ser basicamente composto por açúcares, a produção de metano e hidrogênio foi baixa. Como alternativa, esse resíduo poderia ser misturado a outros resíduos alimentícios que contenham em sua composição proteínas e gorduras para avaliar o aumento na produção desses gases. Como observado, houve produção de CO₂ acima de 90% a partir de 27º dia nas amostras co-digeridas com lodo e esterco. O CO₂ gerado poderia ser

recuperado e purificado para aplicações na indústria química, como na produção de plásticos e fertilizantes, e também a na refrigeração de motores.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul (UCS) e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

ALEMAHDI, N.; MAN, H.C.; RAHMAN, N.A.; NASIRIAN, N.; YANG, Y. “Enhanced mesophilic bio-hydrogen production of raw rice straw and activated sewage sludge by co-digestion.” **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, 2015, pg. 16033-16044.

CALLAGHAN, F.;J.; WASE, D.;A.;J.; THAYANITHY, K.; FORSTERB, C.;F. “Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetables wastes and chicken manure.” **Biomass and Bioenergy**, v. 27, 2002, pg. 71-77.

DIETZ, W.A. “Response factors for gas chromatographic analyses.” **Journal of Gas Chromatographic**, v. 5, 1967, pg. 99-103.

GOMES-ROMERO, J.; GONZALEZ-GARCIA, A.; CHAIREZ, I.; TORRES, L.; GARCÍA-PEÑA, E.L. “Selective adaptation of na anaerobic microbial community: biohydrogen production by co-digestion of cheese whey and vegetables fruit waste.” **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, 2014, pg. 12541-12550.

JAIN, S.; JAIN, S.; WOLF, I.T.; LEE, J.; TONG, Y.W. “A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste.” **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, 2015, pg. 142-154.

KAFLE, G. K.; KIM, S. H. “Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: batch and continuous operation.” **Applied Energy**, v. 103, 2013, pg. 61-72.

KAPARAJU, P.; RINTALA, J. “Anaerobic co-digestion of potato tuber and its industrial by-products with pig manure.” **Resources Conservation & Recycling**, v. 43, 2005, pg. 175-188.

KOCH, K.; HELMREICH, B.; DREWES, J.E. “Co-digestion of food waste in municipal wastewater treatment plants: effect of different mixtures on methane yield and hydrolysis rate constant.” **Applied Energy**, v. 137, 2015, pg. 250-255.

MAZARELI, R.S. “Co-digestão anaeróbia de resíduos vegetais e águas residuárias de suinocultura em reatores horizontais de leito fixo e alta taxa.” **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, 2015. Campus de Jaboticabal.

PAGANINI, C.; NOGUEIRA, A.; DENARDI, F.; WOSIACKI, G. “Análise da aptidão industrial de seis cultivares de maçãs, considerando suas avaliações físico-químicas (dados da safra 2001/2002).” **Ciência e Agrotecnologia, Lavras**, v. 28, 2004, pg. 1336-1343.

ROZZI, A.; REMIGI, E.; BUCKLEY, C. “Methanogenic activity measurements by the MAIA biosensor: instructions guide.” **Water Science and Technology**, v. 44, 2001, pg. 287-294.

WANG, L.; SHEN, F.; YUAN, H.; ZOU, D.; LIU, Y.; ZHU, B.; LI, X.. “Anaerobic co-digestion of kitchen waste and fruit/vegetables waste: lab-scale and pilot-scale studies.” **Waste Management**, v. 34, 2014, pg. 2627-2633.

WANG, Q.; WANG, X.; WANG, X.; MA, H.; REN, N. “Bioconversion of kitchen garbage to lactic acid by two wild strains of *Lactobacillus* species.” **Journal of Environmental Science and Health**, v. 40, 2005, pg. 1957-1962.

ZHANG, B.; HE, P.J.; YE, N.F.; SHAO, L.M. “Enhanced isomer purity of lactic acid from the non-steril fermentation of kitchen wastes.” **Bioresource Technology**, v. 99, 2008, pg. 855-862.