

ANÁLISE DO POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES ANAERÓBIOS SUBMETIDOS AO TRATAMENTO DA VINHAÇA: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE DQO E DO PH

G. S. BOCHI¹, M. C. LORENCETTI¹, M. D. OLIVEIRA¹ e R. B. MOURA¹

¹ Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Ciência e Tecnologia

RESUMO – Este trabalho tem como objetivo otimizar o processo de geração de metano por meio da digestão anaeróbia da vinhaça, a partir da variação do pH e da concentração de DQO da vinhaça. O planejamento experimental (DCCR), permitiu a combinação das variáveis em faixas de concentração de DQO que variaram de 2,49 g/L a 17,71 g/L e de pH entre 4,22 e 9,78. Onze experimentos combinaram as variáveis e foram executados a fim de serem coletados periodicamente os volumes de metano produzido e tempo decorrido, sendo cada experimento executado ao longo de uma semana. Os dados de produção de metano foram ajustados ao Modelo de Gompertz modificado, obtendo-se, valores de concentração de DQO e pH para cada parâmetro: produção máxima de metano (P), taxa máxima de produção de metano (R_m) e fase lag (λ) para cada experimento. Como resultado, determinou-se que a otimização do processo de biodigestão anaeróbia se dá em concentração de DQO intermediária, em torno de 10 g/L e em pH neutro, por ser a combinação das variáveis responsáveis por maior produção máxima de metano (P) e maior taxa máxima de produção (R_m).

1. INTRODUÇÃO

A vinhaça é um subproduto do tratamento da cana-de-açúcar que, ao ser descartada, pode causar mau odor e poluição de águas e solos. Devido à grande dimensão da indústria de cana-de-açúcar no Brasil e à elevada quantidade de vinhaça gerada no processo, entende-se ser relevante o estudo de sua reutilização, provocando benefícios à própria indústria como a geração de energia (Rebelato *et al.*, 2013).

Deste modo, a biodigestão anaeróbia da vinhaça, que possibilita a produção de biogás, pode ser um meio alternativo de utilização desse subproduto contribuindo para a sustentabilidade e ampliando a utilização de fontes renováveis para a geração de energia. O biogás produzido nos biodigestores pode ser utilizado como fonte de energia primária para fornecer energia mecânica em turbinas e motores, os quais acoplados a geradores elétricos são capazes de produzir energia elétrica (Silveira, 2015).

A digestão anaeróbia, é o processo pelo qual a matéria orgânica é degradada na ausência de gás oxigênio e dela são gerados gás metano, gás carbônico e sulfeto de hidrogênio, além de pequenas quantidades de nitrogênio e hidrogênio (Pinto, 1999).



Tendo-se conhecimento do procedimento de digestão anaeróbia, sabe-se da existência de variáveis que podem influenciar na quantidade de gás produzido. Nesse contexto, há o surgimento da necessidade de compreender a influência dessas variáveis no procedimento aplicado a vinhaça. O estudo realizado neste trabalho tem como objetivo, identificar a interferência da variação de concentração de matéria orgânica (DQO) e pH da vinhaça a fim de encontrar uma combinação desses dois fatores que apresente melhores resultados referentes à produção de metano.

2. METODOLOGIA

2.1 Planejamento Experimental

O planejamento experimental utilizado neste trabalho foi o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Este método caracteriza-se por definir casos experimentais que representam bem todo o conjunto de combinações experimentais possíveis. Nele, houve a delimitação de pontos de uma faixa de concentrações (variável x_1) e outra faixa de pHs (variável x_2) que foram testadas. A combinação de variáveis do planejamento experimental está demonstrada na Tabela 1 (seção Resultados).

2.2 Procedimento Experimental

Para cada caso experimental testado, foram utilizados 500mL de efluente com concentração de DQO e pH definidos (Tabela 2) e 50mL de lodo anaeróbio. A concentração foi modificada por meio de diluição e o ajuste de pH foi realizado com a adição de ácido sulfúrico (redução) ou hidróxido de sódio (aumento).

Esse preparado foi depositado em um frasco de 1L (biodigestor), cujo *headspace* foi conectado por meio de uma mangueira de borracha a um frasco Duran® preenchido com uma solução de hidróxido de sódio com concentração de 15g/L. Esta solução de NaOH foi utilizada para precipitar o gás carbônico presente no biogás, e então a pressão de gás metano foi responsável por deslocar o líquido do frasco intermediário até uma proveta de 500mL, que foi conectada a esse frasco por meio de uma mangueira. Todos os frascos e mangueiras foram devidamente vedados a fim de se evitar vazamento de gás e o aparato foi exposto à uma temperatura constante de 30°C.

A partir do início da reação, medidas periódicas de tempo e volume de líquido presente na proveta graduada foram tomadas, a fim de obter-se pontos que demonstrassem o perfil da produção de metano durante aproximadamente uma semana.

2.3 Modelo de Gompertz Modificado e Regressão Múltipla

Os dados coletados para cada experimento foram representados em uma curva de produção de metano em função do tempo. Essa curva foi ajustada ao modelo de Gompertz modificado (Khanal et al., 2003). Com o auxílio do Solver presente no software Microsoft Excel® identificou-se os parâmetros fase lag (λ), taxa máxima de produção (Rm) e produção máxima de metano (P). A equação de Gompertz modificado está apresentada a seguir.

$$H = P \exp \left\{ -\exp \left[\frac{Rm \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

Com os parâmetros definidos para cada ensaio, realizou-se uma regressão múltipla dos dados a fim de entender-se a influência da combinação das variáveis x_1 (concentração de DQO) e x_2 (pH). Foi considerado no ajuste um modelo de segunda ordem, com interação entre os fatores (Equação 2).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (2)$$

Para cada valor β_i calculado pelo método, foi definido um p-valor. Se o p-valor é bem pequeno, menor que o nível de significância 0,05, conclui-se que o valor β_i tem significância estatística. Caso contrário, o termo que acompanha o coeficiente β_i pode ser eliminado.

Finalmente, com a função definida para cada parâmetro, foi possível plotar gráficos de superfície de resposta para avaliar o comportamento da produção de metano em função da variação da concentração de DQO e do pH.

3. RESULTADOS

Todos os experimentos foram executados e, após o ajuste desses dados ao modelo de Gompertz modificado, encontrou-se os parâmetros fase lag (λ), produção máxima de metano (P) e taxa máxima de produção (Rm). A Tabela 1 apresenta todos coeficientes obtidos em cada ensaio realizado.

Tabela 1 – Produção máxima (P), fase lag (λ) e taxa máxima de produção (Rm) obtidos

Número do experimento	x_1 (Concentração em g/L)		x_2 (pH)		P (mL)	λ (h)	Rm ($\frac{mL}{h}$)
1	(-1)	4,70	(-1)	5,0	391,45	0,00	6,39
2	(-1)	4,70	(+1)	9,0	440,77	0,62	4,98
3	(+1)	15,50	(-1)	5,0	10,00	1,99	21,22
4	(+1)	15,50	(+1)	9,0	1201,00	18,59	4,29
5	(0)	10,10	(0)	7,0	1259,05	0,70	11,79
6	(0)	10,10	(0)	7,0	902,44	2,94	10,15
7	(0)	10,10	(0)	7,0	929,78	2,10	10,55
8	(-1,41)	2,49	(0)	7,0	323,09	0,00	6,15
9	(+1,41)	17,71	(0)	7,0	628,30	9,02	4,01
10	(0)	10,10	(-1,41)	4,2	10,00	1,12	5,70
11	(0)	10,10	(+1,41)	9,8	314,03	10,15	4,25

3.1 Produção Máxima de Metano (P)

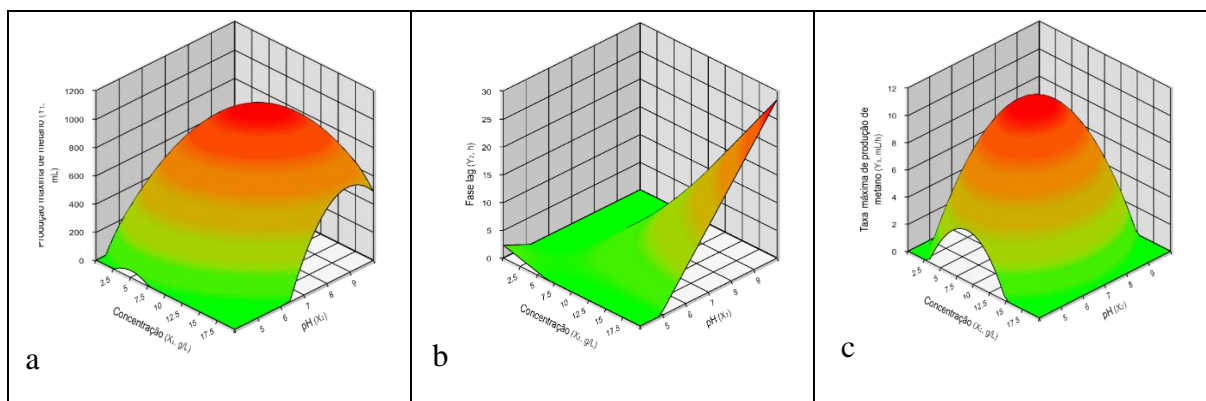
Por meio da regressão múltipla, foram obtidos os coeficientes β_i e seus p-valores respectivos. Foram desconsiderados do modelo os coeficientes com p-valor superior a 0,05. A Equação 3 apresenta o modelo obtido.

$$y_1 = 1030,42 - 229,41 x_1^2 + 208,71 x_2 - 386,25 x_2^2 + 285,57 x_1 x_2 \quad (3)$$

A análise de variância (ANOVA) demonstrou que o modelo não apresenta falta de ajuste, já que o p-valor da falta de ajuste (0,4354) é maior que a significância estatística de 0,05. Além disso, o coeficiente de determinação, R^2 foi igual a 83,47%, demonstrando um bom ajuste dos dados.

A curva de superfície de resposta dessa função pode ser visualizada na Figura 1-a.

Figura 1 - Superfície de resposta da função da produção máxima de metano (P), fase lag (λ) e taxa máxima de produção de metano (R_m)



Pode-se determinar que as coordenadas que apresentam a maior produção máxima de metano são as concentrações de DQO em torno de $11 \frac{g}{L}$ e pH 7,5, valores intermediários da escala testada. Quanto ao pH, já se entendia por meio da teoria mostrada por Pinto (1999) que a biodigestão é otimizada quando o meio racional era submetido a pHs entre 6 e 8, atendendo às expectativas prévias. Já a concentração de DQO intermediária é mais eficiente, pois é capaz de fornecer quantidade suficiente de carbono sem que haja um aumento significativo na produção de ácidos orgânicos não sobrecarregando as atividades das arqueas metanogênicas (Chernicharo, 1997).

3.2 Fase Lag (λ)

Por meio da regressão linear múltipla, foram obtidos os seguintes coeficientes e seus p-valores aos respectivos termos da Equação 4.

$$y_2 = 4,29 + 4,09 x_1 + 3,75 x_2 + 4 x_1 x_2 \quad (4)$$

A ANOVA demonstrou a não existência de erros referentes à falta de ajuste no modelo, já que o p-valor da falta de ajuste (0,1703) é maior que a significância estatística de 0,05. Além disso, o coeficiente de determinação, R^2 foi igual a 89,53% evidenciando um bom ajuste dos dados. A curva de superfície de resposta dessa função pode ser visualizada na Figura 1-b.

Com a análise do Figura 1-b conclui-se que os experimentos que foram submetidos à valores menores de pH, independentemente da concentração de DQO, obtiveram menor fase lag (λ). Os pHs menores irão proporcionar uma melhor condição para produção inicial de metano devido à facilidade de adaptação das bactérias acidogênicas, responsáveis pelo início do processo de biodigestão, em meio ácido. Nesse cenário, a diminuição de pH, embora favoreça a atividade das acidogênicas, prejudica a atividade das arqueas metanogênicas, que possuem melhor rendimento em pHs neutros.

Os maiores valores de fase lag (λ) foram dados em pontos com altos pHs. Esse fato deve-se à dificuldade de adaptação das bactérias acidogênicas a meios básicos, evidenciando um relativo atraso do início da produção de metano em relação aos experimentos que foram submetidos a meios mais ácidos.

3.3 Taxa Máxima de Produção de Metano (R_m)

Por meio da regressão linear múltipla, foram obtidos os seguintes coeficientes e seus p-valores aos respectivos termos da Equação 5.

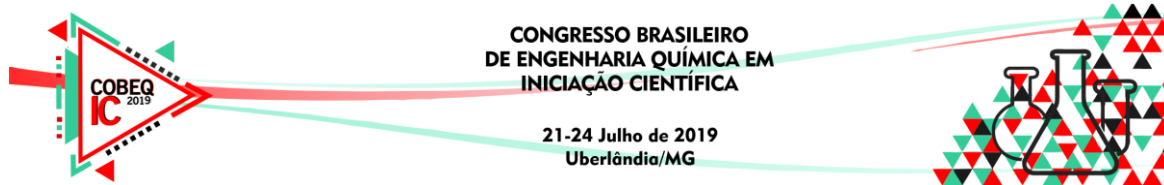
$$y_3 = 10,83 - 1,26 x_1 - 3,15 x_1^2 - 3,21 x_2^2 \quad (5)$$

A ANOVA demonstrou a não existência de falta de ajuste no modelo, já que o p-valor da falta de ajuste (0,1988) é maior que a significância estatística de 0,05. Além disso, o coeficiente de determinação, R^2 foi igual a 85,42 % evidenciando um bom ajuste dos dados. A curva de superfície de resposta dessa função pode ser visualizada na Figura 1-c.

Os valores de concentração de DQO e pH que promovem maior taxa máxima de produção de metano (R_m) foram aproximadamente intermediários na escala dos valores testados pelas combinações dos experimentos. O pH 7 permite uma boa atuação das arqueas metanogênicas (Dohányos e Zábranská, 2001). E a concentração de DQO intermediária também se mostrou mais eficiente, pois é capaz de fornecer boa quantidade de carbono, presente na matéria orgânica, para a produção de metano, e evita a produção acelerada de ácidos orgânicos no sistema, que pode prejudicar a etapa da metanogênese.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo possibilitou uma análise mais detalhada da influência da concentração de DQO e do pH na biodigestão da vinhaça da cana-de-açúcar. Identificou-se, em geral, que os experimentos de valores centrais (0)(0) da escala apresentada pelo DCCR foram os que apresentaram melhores resultados para a produção máxima (P) e a taxa máxima de produção (R_m), ou seja, soluções com pH em torno de 7 e concentração em torno de $10 \frac{g}{L}$ foram os que



promoveram maior produção máxima de metano (P), em torno de 1000 mL, maior taxa máxima de produção (R_m), em torno de 10 mL/h e fase lag (λ) próximo de 2h. Já para a fase lag (λ), observou-se um melhor resultado, em torno de 0h, em soluções que continham pHs menores, experimentos com pH 5 ou 4,2. Porém, em alguns desses experimentos a produção foi encerrada após produzir pouco volume de metano, cerca de 10 mL, havendo a possível morte das arqueas metanogênicas que estão mais adaptadas a pHs neutros.

Conclui-se então que para as condições adotadas, a biodigestão da vinhaça da cana-de-açúcar é otimizada quando submetida a condições intermediárias de diluição da matéria orgânica e pH, obtendo concentração em torno de 10 $\frac{g}{L}$ e pH em torno de 7, favorecendo a atuação controlada das bactérias acidogênicas e das arqueas metanogênicas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores Anaeróbios*. 5 ed. Belo Horizonte: UFMG, 1997.
- DOHÁNYOS, M.; ZÁBRANSKÁ, J. *Anaerobic digestion*, In: SPINOSA, L.; VESILIND, P. A. *Sludge into biosolids*. UK: IWA Publishing, 2001, p.223-241
- KHANAL, S et al. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. *International Journal Of Hydrogen Energy*, [s.l.], p.1123-1131. 2003. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.11.002>.
- PINTO, C. P. *Tecnologia da Digestão Anaeróbia da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável*. 1999. 162 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Energia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- REBELATO, M. G.; MADALENO, L L.; RODRIGUES, A. M. Ponderação do impacto ambiental dos resíduos e subprodutos da produção industrial sucroenergética. *Revista Gestão Industrial*. v. 9. n. 2. p.396-410. 2013. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
- SILVEIRA, E. Vinhaça para gerar energia. *Tecnologia - Engenharia Química*, São Carlos, p.68-68, dez. 2015.