

Produção de Biogás a partir do Bagaço do caju



ISSN 1679-6543

Novembro, 2011

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroindústria Tropical
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 51

Produção de Biogás a partir do Bagaço do Caju

*Renato Carrhá Leitão
Rayanne Leitão Claudino
Cristiano Régis Freitas de Brito
Lilian Chayn Alexandre
Ana Ribeiro Cassales
Gustavo Adolfo Saavedra Pinto
Sandra Tédde Santaella*

Embrapa Agroindústria Tropical
Fortaleza, CE
2011

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Agroindústria Tropical

Rua Dra. Sara Mesquita 2270, Pici
CEP 60511-110 Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109
Home page: www.cnpat.embrapa.br
E-mail: vendas@cnpat.embrapa.br

Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical

Presidente: *Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior*
Secretário-Executivo: *Marcos Antonio Nakayama*
Membros: *Diva Correia, Marlon Vagner Valentim Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley Herbster Moura*

Revisão de texto: *Marcos Antonio Nakayama*
Normalização bibliográfica: *Rita de Cassia Costa Cid*
Editoração eletrônica: *Ariilo Nobre de Oliveira*
Fotos da capa: Renato Carrhá Leitão

1ª edição (2011): on-line

Todos os direitos reservados

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Embrapa Agroindústria Tropical

Produção do biogás a partir do bagaço de caju / Renato Carrhá Leitão...
[et al.]. – Fortaleza : Embrapa Agroindústria Tropical, 2011.

43 p.; 21 cm. – (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Agroindústria Tropical, ISSN 1679-6543; 51).

1. Resíduo agroindustrial. 2. Energia renovável. 3. Digestão anaeróbica. I. Leitão, Renato Carrhá. II. Claudino, Rayanne Leitão. III. Brito, Cristiano Régis Freitas de. IV. Alexandre, Lillian Chayn. V. Cassales, Ana Ribeiro. VI. Pinto, Gustavo Adolfo Saavedra. VII. Santaella, Sandra Tédde. VIII. Série.

CDD 333.794

© Embrapa 2011

Sumário

Resumo	5
Abstract.....	7
Introdução.....	9
Caracterização do problema.....	9
Caracterização do bagaço do caju	10
Biodigestores de resíduos sólidos	10
Degradação anaeróbia de resíduos sólidos de frutas e verduras....	12
Objetivos	13
Geral	13
Específicos.....	14
Materiais e Métodos	14
Substrato.....	14
Teste de biodegradabilidade anaeróbia	14
Teste de toxicidade anaeróbia.....	15
Potencial de produção de metano.....	15
Pré-tratamentos do substrato.....	16
Reator anaeróbio em escala de laboratório.....	20
Análises físico-químicas	22

Resultados e Discussão.....	23
Caracterização do bagaço do caju e inóculo.....	23
Teste de atividade Metanogênica Específica e Toxicidade.....	23
Teste de biodegradabilidade anaeróbia com bagaço in natura.....	24
Pré-tratamentos no bagaço de caju.....	26
Potencial de produção de metano.....	36
Reator anaeróbio em escala de laboratório.....	36
Conclusões.....	39
Referências	41

Produção de Biogás a partir do Bagaço do Caju

Renato Carrhá Leitão¹

Rayanne Leitão Claudino²

Cristiano Régis Freitas de Brito³

Lílian Chayn Alexandre⁴

Ana Ribeiro Cassales⁵

Gustavo Adolfo Saavedra Pinto⁶

Sandra Tédde Santaella⁷

Resumo

Este trabalho teve o objetivo de estudar a viabilidade técnica de produção de biogás (CH₄ e CO₂), por meio da digestão anaeróbia, utilizando como fonte de carbono o bagaço de caju. O processo constitui uma alternativa para a disposição final do resíduo, além de agregar valor à cadeia produtiva do pedúnculo. O bagaço de caju é um material lignocelulósico, o que levou à escolha do líquido rumial (rúmen) como inóculo, visto que a biota contida no mesmo já se encontra pré-adaptada. Os experimentos consistiram em testes de atividade metanogênica específica, toxicidade metanogênica, biodegradabilidade anaeróbia e potencial de produção de metano. Um reator anaeróbio de mistura completa em escala de laboratório (16 L) foi operado para avaliar a viabilidade técnica do uso do

¹Engenheiro Civil, Doutor em Ciências Ambientais, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, renato@cnpat.embrapa.br.

²Graduanda em Engenharia de Pesca pela Universidade Federal do Ceará, bolsista PIBIC/CNPq/Embrapa.

³Engenheiro Químico, M. Sc. em Saneamento Ambiental na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.

⁴Química Industrial, assistente de laboratório da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, lilian@cnpat.embrapa.br.

⁵Química Industrial, doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

⁶Químico, D. Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE.

⁷Química, Doutora em Hidráulica e Saneamento, professora associada da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.

bagaço como substrato. Foram usados diferentes pré-tratamentos para materiais lignocelulósicos (físico, químico, térmico, silagem e enzimático). Os resultados mostraram que o bagaço de caju in natura não inibiu o metabolismo do consórcio anaeróbio; a biodegradabilidade obtida fica por volta de 74%, o que possibilita uma produção de 60 LCH₄/kg de bagaço. Os pré-tratamentos físico, térmico e ácido, separadamente, não forneceram resultados satisfatórios, indicando que não são viáveis para produção de metano. Os pré-tratamentos enzimático e termoquímico aumentaram a concentração final de açúcares redutores; porém, o mesmo não foi observado para a biodegradabilidade do bagaço. O reator anaeróbio de mistura completa não apresentou bons resultados. Esperava-se uma produção de 6 LCH₄/dia e obtiveram-se apenas 3 LCH₄/dia, além da diminuição de sua atividade ao longo do período operacional, o que é indicativo da deterioração do desempenho do reator. Novos procedimentos operacionais seriam necessários para melhorar o reator, incluindo mudanças no inóculo, controle da umidade da biomassa e adição de nutrientes.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia, energia renovável, material lignocelulósico, metano, resíduo agroindustrial.

Biogas Production from Cashew Bagasse

Abstract

This work aimed to study the technical feasibility of producing biogas (CH_4 and CO_2) through anaerobic digestion, using cashew bagasse as carbon source. The process is an alternative to the disposal of the waste, besides adding value to the productive chain of the cashew apple and bagasse. The cashew bagasse is a lignocellulosic material, which led to the choice of using rumen liquid as the inoculum of a biological reactor, since the biomass contained in it is already pre-adapted. The experiments consisted of specific methanogenic activity tests, methanogenic toxicity, anaerobic biodegradability and methane production potential. An anaerobic complete stirred tank reactor (CSTR), in laboratory scale (16 L), was operated to evaluate the technical feasibility of using bagasse as substrate. Different pretreatments were used for the lignocellulosic materials (physical, chemical, thermal, silage and enzymatic). The results showed that the raw cashew bagasse did not inhibit the metabolism of the anaerobic consortium; anaerobic biodegradability is around 74%, which enables production of 60 LCH_4/kg of bagasse. The physical, thermal and acid pretreatments separately did not provide satisfactory results, indicating that they were not viable for methane production. The enzyme and thermochemical pretreatments increased the final concentration of reducing sugars. However, the biodegradability of the bagasse did not increased

in a 30-days base. The CSTR did not show good results. A production of 6 LCH₄/day was expected, but merely 3 LCH₄/day was found, besides there was a decrease in anaerobic activity throughout the operational period, which is an indicative of the deterioration of reactor performance. New operating procedures would be needed to improve the reactor, including changes in the inoculation biomass moisture control and nutrient addition.

Index terms: Agroindustrial waste, anaerobic digestion, lignocellulosic material, methane, renewable energy.

Introdução

Caracterização do problema

O cajueiro é originário do Brasil, tendo como centro de dispersão o litoral nordestino, mas também sendo encontrado na América Central, África e Ásia (principalmente na Índia e Vietnã). A área ocupada com essa planta no País é estimada em 700.000 ha, dos quais mais de 90% se encontram na região Nordeste. A produção de pedúnculos de caju no Brasil é estimada em torno de 1,8 milhão de toneladas por ano. No entanto, o aproveitamento desse pedúnculo é de apenas 15% do total – um desperdício de aproximadamente 1,5 milhão de toneladas de frutos por ano (REFORMA..., 2005). Uma das razões para o baixo aproveitamento do pedúnculo do caju é sua rápida deterioração.

A produção do suco de caju, mediante prensagem dos pedúnculos, gera como subproduto o bagaço, que normalmente é descartado ou utilizado para elaboração de ração animal (AZEREDO et al., 2006). Esse bagaço representa aproximadamente 20% em peso do pedúnculo (SANTOS et al., 2007), gerando em torno de 300.000 toneladas de resíduo por ano. No Ceará, o custo do armazenamento e transporte inviabiliza a venda do bagaço como ração e, portanto, atualmente ele é doado como forma de diminuir os custos de disposição como resíduo. Existe a possibilidade de utilização do bagaço para consumo humano, na forma de “hambúrguer de caju”, biscoitos, farinha e, mais recentemente, barras de cereais (MATIAS et al., 2005; LIMA, 2008). Isso tem forte apelo social, do ponto de vista de melhoria da segurança alimentar da população, e econômico, já que agrega valor a esse subproduto do processamento do suco. No entanto, a produção de bagaço de caju ainda é muito maior que a demanda pelos alimentos gerados a partir do bagaço de caju.

O aumento excessivo do consumo e da produção agrícola e industrial resultou em enorme geração de resíduos que se acumularam nas cidades. O desafio atual da sociedade é controlar os malefícios que esses desperdícios causam no meio ambiente. Uma das soluções modernas é o reuso ou reciclagem de determinados resíduos. No caso da indústria de sucos de caju, pode-se converter os resíduos orgânicos (bagaço de caju)

em biogás para produção de energia (elétrica ou térmica). Dessa forma, pode-se diminuir custos de produção na empresa (combustível, tratamento e disposição de resíduos). Além disso, contribui-se com a diminuição da emissão de gases do efeito estufa, já que o metano pode ser um substituto para os combustíveis fósseis (DEMIRBAS; BALAT, 2006).

Caracterização do bagaço do caju

O bagaço do caju é o resíduo produzido por uma indústria de sucos durante o processamento desse fruto. Ele é gerado na etapa de trituração e prensagem. Em caracterizações realizadas por Stamford et al. (1988), Tocchini (1985) e Kinh et al. (2007), o bagaço do caju possui entre 60% e 80% de água, entre 0,3% e 0,5% de material inorgânico (cinzas) e entre 20% e 40% de matéria orgânica. O material orgânico constitui-se principalmente de açúcares, fibras, pectina, carboidratos e proteínas.

Biodigestores de resíduos sólidos

A digestão anaeróbia é um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio molecular, no qual populações bacterianas interagem estreitamente para promover a fermentação estável e autorregulada da matéria orgânica, da qual resulta, como principais produtos gasosos, o metano e o gás carbônico. A remoção efetiva da matéria orgânica em reatores anaeróbios ocorre por ser o metano um gás que apresenta baixa solubilidade na água, sendo, por esse motivo, facilmente separável do meio líquido. Por meio de enzimas produzidas pelo consórcio de bactérias anaeróbias, a matéria orgânica sofre principalmente quatro tipos de reações: i) hidrólise, na qual polímeros orgânicos complexos (celulose, amido, lipídeos e proteínas) são decompostos em monômeros como açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos; ii) acidogênese, na qual ocorre a conversão de monômeros orgânicos em hidrogênio, bicarbonato, ácidos acético, propiônico e butírico e outros compostos orgânicos, tais como etanol e ácido láctico; iii) acetogênese, na qual ocorre a oxidação de compostos orgânicos reduzidos (tais como os ácidos propiônico, butírico e láctico), gerando acetato; iv) metanogênese, na qual ocorre a fermentação acetoclástica pelas bactérias metanogênicas, levando à formação de metano. Outras reações paralelas também ocorrem, como, por exemplo, a oxidação de compostos orgânicos reduzidos a hidrogênio, e oxidação

do hidrogênio, por meio da redução do bicarbonato pelas bactérias metanogênicas hidrogenotróficas, também formando metano (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

De uma maneira geral, a operação de um biodigestor segue os seguintes passos: a matéria orgânica é coletada, triturada e colocada no reator, o qual foi previamente inoculado com lodo anaeróbio. Um reator convencional é misturado mecanicamente, alimentado uma ou duas vezes ao dia, aquecido caso esteja instalado em regiões de clima temperado, e operado com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 20 a 30 dias e com carga orgânica volumétrica (COV) de 1,7 kgSV/(m³.dia). Sob essas condições, obtém-se cerca de 60% de remoção na matéria orgânica, correspondendo a uma produção de metano de aproximadamente 0,24 m³/kgSV. O biogás produzido contém em torno de 60% de metano, 35% de gás carbônico e 5% de uma mistura de gás sulfídrico, hidrogênio, nitrogênio, vapor d'água etc. O lodo produzido no reator pode ser sedimentado ou disposto em um leito de secagem, sendo posteriormente utilizado como composto orgânico (CHYNOWETH et al., 2001).

Segundo Gunaseelan (1997), diversas concepções de biodigestores têm sido empregadas para degradação de resíduos orgânicos com diferentes concentrações de sólidos. Em reatores contínuos, a alimentação deve ser feita de maneira mais estável possível para que se atinja a máxima eficiência. Mas, por motivos práticos, os digestores são usualmente alimentados intermitentemente (frequentemente uma vez ao dia). Já em reatores em batelada, a alimentação é realizada em uma única vez, com ou sem inóculo, e todo o processo de degradação ocorre sem que haja outra carga de matéria orgânica. Em reatores de mistura completa para digestão semissólida, diariamente se adiciona afluente com concentração de até 25% de sólidos totais e retira-se a mesma quantidade de efluente. Para concentrações superiores a 25%, o processo é chamado de fermentação anaeróbia seca, e exige tecnologias adequadas para ocorrer com eficácia. Os reatores anaeróbios também podem ser classificados em reatores de um estágio ou multiestágios (normalmente dois estágios). Em reatores de um estágio, todas as etapas do processo de degradação anaeróbia ocorrem simultaneamente em um único reator, enquanto em

reatores de dois ou mais estágios, as etapas ocorrem sequencialmente. A maioria dos biodigestores em escala real são sistemas de um único estágio, porque, embora sejam menos eficientes, têm projeto mais simples, são mais fáceis de operar e são mais robustos.

Uma tecnologia inovadora para digestão de resíduos sólidos foi desenvolvida na Universidade de Gent, Bélgica, pelo grupo do Professor Doutor Willy Verstraete, chamada de Dranco (Dry Anaerobic Composting). Nesse processo, o resíduo é introduzido no reator pela parte superior e o digerido é extraído pela parte inferior. Não há mecanismos de mistura dentro do reator, no entanto, existe recirculação intensa, e aproximadamente 90% da matéria extraída é misturada externamente com o resíduo fresco antes de ser reintroduzido no reator (VERSTRAETE et al., 1996).

Degradação anaeróbia de resíduos sólidos de frutas e verduras

Esses tipos de resíduos são geralmente caracterizados por elevados percentuais de umidade (maior que 80%) e sólidos voláteis (maior que 95%), e elevada biodegradabilidade. De acordo com Knol et al. (1978), a COV máxima para uma digestão estável de resíduos de frutas e verduras deve ficar em torno de 1,6 kgSV/(m³.dia), com TDH de 32 dias. Para resíduos ricos em carboidratos, deve-se corrigir a alcalinidade, sendo ideal uma relação alcalinidade/ácidos graxos voláteis de 0,7, desde que a alcalinidade não seja inferior a 1.500 mg/L. Segundo Lane (1984), a recirculação dos sólidos efluentes para o interior do digestor pode elevar a remoção dos sólidos voláteis em até 96%. A colheita de frutas e verduras varia com a estação. Para operar um reator ao longo do ano com vários tipos de substratos, Viswanath et al. (1992) investigou o efeito da adição sucessiva de vários tipos de resíduos de frutas e verduras, concluindo que a performance do reator foi estável com TDH de 20 dias, e COV de 3,8 kgSV/m³.dia. Gunnarson et al. (1985) e Zubr (1988) investigaram a degradação anaeróbia de resíduos de frutas e verduras frescas e estocadas em silos, demonstrando que a produção de biogás foi aproximadamente a mesma. Isto é uma indicação de que o ensilamento seguido de fermentação metanogênica tornaria possível a produção de biogás ao longo do ano, independentemente da estação e disponibilidade de matéria orgânica.

Segundo Stamford et al. (1988) e Tocchini (1985), o bagaço do caju possui entre 20% e 40% de matéria orgânica (incluindo 12% de fibra celulolítica), que pode ser degradada anaerobiamente, desde que o reator seja inoculado com microrganismos adaptados. Um possível inóculo para esse fim é o rúmen, que contém uma complexa mistura de partículas alimentares e de microrganismos (protozoários ciliados e flagelados, fungos, bactérias, micoplasmas e bacteriófagos), os quais degradam substâncias como celulose, lignina e outros compostos em ácidos orgânicos, acetato e posteriormente metano (OLIVEIRA et al., 2007).

A degradação da matéria orgânica do bagaço de caju pode ocorrer segundo as rotas apresentadas na Figura 1. De uma maneira geral, celulose, hemicelulose, açúcares, carboidratos e proteínas são convertidos em ácidos graxos de cadeia curta (AGCC), e estes são convertidos em metano e gás carbono pelo consórcio metanogênico, conforme explicado anteriormente.

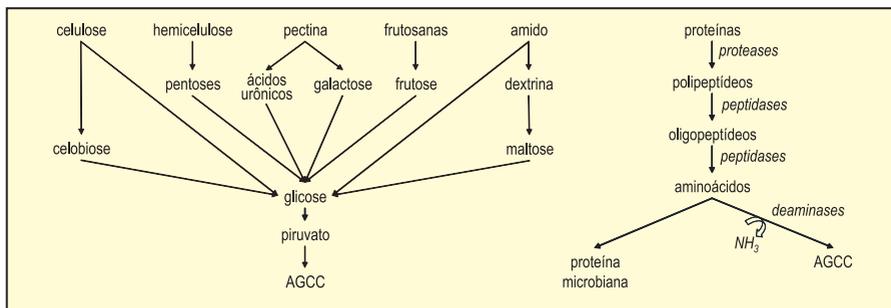


Figura 1. Rotas de degradação do material lignocelulósico presente no bagaço de caju.

Objetivos

Geral

Propor a utilização do bagaço do caju como biomassa para produção de biogás e energia.

Específicos

- Avaliar a biodegradabilidade e/ou toxicidade do bagaço de caju no processo de degradação anaeróbia.
- Avaliar o bagaço do caju em termos de potencial de produção de metano.
- Desenvolver, operar e monitorar um biodigestor anaeróbio em escala de laboratório para verificar problemas e parâmetros operacionais.

Materiais e Métodos

Substrato

O substrato utilizado foi o bagaço do caju produzido na indústria Sucos do Brasil S/A, que foi triturado até tornar-se uma massa úmida com fibras curtas. Durante a safra, uma quantidade de bagaço triturado foi armazenada e congelada para utilização nesta pesquisa durante o período de entressafra.

O bagaço utilizado foi obtido nas safras de setembro-novembro de 2007 e 2008, sendo usado ao longo do ano seguinte a cada safra.

Teste de biodegradabilidade anaeróbia

Os ensaios de biodegradabilidade do bagaço do caju tiveram duração de 30 dias, utilizando-se frascos graduados de 200 mL (volume útil). Para o ensaio, foram usados 30 mL de lodo de um reator anaeróbio, várias quantidades de bagaço de caju (pré-tratado ou não), solução de nutrientes e solução-tampão. Os testes foram realizados em mesa agitadora orbital de 120 rpm e temperatura de 35 °C. Os cálculos foram baseados no monitoramento do volume de biogás produzido durante processos de degradação dos substratos orgânicos presentes nos reatores, conforme Leitão (2004) (Equação 1).

$$\text{Bio} = [(DQO_{\text{CH4-bag}}^{30} - DQO_{\text{CH4-0}}^{30}) / DQO_{\text{Caju}}^0] \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

“Bio” é biodegradabilidade da amostra (%).

$DQO_{CH4-bag}^{30}$ é o volume total de metano produzido aos 30 dias em termos de demanda química de oxigênio (DQO) (g) no reator contendo bagaço de caju como substrato.

DQO_{CH4-0}^{30} é o volume total de metano produzido aos 30 dias em termos de DQO (g) no reator de controle (sem substrato).

DQO_{Caju}^0 é a massa inicial de bagaço de caju (em termos de DQO) adicionada a cada reator. DQO_{CH4}^{30} é calculada baseada na lei de Henry.

Teste de toxicidade anaeróbia

A determinação da toxicidade anaeróbia foi feita a partir do teste de Atividade Metanogênica Específica descrito em Leitão (2004), modificando-se apenas o substrato utilizado. Para o teste de toxicidade, varia-se a concentração do tóxico (bagaço do caju, com e sem pré-tratamento) em substituição ao substrato ideal (glicose), em termos de DQO. No teste, mediu-se a produção de metano a partir do substrato (glicose com ou sem bagaço de caju), que foi degradado por uma batelada de lodo anaeróbio, sob condições previamente escolhidas e estáveis (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

Potencial de Produção de Metano

De acordo com Hansen et al. (2004), o Potencial de Produção de Metano (PPM) pode ser definido como a produção máxima de metano em um determinado tempo, sob condições controladas. Os testes de PPM foram realizados baseando-se em Pereira (2009), que é uma variação dos testes de biodegradabilidade, com algumas modificações nos cálculos (conforme Equação 2).

$$PPM = (Q_{CH4-bag}^{30} - Q_{CH4-0}^{30}) / S_0 \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

“PPM” é o Potencial de Produção de Metano ($L CH_4/kg SV$).

$Q_{CH_4-bag}^{30}$ é o volume total de metano ($L CH_4$) produzido aos 30 dias no reator contendo bagaço de caju como substrato.

$Q_{CH_4-0}^{30}$ é o volume total de metano produzido aos 30 dias ($L CH_4$) no reator de controle (sem substrato).

S_0 é a massa inicial de bagaço de caju (em termos de sólidos voláteis – kg SV) adicionada a cada reator.

Pré-tratamentos do substrato

Pré-tratamento físico

Para aumentar a biodegradabilidade do bagaço do caju, o mesmo foi seco em estufa a $105\text{ }^\circ\text{C}$ e triturado até se tornar um pó fino. Dessa forma, o aumento da área específica do substrato pode proporcionar um melhor acesso dos microrganismos ao substrato, diminuindo o tempo para degradação.

Pré-tratamento enzimático

Para os experimentos de hidrólise enzimática para decompor celulose, pectina e hemicelulose em compostos menores (açúcares redutores), diferentes enzimas da empresa Novozymes (celulase, β -glicosidase, xilanase, hemicelulase e um complexo enzimático) foram utilizadas em iguais condições ($30\text{ }^\circ\text{C}$, 8000 ppm, 2 h de reação e rotação de 150 rpm) para determinação da enzima mais adequada para a hidrólise. Em seguida, a enzima que mais produziu açúcares redutores foi submetida a testes com diferentes concentrações (0 ppm a 8.000 ppm) e tempos de reação (0 min a 240 min). As análises foram realizadas com 10 g de bagaço de caju, 20 mL de água destilada e a enzima a ser testada em uma concentração pré-definida. As amostras eram então levadas a uma incubadora a $30\text{ }^\circ\text{C}$ com mesa agitadora a 150 rpm. Passado o tempo de reação, a amostra era centrifugada a 10.000 rpm por 15 minutos, separando-se o bagaço sólido do sobrenadante que era submetido à análise de açúcares redutores totais (ART) pelo método de DNS (MILLER, 1959). Não foram feitos ajustes de pH para as amostras, sendo o experimento realizado no pH da mistura de bagaço e água destilada.

Pré-tratamento térmico

O tratamento térmico, assim como o enzimático, objetivava quebrar os compostos de difícil degradação em moléculas menores mais facilmente fermentescíveis. Nesse caso, isso foi realizado por meio da quebra das ligações moleculares pela energia térmica. Uma amostra de 20 g de bagaço e 100 mL de água destilada era colocada em um Erlenmeyer e levada à autoclave sob 120 °C e 120 minutos.

Pré-tratamento químico

O Bagaço de caju foi pré-tratado com uma solução ácida, também visando causar desagregação da estrutura lignocelulósica e tornar as fibras de celulose mais expostas e fáceis de serem degradadas anaerobiamente. O tratamento era feito colocando-se 100 mL de uma solução de ácido sulfúrico 0,6 M em um Erlenmeyer contendo 20 g de bagaço de caju. Os Erlenmeyers eram colocados sob agitação de 120 rpm durante um tempo de 120 minutos.

Pré-tratamento termoquímico

Uma sequência de tratamentos foi realizada no bagaço de caju: i) o bagaço in natura foi submergido na solução ácida descrita no item 3.5.4; ii) essa solução de bagaço e ácido foi introduzida na autoclave, conforme item 3.5.3; iii) o pH foi ajustado para aquele descrito pela Novozymes como o mais eficiente para o complexo enzimático; iv) promoveu-se hidrólise enzimática conforme resultados anteriores (melhor enzima e concentração, e melhor temperatura e tempo de reação). Buscou-se uma combinação de parâmetros visando diminuir a concentração de ácido, tempo de tratamento térmico, e concentração de enzimas. Esse pré-tratamento foi realizado colocando-se 20 g de bagaço de caju juntamente com 100 mL de ácido sulfúrico 0,6 M em Erlenmeyer que era levado à autoclave sob temperatura de 120 °C durante 120 minutos.

Os estudos com esse pré-tratamento foram estendidos visando determinar as condições de tempo, temperatura e concentração de ácido que maximizavam a concentração final de grupos redutores totais. Para isso, foram realizados experimentos com concentrações de ácido de 0,17 mol/L a 1,20 mol/L, tempos de reação de 0 a 56 minutos e temperaturas de 100 °C a 120 °C.

Os resultados foram também avaliados pela concentração resultante de Grupos Redutores Totais (GRT) e extrapolados por meio do software Statistica® para obter a maximização do efeito do pré-tratamento.

Utilizou-se um planejamento experimental que compreende um fatorial de 2^3 , com os níveis -1 e +1, 3 pontos centrais (nível zero), e o delineamento em estrela com 6 pontos axiais (-1,732 e +1,732), de acordo com a Tabela 1. Determinadas as condições ótimas, foram executados testes de biodegradabilidade com bagaço de caju após o pré-tratamento.

Tabela 1. Planejamento experimental.

	- α	-1	0	+1	+ α
Tempo (min)	4	15	30	45	56
Temperatura (°C)	100	104	110	116	120
Conc. de ácido (mol/L)	0,00	0,17	0,40	0,63	0,80
Pressão (atm)	0,0	0,2	0,5	0,8	1,0

α – equivale a 1,732.

Pré-tratamento por meio de ensilagem

O objetivo da ensilagem é conseguir a produção de ácido láctico, resultado da presença de microrganismos anaeróbios, constituindo-se em um pré-tratamento ácido de longo prazo. Esse pré-tratamento pode solucionar dois problemas básicos do uso do bagaço do caju para produção de biogás: a ensilagem pode proporcionar um pré-tratamento ácido de baixo custo, e o tempo de reação da silagem permite que haja um estoque para uso durante a entressafra.

A ensilagem foi iniciada em fevereiro de 2010. Para sua preparação, foram utilizados 3 kg de bagaço de caju e adicionados 600 mL de inóculo, composto por 300 mL de líquido ruminal de caprino, 300 mL de lodo anaeróbio proveniente de cervejaria e 120 mL de lactobacilo. Em

seguida, esse material foi homogeneizado e transferido para 10 sacos plásticos. Foram utilizados cerca de 200 g em cada saco. Para garantir a anaerobiose do ambiente, o ar foi totalmente removido e o saco plástico foi fechado com uma seladora a vácuo.

No primeiro dia do experimento e a cada mês consequente, um saco era aberto e, a partir do material contido em cada saco, eram feitas análises de sólidos totais, sólidos dissolvidos, DQO total, DQO dissolvida, açúcares redutores totais e medição de pH.

As análises de série de sólidos totais e sólidos dissolvidos foram realizadas de acordo com a metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), Método 2540B, 2540E. No entanto, para determinação de sólidos dissolvidos, foram adicionados 10 g da amostra em 50 mL de água destilada, mantendo essa mistura sob agitação por 30 minutos. Em seguida, o material foi filtrado em membrana de 0,45 µm e levado para estufa (105 °C); e posteriormente à mufla (550 °C), seguindo o procedimento padrão.

As análises de DQO total e DQO dissolvida foram realizadas de acordo com a metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), Método 5220D. Na análise de DQO total, foi pesado aproximadamente 0,01 g da amostra em tubo de ensaio de 30 mL, e o peso era completado com água destilada para 10 g. Em seguida, a amostra foi levada à autoclave a 120 °C durante 1 h. Na análise de DQO do material dissolvido, foi pesado 1 g da amostra e adicionados 50 ml de água destilada, mantendo a solução sob agitação por 30 minutos. Dessa solução, coletou-se amostra e fez-se diluição de 1:5. Da mesma solução, foi coletada amostra e filtrada em membrana de 0,45 µm, que também foi diluída em 1:5.

A análise de açúcares redutores totais foi realizada de acordo com a metodologia descrita em Miller (1959). Foi adicionado 1 g da amostra em 50 mL de água destilada, mantendo a mistura sob agitação por 30 minutos, e posteriormente foram feitas as análises seguindo tal procedimento.

Reator anaeróbio em escala de laboratório

Utilizou-se um reator de mistura completa, de um estágio, para digestão anaeróbia semissólida, ou seja, com teor de sólidos totais (ST) em torno de 25%. O reator foi construído com um tubo de PVC de 200 mm de diâmetro, 76 cm de altura e 17,3 L de volume útil, com as extremidades fechadas com um flange de PVC. A alimentação do reator e retirada de efluente é realizada pela parte inferior. Há um agitador composto por um eixo vertical com hélices e um selo hidráulico, acionado por um motor elétrico. Na parte superior, há um registro para coleta de gases. A produção de metano é medida por meio de um minigasômetro da marca Ritter. A Figura 2 mostra uma foto do reator CSTR utilizado nesta pesquisa.

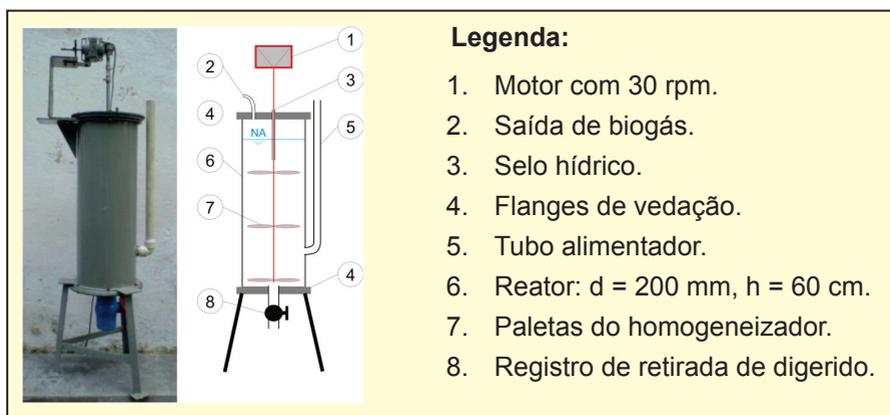


Figura 2. Reator anaeróbio de mistura completa (CSTR), em escala piloto.

A partir dos testes anteriores, as condições para a execução do pré-tratamento foram estabelecidas. Os testes de biodegradabilidade anaeróbia foram iniciados com o bagaço de caju utilizando o complexo enzimático (NS 50012 da Novozymes), com concentração de 2.000 ppm e tempo de hidrólise de 2 horas.

No segundo estágio da operação, utilizou-se modelo de balanço de massa para matéria orgânica e água, visando manter condições ambientais constantes dentro do reator. Além da mudança no inóculo, adicionaram-se nutrientes, solução tampão e água.

A alimentação do reator foi realizada com base na Carga Orgânica Volumétrica (COV) planejada para cada etapa da partida. O cálculo da massa de bagaço de caju para alimentação do reator (realizado a cada 2 ou 3 dias) foi feito por meio da Equação 3:

$$M_{\text{Bag}} = \frac{\text{COV} \times M_{\text{Lodo}} \times \Delta t}{\text{SV}_{\text{Bag}} \times \text{DQO}_{\text{SV.Bag}}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que:

M_{Bag} é a massa de bagaço de caju na alimentação (g).

COV é a Carga Orgânica Volumétrica (gDQO/L.d); M_{Lodo} é a massa de lodo no reator (g); Δt é o intervalo entre alimentações (dias).

SV_{Bag} é a concentração de sólidos voláteis no bagaço (gSV/gBag).

$\text{DQO}_{\text{SV.Bag}}$ é a demanda química de oxigênio (DQO) devido aos sólidos voláteis no bagaço do caju (gDQO/gSV).

Antes de cada alimentação, uma parte do lodo era retirada para manter o tempo de retenção celular do lodo no reator. A massa a ser retirada era baseada na quantidade de matéria orgânica digerida e na formação de novas células (calabolismo), conforme apresentado nas Equações 4 e 5:

$$M_{\text{SV.Dig}} = \frac{\text{Biogás} \times \% \text{CH}_4}{0,35 \times \left(\frac{273 + T}{273 \times \text{Atm}} \right) \times \text{DQO}_{\text{SV.Lodo}}} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$M_{\text{Desc}} = \frac{M_{\text{Bag}} - M_{\text{SV.Dig}} - M_{\text{SV.Y}}}{\text{ST}_{\text{Lodo}}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Em que:

$M_{\text{SV.Dig}}$ é a massa de sólidos voláteis digeridos (g); Biogás é a quantidade de biogás produzida no intervalo entre alimentações (L).

$\%CH_4$ é o percentual de metano no biogás (medido por meio de cromatografia gasosa).

T é a temperatura média ambiente (entre 27 °C e 32 °C).

ATM é a pressão atmosférica relativa no local do reator (0,987).

$DQO_{SV,Lodo}$ é a DQO devido aos sólidos voláteis no lodo do reator (gDQO/gSV);

M_{Desc} é a massa de lodo a ser descartada antes da alimentação (g).

$M_{SV,Y}$ é a massa de novas células formadas no lodo devido ao catabolismo.

ST_{Lodo} é a concentração de sólidos voláteis no lodo do reator (gSV/gLodo).

Como parte da umidade do reator era perdida pela evaporação (saindo com o biogás) e pelo lodo descartado, havia necessidade de reposição de água. Além disso, a umidade do bagaço do caju (aprox. 85%) era menor que a umidade pretendida no lodo do reator (96%). A quantidade de água a ser alimentada no reator era calculada pela Equação 6:

$$H_2O_{Afl} = H_2O_{Desc} - H_2O_{Bag} - H_2O_{Nut} + \Delta H_2O_{Lodo} \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que:

H_2O_{Afl} é a massa de água a ser adicionada ao reator na ocasião da alimentação (mL).

H_2O_{Dec} é a massa de água descartada devido à umidade do lodo (mL).

H_2O_{Nut} é a quantidade de água na solução de nutriente (mL).

ΔH_2O é a variação da umidade do lodo, que deve ser compensada a cada análise de sólidos realizada no lodo do reator (mL).

Análises físico-químicas

Todas as análises físico-químicas foram realizadas segundo métodos descritos em APHA (2005).

Resultados e Discussão

Caracterização do bagaço do caju e inóculo

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos na caracterização do bagaço de caju e do inóculo (mistura de Líquido ruminal de caprinos, lodo de um reator UASB tratando efluente sintético e esterco bovino).

Tabela 2. Caracterização do bagaço de caju e do inóculo.

Parâmetro	Bagaço de caju	Inóculo
Umidade (%)	80,1%	95%
pH	4,2	5,6
DQO	0,233	ND
Sólidos voláteis	0,191 gSV/g	59,4 gSV/L
Sólidos totais	0,198 gST/g	34,5 gSV/L

ND: Não determinado.

Teste de atividade metanogênica específica e toxicidade

A máxima atividade metanogênica específica do lodo anaeróbio, utilizando-se 5 gDQO/L de glicose, foi de aproximadamente 0,26 kgDQO/(kgVS.d). Em um reator utilizando 5 gDQO/L de glicose e 5 gDQO/L de bagaço de caju, a atividade metanogênica específica permaneceu praticamente inalterada, mostrando que o bagaço de caju não parece ter efeito inibitório nos microrganismos anaeróbios, já que não há diferença significativa na atividade metanogênica específica quando o bagaço de caju é utilizado juntamente com a glicose.

Os resultados para os experimentos de atividade metanogênica com e sem bagaço de caju in natura são apresentados na Figura 3.

Leitão et al. (2009) estudaram a toxicidade anaeróbia do Líquido da casca do coco-verde, um efluente resultante do beneficiamento da casca de coco, usando a mistura de ácidos graxos voláteis (AGV) como cossustrato.

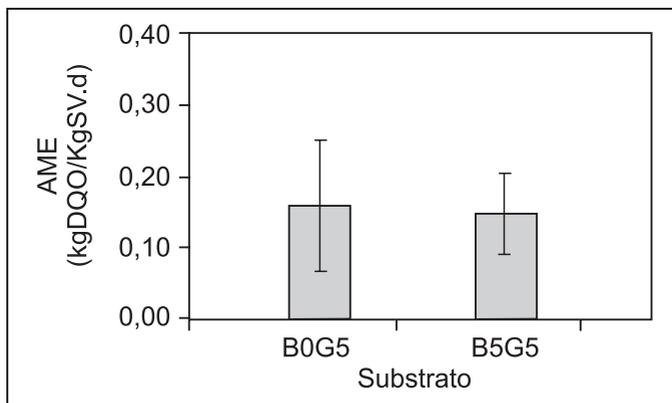


Figura 3. Efeito do bagaço de caju na atividade metanogênica específica (AME).

B0G5: reator com 5 gDQO/L de glicose.

B5G5: reator com 5 gDQO/L de glicose e 5 gDQO/L de bagaço.

Os autores esperavam que, devido à concentração de taninos, o aumento da concentração do efluente causaria uma diminuição da AME pela complexação irreversível dos taninos com as enzimas hidrolisadoras; porém, eles observaram que a utilização de 0% a 100% do resíduo causou aumento na AME de 0,12 kgDQO/(kgVS.d) a 0,20 kgDQO/(kgVS.d), levando à conclusão de que o efluente não possuía efeito tóxico aos microrganismos. O mesmo efeito inibitório era esperado para o bagaço de caju, já que este contém teores medianos de taninos (1,3%).

Teste de biodegradabilidade anaeróbia com bagaço in natura

A biodegradabilidade anaeróbia é um parâmetro usado para estimar a fração da matéria orgânica em um substrato que pode ser biologicamente convertida em metano, gás carbônico e outros produtos inertes.

Inicialmente, os testes foram realizados utilizando bagaço de caju in natura. No entanto, verificou-se que o bagaço nessa condição não

era facilmente biodegradável anaerobiamente. Decidiu-se realizar diversos experimentos para verificar o efeito do uso de cossubstrato na biodegradabilidade. A Figura 4 mostra que a adição de um cossubstrato (glicose) não aumenta a biodegradabilidade do bagaço do caju. Nota-se que a maior biodegradabilidade apresentada pelo reator B5G5, em comparação ao reator B5G0, deve-se apenas à glicose.

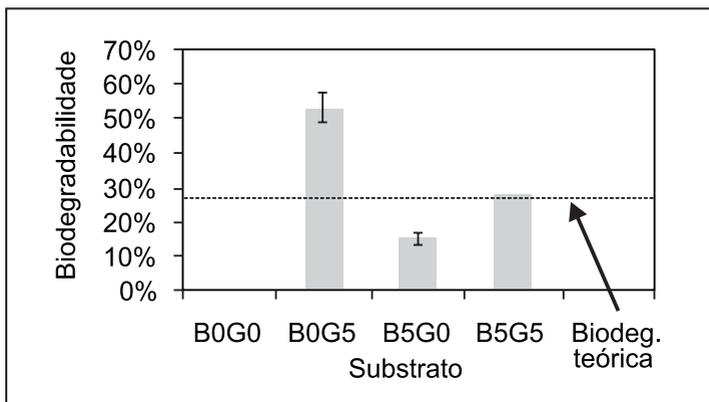


Figura 4. Efeito do uso de cossubstrato na biodegradabilidade do bagaço do caju.

B0G0: reator de controle.

B0G5: reator com 5 gDQO/L de glicose.

B5G0: reator com 5 gDQO/L de bagaço.

B5G5: reator com 5 gDQO/L de glicose e 5 gDQO/L de bagaço.

A linha tracejada apresenta a biodegradabilidade teórica.

A biodegradabilidade esperada (teórica) para um substrato composto por glicose e bagaço é semelhante aos resultados encontrados no experimento (ver B5G5 no gráfico da Figura 4). A linha tracejada na Figura 4 representa a biodegradabilidade estimada de bagaço de caju juntamente ao cossubstrato. Esperava-se que o valor obtido nos testes fosse maior que o estimado devido à influência do cossubstrato, o que mostraria um efeito sinérgico. Porém, os valores coincidem indicando que o cossubstrato não aumentou a biodegradabilidade do bagaço. Os resultados mostraram

que o bagaço de caju in natura possui baixa biodegradabilidade nas condições testadas. Além disso, a biodegradabilidade diminuiu ao longo do tempo, provavelmente devido à diminuição da atividade celulolítica do lodo.

Com isso, concluiu-se que há necessidade de pré-tratamento do bagaço para romper a estrutura do material lignocelulósico antes da digestão anaeróbia. Os resultados dos testes para determinar um pré-tratamento adequado para o bagaço do caju, visando à melhoria na biodegradabilidade e potencial de produção de metano, estão apresentados nos itens a seguir.

Pré-tratamentos no bagaço de caju

Pré-tratamento físico

O primeiro pré-tratamento foi realizado por meio de secagem e trituração do bagaço do caju. O resultado disso foi um pó fino como o apresentado na Figura 5-B. Na Figura 6, que mostra o efeito do pré-tratamento na biodegradabilidade, verifica-se que há uma pequena diminuição desta quando se usa esse tipo de pré-tratamento, provavelmente devido ao colapso da celulose durante o processo de secagem, tornando-a mais cristalina e mais difícil de ser acessada pelos microrganismos (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

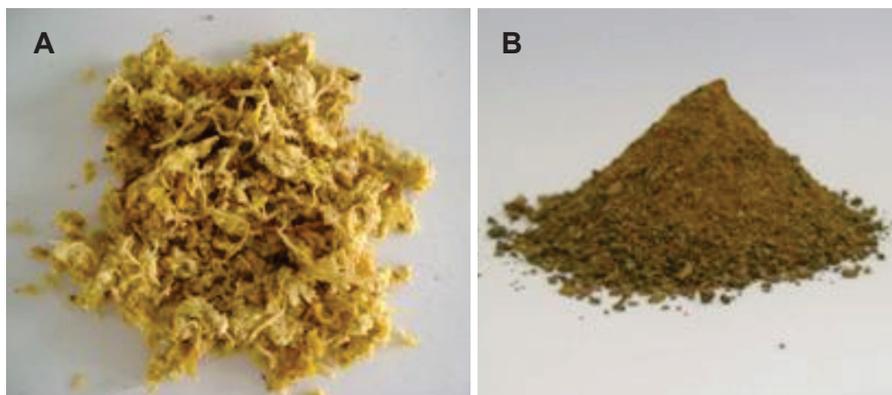


Figura 5. (A) Bagaço in natura, (B) bagaço seco e triturado.

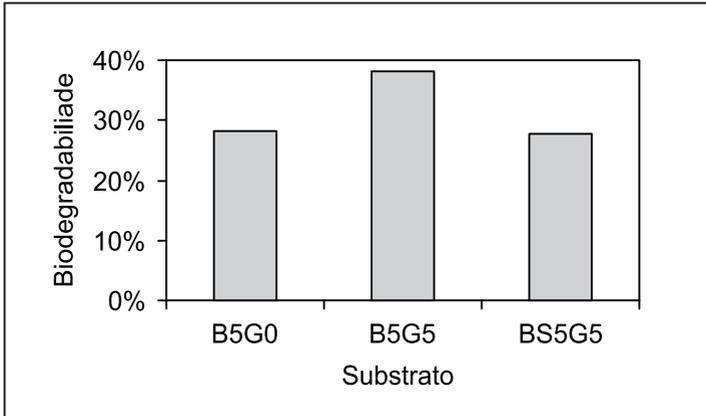


Figura 6. Efeito da secagem e trituração na biodegradabilidade do bagaço do caju.

B5G0: reator com 5gDQO/L de bagaço in natura.

B5G5: reator com 5gDQO/L de glicose e 5gDQO/L de bagaço.

BS5G5: reator com 5gDQO/L de glicose e 5gDQO/L de bagaço seco e triturado.

Pré-tratamento enzimático

Antes de ser realizado o pré-tratamento enzimático, foi necessário estabelecer as condições em que o experimento seria realizado: que enzima utilizar, qual sua concentração e qual o tempo de hidrólise.

Os ensaios de seleção da enzima mais indicada para o pré-tratamento foram realizados sob condições idênticas para todas elas. Vale ressaltar que cada uma das enzimas possui uma temperatura e um pH ótimos que maximizam sua ação, o que não foi levado em consideração já que as condições a que foram submetidas deveriam ser mais próximas quanto possível às da operação do reator anaeróbio, para evitar o acréscimo de etapas adicionais ao processo.

Pode-se observar pela Figura 7 que, a 35 °C e 8.000 ppm, o extrato enzimático que resultou na maior concentração final de açúcares redutores totais foi o complexo enzimático (mistura de arabinase, β -glucanase, celulase, hemicelulase, pectinase e xilanase), aumentando a concentração em pouco mais de dez vezes em relação ao bagaço in natura.

O passo seguinte foi determinar a concentração de complexo enzimático que maximiza a liberação de grupos redutores. Esses testes foram realizados com tempo de reação de 2 h. A partir dos resultados obtidos (Figura 8), decidiu-se utilizar a concentração de complexo enzimático de 2.000 ppm, visto que, a partir desse valor, há um crescimento mais suave da linha de tendência com o aumento da concentração do extrato.

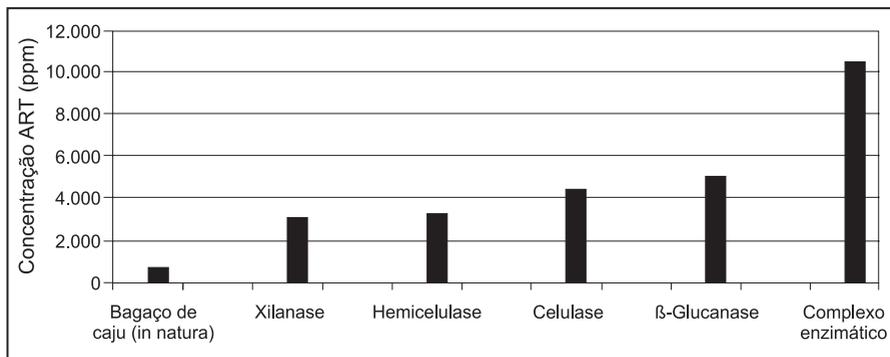


Figura 7. Concentração de GRT em função do tipo de enzima.

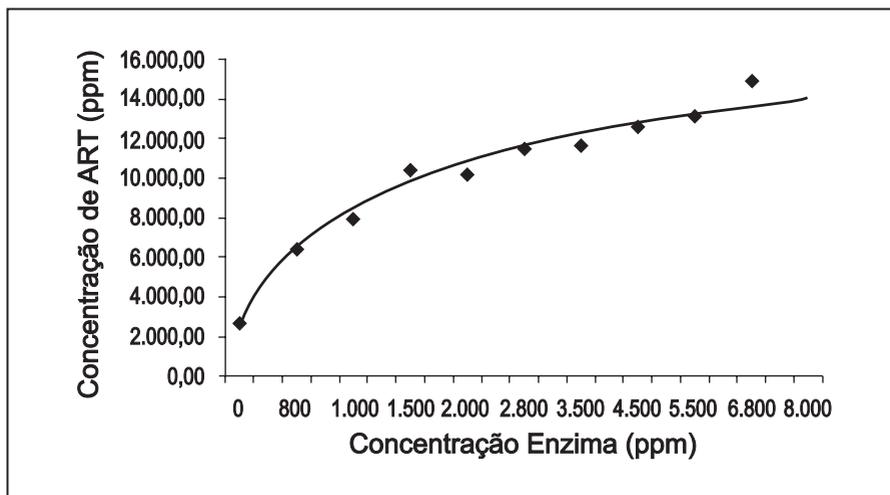


Figura 8. Concentração de GRT em função da concentração do complexo enzimático.

Determinada a melhor enzima e sua concentração adequada, novos testes foram realizados, dessa vez para determinar o tempo de reação (Figura 9). A partir dos resultados obtidos, determinou-se que o tempo de reação para realizar o pré-tratamento seria de 120 minutos (2 horas).

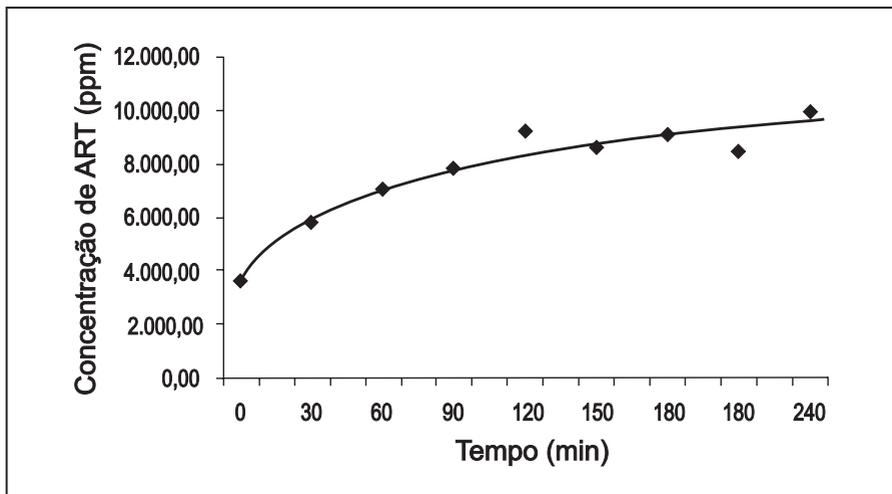


Figura 9. Concentração de GRT em função do tempo de hidrólise.

A partir dos testes anteriores, as condições para a execução do pré-tratamento foram estabelecidas, e iniciaram-se os testes de biodegradabilidade anaeróbia com o bagaço de caju, utilizando, complexo enzimático (NS 50012 da Novozymes), com concentração de 2.000 ppm e tempo de hidrólise de duas horas.

A Figura 10 ilustra os resultados obtidos com a biodegradabilidade do bagaço de caju (com e sem cossubstrato) após o pré-tratamento enzimático. Observou-se que, apesar de o complexo enzimático proporcionar um aumento da concentração de açúcares redutores na fase líquida do reator, isso não implicou um aumento da biodegradabilidade. De fato, houve um aumento na velocidade de hidrólise nos primeiros dias de teste, verificada por um ligeiro aumento na AME, mas ao longo de 30 dias a biodegradabilidade do bagaço com enzimas permaneceu praticamente igual.

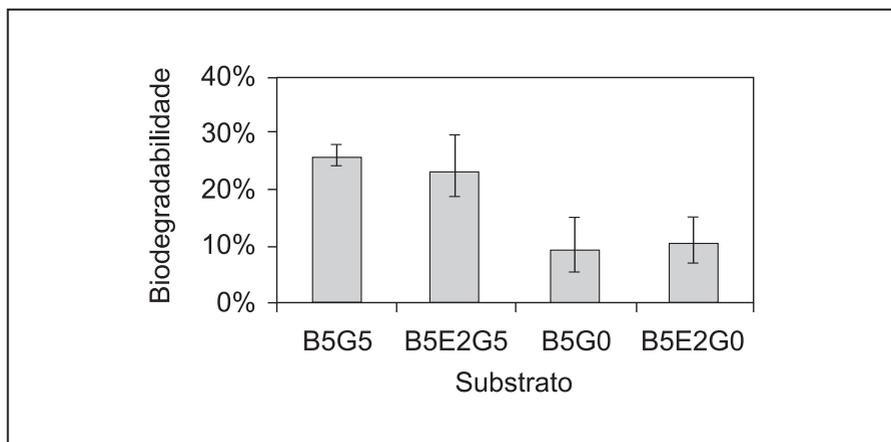


Figura 10. Efeito da hidrólise enzimática na biodegradabilidade do bagaço do caju.

B5G5 é o reator com 5 gDQO/L de glicose e 5 gDQO/L de bagaço.

B5E2G5 é o reator com 5 gDQO/L de glicose, 5 gDQO/L de bagaço e 2000 ppm do complexo enzimático.

B5G0 é o reator com 5 gDQO/L de bagaço in natura.

B5E2G0 é o reator com 5 gDQO/L de bagaço e 2.000 ppm do complexo enzimático.

Pré-tratamento por silagem

Silagem é um método normalmente utilizado para conservação de forragem para alimentação de animais. Nesse processo, a matéria orgânica passa por um processo de anaerobiose, em que ocorre a produção de ácido lático que conserva o alimento para períodos de entressafra (MIRANDA, 2006).

A princípio, esperava-se que o ácido lático, produzido ao longo de um período longo (até 10 meses), causasse um efeito semelhante a um pré-tratamento com ácido diluído (NEUREITER et al., 2004). Com isso, poder-se-ia armazenar o bagaço durante o período de entressafra para alimentação dos reatores anaeróbios, além de melhorar a biodegradabilidade do mesmo, por meio da hidrólise ácida (LEHTOMÄKI et al., 2008).

No entanto, após 10 meses de ensilagem, observou-se que houve apenas um pequeno aumento na DQO do hidrolisado (ver Figura 11), o que não é suficiente para aumentar a produção de metano. Esperava-se uma

diminuição acentuada na concentração de sólidos voláteis do bagaço e um aumento na concentração de sólidos voláteis no hidrolisado – o que não ocorreu (Figura 12).

Mesmo com a adição de um inóculo, composto por líquido ruminoso e um concentrado de lactobacilos, a silagem parece não ser adequada para pré-tratar o bagaço com o objetivo de produzir metano.

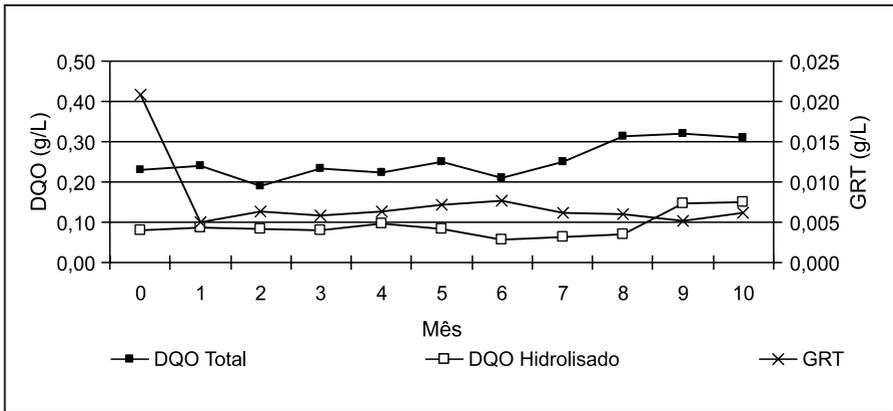


Figura 11. Efeito da silagem nas concentrações de DQO e GRT.

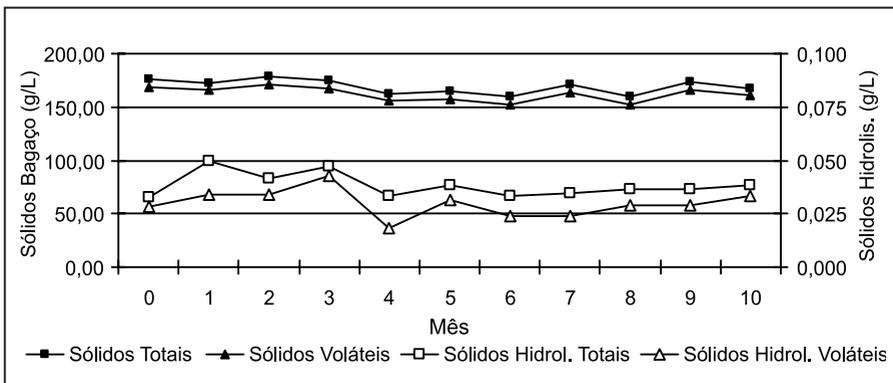


Figura 12. Efeito da silagem nas concentrações de sólidos no bagaço e no hidrolisado.

Pré-tratamento ácido e pré-tratamento térmico

Os pré-tratamentos ácido e térmico realizados isoladamente não apresentaram bons resultados quanto ao aumento da concentração de grupos redutores no bagaço de caju. Provavelmente, a faixa de temperatura e concentração de ácidos utilizada não foi suficiente para hidrolisar o material lignocelulósico. Devido à baixa produção de açúcares redutores totais, não foram executados outros testes (biodegradabilidade, toxicidade etc.) com esses tratamentos. As Figuras 13 e 14 ilustram os resultados obtidos.

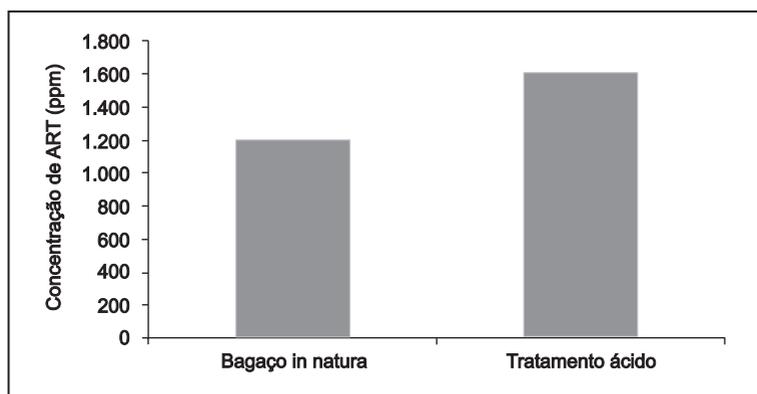


Figura 13. Efeito do pré-tratamento ácido na concentração de GRT.

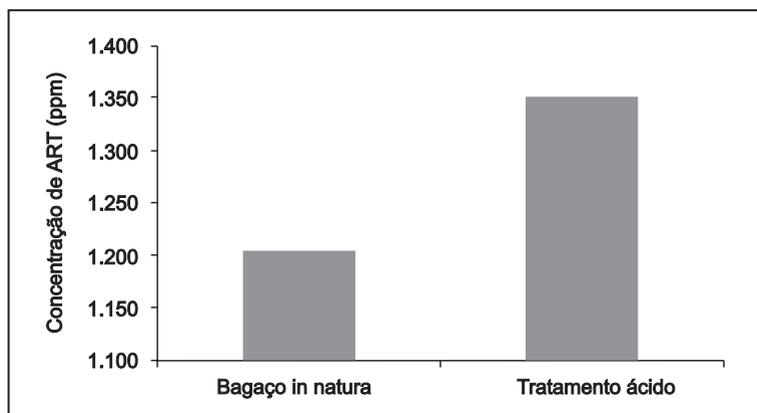


Figura 14. Efeito do pré-tratamento térmico na concentração de GRT.

Pré-tratamento termoquímico

O pré-tratamento ácido aplicado juntamente com o pré-tratamento térmico proporcionou um efeito sinérgico dos pré-tratamentos, aumentando a concentração de açúcares fermentescíveis, como se observa na Figura 15.

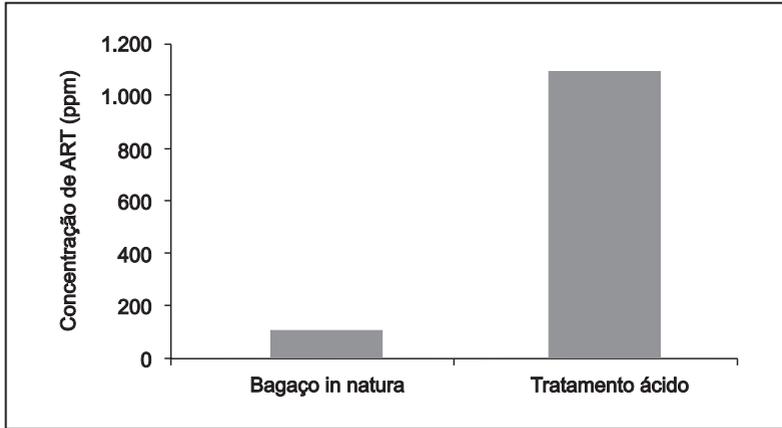


Figura 15. Efeito do pré-tratamento termoácido na concentração de GRT.

Foram então realizados experimentos para determinar as condições de temperatura, tempo de reação e concentração de ácido que maximizavam a concentração de GRT. Foram estudados os intervalos de [0,17; 1,20] para a concentração de ácido (mol/L), [100; 120] para a temperatura (°C) e [0; 56] para o tempo de autoclave (minutos).

Os resultados do planejamento experimental são mostrados na Tabela 3. A partir deles, por meio do software Statistica®, determinou-se a Equação 7, que representa a superfície resposta de GRT em função da temperatura (T), tempo de reação (t) e concentração de ácido sulfúrico ([Ácido]). As superfícies respostas geradas são mostradas na Figura 16.

$$[\text{GRT}] = 12387,52 + 1190,0.t - 366,98.t^2 + 902,61.T + 0,0.T^2 + 1171,0.[\text{Ácido}] - 525,33.[\text{Ácido}]^2 - 819,75.t.[\text{Ácido}] - 1659,38.T.[\text{Ácido}] + 0,0.T.t \quad (\text{Eq. 7})$$

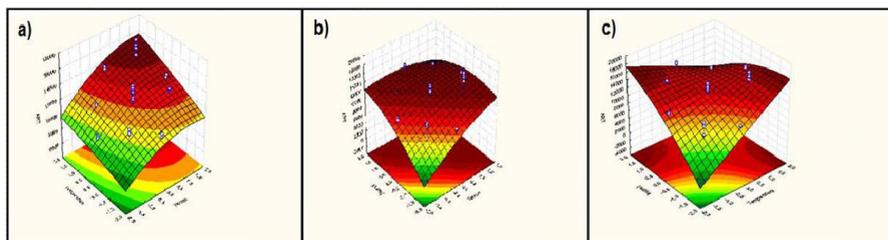


Figura 16. Superfícies resposta geradas pelo Statistica®. a) Tempo X Temperatura; b) [Ácido] X Tempo; c) [Ácido] X Tempo.

Tabela 3. Resultados do planejamento experimental rotacional.

Teste	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Concentração de ácido (M)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Concentração de ácido (M)	Concentração de açúcares (ppm)
1	-1	-1	-1	15	104	0,17	6612
2	1	-1	-1	45	104	0,17	9275
3	-1	1	-1	15	116	0,17	9912
4	1	1	-1	45	116	0,17	16462
5	-1	-1	1	15	104	0,63	11375
6	1	-1	1	45	104	0,63	14075
7	-1	1	1	15	116	0,63	11350
8	1	1	1	45	116	0,63	11312
9	0	0	0	30	110	0,40	13612
10	0	0	0	30	110	0,40	12537
11	0	0	0	30	110	0,40	11012
12	-α	0	0	4	110	0,40	10100
13	α	0	0	56	110	0,40	12862
14	0	-α	0	30	100	0,40	11000
15	0	α	0	30	120	0,40	13850
16	0	0	-α	30	110	0,00	7962
17	0	0	α	30	110	0,80	14050
18 ⁽¹⁾	-	-	-	36	120	0,66	10950

⁽¹⁾ Ponto testado para verificar o ponto ótimo encontrado. α - Corresponde a 1,732.

Observa-se, na Equação 7, que a concentração final de grupos redutores não tem efeito quadrático com a temperatura. Isso significa que, quanto maior a temperatura, maior será a concentração final de GRT, para o intervalo estudado.

Daí, tomou-se o valor codificado 0 para a temperatura e derivou-se a equação em relação a “t” e [Ácido], conforme Equações 8 e 9.

$$d[\text{GRT}]/dt = 1190,0 - 733,96.t - 819,75.[\text{Ácido}] \quad (\text{Eq. 8})$$

$$d[\text{GRT}]/d[\text{Ácido}] = 1171,0 - 1050,66.[\text{Ácido}] - 819,75.t \quad (\text{Eq. 9})$$

A máxima concentração final de grupos redutores será obtida quando o pré-tratamento termoácido for procedido a 120 °C, com ácido sulfúrico a 0,66 mol/L e com tempo de reação igual a 36 minutos.

Com isso, foi possível montar um sistema de solução analítica para quando as primeiras derivadas parciais forem iguais a 0, representando o ponto de inflexão (máximo) das superfícies. Nesse caso, os valores codificados de [Ácido] e tempo que maximizam a liberação de GRT são 1,11 e 0,38, respectivamente, que correspondem a 0,66 mol/L e 36 minutos.

A Figura 17 ilustra os resultados dos ensaios utilizando-se diferentes relações alimento/microrganismos.

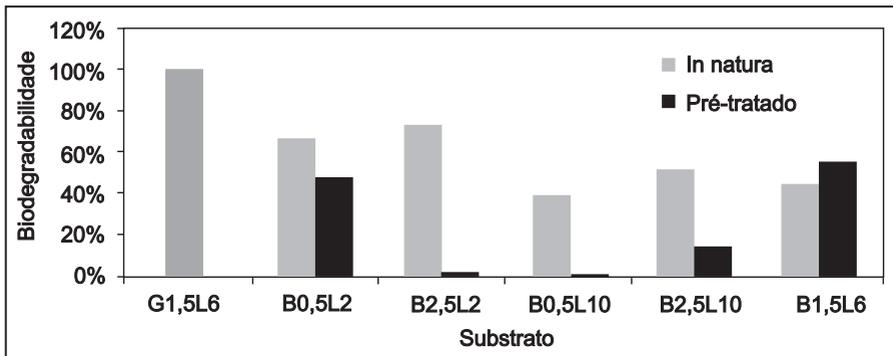


Figura 17. Biodegradabilidade do bagaço de caju em diferentes relações alimento/microrganismo.

G1,5L6: 1,5 gDQO/L de glicose e 6 mL de lodo (1,27 gDQO/gSV).

B0,5L2: 0,5 gDQO/L de bagaço de caju e 2 mL de lodo (1,27 gDQO/gSV).

B2,5L2: 2,5 gDQO/L de bagaço de caju e 2 mL de lodo (6,36 gDQO/gSV).

B0,5L10: 0,5 gDQO/L de bagaço de caju e 10 mL de lodo (0,25 gDQO/gSV).

B2,5L10: 2,5 gDQO/L de bagaço de caju e 10 mL de lodo (1,27 gDQO/gSV).

B1,5L6: 1,5 gDQO/L de bagaço de caju e 6mL de lodo (1,27 gDQO/gSV).

Como esperado, a diluição do lodo anaeróbico dentro do volume do reator ocasionou a degradação de quase 100% da glicose. Com isso, foi possível obter biodegradabilidade 74% com bagaço in natura e 55% com bagaço pré-tratado (termoácido), utilizando-se relações alimento/microrganismos de, respectivamente, 6,36 gDQO/gSV (B2,5L2) e 1,27 gDQO/gSV (B1,5L6).

Potencial de produção de metano

O potencial de produção de metano é uma estimativa de quanto metano é possível obter de uma determinada quantidade de substrato. A Figura 18 mostra os PPMs para o bagaço de caju in natura e após o pré-tratamento termoquímico. O pré-tratamento termoquímico não aumentou o potencial de produção de metano. É provável que a presença de ácido sulfúrico no bagaço tenha promovido uma competição entre as archaeas metanogênicas e as bactérias redutoras de sulfato, havendo consumo da matéria orgânica para produção de H_2S em detrimento da produção de metano.

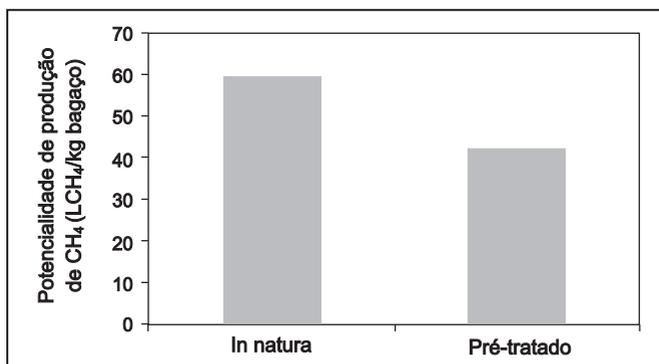


Figura 18. Potencial de produção de metano do bagaço de caju in natura e pré-tratado (termoquímico).

Reator anaeróbico em escala de laboratório Primeiro estágio da operação

Os resultados mostraram que o sistema não foi bem sucedido quando foi operado apenas com bagaço de caju (sem nutrientes), e sem reposição de água. Inicialmente, constatou-se uma produção de biogás muito abaixo

do esperado, com uma diminuição gradativa até a completa parada na produção após quatro meses de operação. A quantidade de biogás esperada era de 7,4 Lbiogás/d, baseando-se em resultados obtidos de outros materiais lignocelulósicos, equivalente a 0,074 Lbiogás/g de bagaço. No entanto, somente se obtiveram aproximadamente 3 Lbiogás/d, equivalentes a 0,03 Lbiogás/g de bagaço. Com os resultados de Atividade Metanogênica Específica (AME), que determina a taxa máxima que um lodo tem de produzir de metano, verificou-se que o lodo foi diminuindo sua capacidade de produção de biogás de 0,32 kgDQO/(kgSV.dia) até 0,10 kgDQO/(kgSV.dia) (Figura 19). Possivelmente não houve adaptação correta dos microrganismos celulolíticos, diminuindo a hidrólise desse material e a disponibilidade de substrato para os próximos microrganismos acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos. O acúmulo de material não biodegradado no reator substituiu a biomassa ativa.

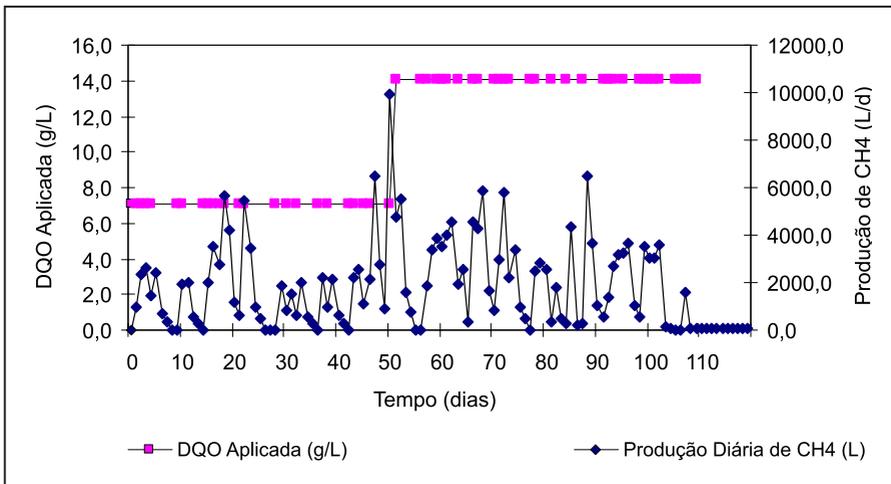


Figura 19. Monitoramento da produção de biogás gerado no reator anaeróbio CSTR, alimentado com bagaço do caju (Primeiro estágio da operação).

Barcelos (2009) estudou os efeitos de diferentes inóculos para o tratamento da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos (Forsu). Dentre os inóculos avaliados, estavam o esterco e o rúmen bovino. O autor concluiu que essas biomassas não obtiveram sucesso quanto à

degradação de sólidos voláteis, tendo desempenho inferior ao obtido pelo reator branco (58% de remoção de SV), atingindo 25% de remoção com esterco e 41% com o rúmen. Ainda segundo o autor, a quantidade de inóculo utilizada não foi suficiente para acelerar a digestão e provavelmente os microrganismos dos inóculos não se adaptaram a Forsu.

Segundo estágio da operação

Após esses resultados, decidiu-se mudar a estratégia de operação do reator. As seguintes mudanças foram realizadas:

Reinoculação do reator: além do líquido ruminal, utilizou-se lodo anaeróbio proveniente de um reator UASB em escala real tratando os efluentes de uma cervejaria, para degradação dos ácidos graxos voláteis que acompanham o rúmen.

Elaboração de novo modelo de cálculo dos balanços de massa (matéria orgânica e água), uma vez que foi detectado que o conteúdo do reator encontrava-se cada vez mais seco e a produção de metano diminuiu.

Adição de solução de micro e macronutrientes, para melhorar o metabolismo dos microrganismos.

O resultado dessa operação está mostrado na Figura 20. A linha cor-de-rosa representa a DQO aplicada ao reator (g/L), onde se nota que foi aumentada em 30% após alguns dias de operação para verificar o comportamento do reator. A linha azul ilustra a produção diária de metano em (L), onde se observa uma tendência de queda após aproximadamente 15 dias de operação.

A nova operação também não foi bem sucedida. O lodo anaeróbio perdeu gradativamente a atividade metanogênica, passando de 0,45 kgDQO/(kgSV.d) para 0,07 kgDQO/(kgSV.d). Embora o bagaço de caju não seja tóxico para o consórcio metanogênico, ele parece ser de degradação muito lenta. Isso faz que ocorra substituição da biomassa ativa por material inerte, o que diminui a concentração de microrganismos e a capacidade de conversão da matéria orgânica em metano.

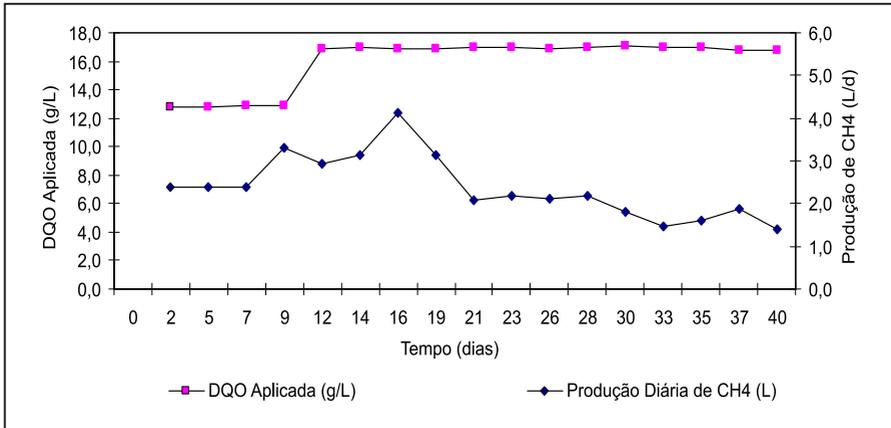


Figura 20. Produção de biogás após mudança na estratégia de operação.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos durante o estudo de produção de biogás a partir de bagaço de caju, e tomando como diretrizes os objetivos fixados no início deste trabalho, pode-se inferir que:

- O bagaço de caju in natura não oferece efeito tóxico ao consórcio microbiológico de digestão anaeróbia.
- Das enzimas avaliadas para o pré-tratamento, destacou-se o complexo enzimático NS 50012 da Novozymes (arabinase, β -glucanase, celulase, hemicelulase, pectinase e xilanase). Encontraram-se as condições ótimas para a hidrólise, sendo a concentração de 2.000 ppm e tempo de hidrólise de 2 horas. Ainda assim, o pré-tratamento enzimático não promoveu resultados significativos com a biodegradabilidade, portanto, não justificando sua utilização no processo.
- O pré-tratamento físico diminui a biodegradabilidade do bagaço de caju, provavelmente devido ao colapso da celulose durante a etapa de secagem e conseqüente diminuição da produção de metano.
- O pré-tratamento por silagem causa um pequeno aumento na concentração de material hidrolisado (verificado em termos de DQO),

mas a quantidade não é suficiente para viabilizar o seu uso como pré-tratamento em um sistema de produção de metano.

- Os pré-tratamentos ácido e térmico separadamente não influenciaram a concentração de açúcares redutores no bagaço; por esse motivo, não foram realizados ensaios de biodegradabilidade com os mesmos isoladamente.
- O tratamento termoquímico proporcionou aumento considerável da concentração de açúcares fermentescíveis, porém, o mesmo não foi observado com relação à biodegradabilidade. As condições ideais encontradas para esse pré-tratamento foram 120 °C, 0,66 mol/L de ácido sulfúrico e durante 36 minutos em autoclave.
- Foi encontrado que o bagaço de caju in natura apresentou biodegradabilidade de 74%, e o bagaço após tratamento termoquímico, cerca de 55%.
- O potencial de produção de metano encontrado, nas condições iniciais dos testes de AME, foi de aproximadamente 60 LCH₄/kg de bagaço. Como a produção industrial de bagaço de caju pela indústria Sucos do Brasil S.A. chega a 50 t/dia, pode-se produzir diariamente 3.000 m³ de metano, suficientes para gerar 27.000 KWh.
- O sistema em escala de laboratório utilizado para produção de biogás a partir do bagaço do caju não se mostrou adequado, seja pelos seus aspectos hidráulicos, seja pela incapacidade dos microrganismos inoculados em hidrolisar esse material lignocelulósico. A quantidade de biogás esperada era de 7,4 Lbiogás/d, equivalente a 0,074 Lbiogás/g de bagaço, e somente foram obtidos aproximadamente 3 Lbiogás/d, equivalentes a 0,03 Lbiogás/g de bagaço. A mudança na estratégia de operação também não foi bem sucedida, indicando que o bagaço do caju não é um bom substrato para produção de metano.

Referências

APHA-AWWA-WPCF. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 19. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association: American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 2005.

AZEREDO, H. M. C.; ABREU, F. A. P.; SOUSA, L. L.; BRITO, E. S. Avaliação do impacto de pré-tratamentos sobre a extração de carotenóides por prensagem seqüencial de bagaço de caju. **Boletim CEPPA**, v. 24, n. 2, p. 397-404, jul./dez. 2006.

BARCELOS, B. R. **Avaliação de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos**. 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Universidade de Brasília, Brasília.

CHYNOWETH, D. P.; OWENS, J. M.; LEGRAND, R. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. **Renewable Energy**, v. 22, p. 1-8, 2001.

DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M. Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: A global perspective. **Energy Conversion and Management**. v. 47, p. 2371-2381, 2006.

GUNASEELAN, V. N. Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review. **Biomass and Bioenergy**, v 13, n. 1-2, p. 83-114, 1997.

GUNNARSON, S.; MALMBERG, A.; MATHISEN, B.; THEANDER, O.; THYSELIUS, L.; WUENSCH, U. Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) for biogas production. **Biomass**, v. 7, n. 2, p. 85-97, 1985.

HANSEN, T. L.; SCHMIDT J. E.; ANGELIDAKI I.; MARCA E.; JANSEN J. C.; MOSBAEK H.;

CHRISTENSEN T. H. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. **Waste Management**, v. 4, n. 4, p. 393-400, 2004.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. Review paper, **Bioresource Technology**, n. 100, p. 10-18, 2009.

KINH, L. V., DO, V. V., PHUONG, D. D. Chemical composition of cashew apple and cashew apple waste ensiled with poultry litter. **Livestock Research for Rural Development**, v. 9, n. 1, p. 1-7, 2007.

KNOL, W.; VAN DER MOST, M. M.; DE WAART, J. Biogas production by anaerobic digestion of fruit and vegetable waste: a preliminary study. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 29, n. 9, p. 822-830, 2006.

LANE, A. G. Laboratory scale anaerobic digestion of fruit and vegetable solid waste. **Biomass**, v. 5, n. 4, p. 245-259. 1984.

LEITÃO, R. C. **Robustness of UASB reactors treating sewage under tropical conditions**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais). Wageningen University, Wageningen, 2004.

LEITÃO, R. C.; ARAÚJO, A. M.; FREITAS NETO, M. A.; ROSA, M. F.; SANTAELLA, S. T. Anaerobic treatment of côconut husk liquor for biogas production. **Water Science & Technology**. WST 59.9. p. 1841-1846, 2009.

LEHTOMÄKI, A.; HUTTUNEN, S.; LEHTINEN, T. M.; RINTALA, J. A. Anaerobic digestion of grass silage in batch leach bed processes for methane production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3267–3278, 2008.

LIMA, J. R. Caracterização físico-química e sensorial de hambúrguer vegetal elaborado à base de caju. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 1, p. 191-195, 2008.

MATIAS, M. F. O.; OLIVEIRA, E. L.; GERTRUDES, E. E MAGALHÃES, M. M. A. Use of fibres obtained from the cashew (*Anacardium occidentale*, L.) and guava (*Psidium guayava*) fruits for enrichment of food products. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, p. 143-150, 2005.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicilic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426-428, 1959.

MIRANDA, D. C. L. **Perdas da matéria seca em silagem de cana-de-açúcar tratada com aditivos químicos e microbiológicos**. 2006. 74 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

NEUREITER, M.; DANNER, H.; FRÜUHAUF, S.; KROMUS, S.; THOMASSER, C.; BRAUN, R.; NARODOSLAWSKY, M. Dilute acid hydrolysis of presscakes from silage and grass to recover hemicellulose-derived sugars. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 21-29, 2004.

OLIVEIRA, J. S., ZANINE, A. M., SANTOS, E. M. Diversidade microbiana no ecossistema ruminal. **Revista Eletrônica de Veterinária**, v. 8, n. 6, p. 1-12, 2007.

PEREIRA, C. P. P. **Anaerobic digestion in sustainable biomass chains**. 2009. 262 f. Tese (Doutorado em Ciência Ambiental). Wageningen University, Wageningen.

REFORMA da casa. **Globo Rural**, Agropecuária, Negócios e Vida no Campo. n. 33, p. 58-63, 2005.

SANTOS, R. P.; SANTIAGO, A. A. X.; GADELHA, C. A. A.; CAJAZEIRAS, J. B.; CAVADA, B. S.; MARTINS, J. L.; OLIVEIRA, T. M.; BEZERRA, G. A. FREIRE, V. N. Production and characterization of the cashew (*Anacardium occidentale* L.) peduncle bagasse ashes. **Journal of Food Engineering**, n. 79, p. 1432-1437, 2007.

STAMFORD, T. L. M.; VIEIRA, R.; GUERRA, N. B.; MEDEIROS, R. B.; CAVALCANTE, M. L. Protein enrichment of cashew wastes for animal feeds. **Food and Nutrition Bulletin**. v. 10, n. 1, p. 61-64, 1988.

TOCCHINI, R. P. Aproveitamento da polpa de caju para produção de ração animal. **Boletim SBCTA**, v. 19, n. 1, p. 17-22, 1985.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 226 p.

VERSTRAETE, W.; DE BEER, DF.; PENA, M.; LETTINGA, G. E LENS, P. Anaerobic bioprocessing of organic wastes. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 12, n. 3, p. 21-38, 1996.

VISWANATH, P.; DEVI, S. S.; NAND, K. Anaerobic Digestion of Fruit and Vegetable Processing Wastes for Biogas Production. **Bioresource Technology**, v. 40, n. 1, p. 43-48, 1992.

ZUBR, J. Biomass for energy from field crops. **International Journal of Solar Energy**, v. 6, n. 1, p. 33-50, 1988.



Agroindústria Tropical

Ministério da
**Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**

