**SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR CODIGESTÃO ANAERÓBIA**

Lorena Rodrigues Campos (*), Monique Anjos, Magali Christe Cammarota

* Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, lr.campos@hotmail.com

RESUMO

Um levantamento dos resíduos gerados em importantes agroindústrias do Estado do Rio de Janeiro apontou dois resíduos para avaliação de seu potencial energético: ramas de mandioca e cascas de café. A caracterização físico-química destes resíduos revelou elevados teores de sólidos voláteis (SV - 874-904 g/kg massa seca), carboidratos (229-365 g/kg) e proteínas (225-374 g/kg), e elevadas relações SV:N:P, indicando que ambos apresentam composição favorável à produção de biogás e que a codigestão anaeróbia com lodo de esgoto secundário (com baixa relação C/N) seria vantajosa. A rama de mandioca triturada apresentou uma maior porcentagem (59%) de partículas mais finas (< 0,84 mm), enquanto a casca de café apresentou maior percentual (62%) de partículas maiores (> 2 mm), indicando que misturas destes resíduos podem favorecer a relação superfície-volume e aumentar a eficiência da codigestão anaeróbia. Aos 21 dias de incubação a 30°C, a produção específica de biogás da rama de mandioca foi maior para o resíduo *in natura* em comparação às frações de menor e maior tamanho de partículas. O valor obtido, 219 mL biogás/g SV aplicados, indica uma boa produção de biogás sob temperaturas mesofílicas, que pode ser melhorada mediante ajustes de umidade, alcalinidade, razão C/N e diferentes proporções de resíduos.

PALAVRAS-CHAVE: Agroindústria, biogás, codigestão, digestão anaeróbia, resíduos.

ABSTRACT

A survey of residues generated in important agro-industries of the State of Rio de Janeiro pointed out two residues to evaluate their energy potential: cassava branches and coffee husks. The physicochemical characterization of these residues revealed high volatile solids (VS-874-904 g/kg dry mass), carbohydrates (229-365 g/kg) and proteins (225-374 g/kg) contents, and high VS: N: P ratio, indicating that both have favorable composition for biogas production and that anaerobic co-digestion with secondary sewage sludge (with a low C: N ratio) would be advantageous. The crushed cassava branches had a percentage of fine particles (< 0.84 mm) higher (59%), while coffee husks had higher percentage (62%) of larger particles (> 2 mm), indicating that mixtures of these residues may favor the surface-volume relationship and increase the efficiency of anaerobic co-digestion. At 21 days of incubation at 30 °C, the specific biogas production of cassava branches was higher for the raw residue compared to smaller and larger particle size fractions. The obtained value, 219 mL biogas / g VS applied, indicates a good production of biogas under mesophilic temperatures, which can be improved by adjustments of humidity, alkalinity, C: N ratio and different proportions of residues.

KEY WORDS: Agroindustry, biogas, co-digestion, anaerobic digestion, residues.

INTRODUÇÃO

O biogás pode ser obtido da digestão anaeróbia de resíduos lignocelulósicos, agrícolas e da pecuária, em estações de tratamento de esgoto sanitário e de efluentes industriais e em aterros sanitários, ou seja, de resíduos das mais variadas fontes (VIANCELLI et al., 2019).

É reconhecido que a digestão anaeróbia de apenas uma espécie de resíduo, ou monodigestão, apresenta desvantagens devido às propriedades dos seus componentes. Por exemplo, fertilizantes de origem agropecuária apresentam altas concentrações de nitrogênio, que inibem as arqueias metanogênicas e podem gerar colapso do processo de digestão. O uso da fração orgânica dos resíduos sólidos como substrato geralmente causa inibição da população bacteriana por estarem impregnados por metais, enquanto o uso de biomassa se mostra um desafio pela baixa concentração de nitrogênio disponível, importante nutriente para o organismo microbiano. Resíduos de abatedouro são conhecidos por serem ricos em nitrogênio e gordura, que em grandes quantidades pode impermeabilizar as membranas bacterianas e impedir a passagem de nutrientes para o interior da célula e a excreção de enzimas extracelulares, causando a morte do microrganismo (KHALID et al., 2011).

Portanto, a digestão anaeróbia simultânea de múltiplos resíduos orgânicos em um único digestor, apresenta-se como uma solução simples para melhorar o equilíbrio entre macro e micronutrientes, corrigir a umidade e/ou diluir compostos inibitórios ou tóxicos ((MATA-ALVAREZ et al., 2011). Este procedimento é chamado de codigestão e o número de publicações que abordam este tópico cresceu drasticamente nos últimos anos, sendo considerado o de maior relevância dentro das pesquisas de digestão anaeróbia da atualidade. A codigestão de dois substratos misturados tem o potencial de



superar a soma da monodigestão dos dois separados na geração de metano sem afetar a qualidade do digestato, o que aumenta a viabilidade econômica do processo. A codigestão é utilizada para aumentar a produção de metano em materiais de baixo rendimento ou de difícil digestão, mas deve-se ter atenção na compatibilidade de matérias orgânicas para otimizar a produção e reduzir a inibição da geração de metano (MATA-ALVAREZ et al., 2014).

O potencial brasileiro de produção de biogás é elevado em função da imensa quantidade de efluentes e resíduos orgânicos gerados diariamente, assim como a disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros. Em 2009, mais de 600 milhões de toneladas de resíduos orgânicos do setor agrossilvopastoril foram gerados no Brasil. O agronegócio brasileiro tem se comportado como um sistema produtivo altamente eficiente e competitivo, sendo alcançados aumentos de produtividade que contribuíram para a competitividade e eficiência do setor. Com o crescimento da produção, o Brasil vem se firmando como um dos principais fornecedores no mercado internacional de alimentos e, portanto, um grande produtor de resíduos potencialmente impactantes ao meio ambiente, caso não sejam devidamente tratados.

O acelerado desenvolvimento econômico dos últimos anos e o aumento do preço dos combustíveis convencionais têm encorajado as investigações relacionadas à produção de energia a partir de novas fontes alternativas e economicamente atrativas. Resíduos provenientes de atividades agrícolas apresentam uma carga poluente que impõe a criação de soluções que permitam diminuir os danos provocados ao ambiente, gastando o mínimo de energia possível em todo o processo. Assim, o tratamento desses resíduos pode processar-se por intermédio da fermentação anaeróbia que, além da capacidade de despoluir, permite valorizar um produto energético (biogás) e ainda obter um fertilizante, cuja disponibilidade contribui para uma rápida amortização dos custos da tecnologia instalada.

OBJETIVOS

O objetivo do estudo é o levantamento de resíduos agrossilvopastoris no Estado do Rio de Janeiro, a caracterização físico-química dos resíduos selecionados para, posteriormente, avaliar o potencial de geração de biogás dos resíduos isoladamente e em diferentes misturas (*blends*).

METODOLOGIA

A pré-seleção dos resíduos se deu através do levantamento de agroindústrias com importância econômica no Estado do Rio de Janeiro e demanda de gerenciamento dos resíduos produzidos. O critério de busca utilizado foi o de que os resíduos deveriam ser materiais lignocelulósicos com potencial de geração de biogás. Outro critério considerado foram as limitações para o total aproveitamento do resíduo na agroindústria, apesar dos resíduos selecionados possuírem alguma forma de destinação final, como por exemplo o uso na fertilização e alimentação de animais.

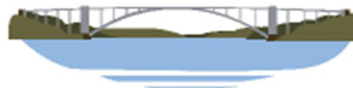
Ambos os resíduos selecionados, ramas de mandioca e cascas de café, foram coletados em propriedades rurais da Região Serrana do Rio de Janeiro em janeiro e fevereiro de 2019. As ramas de mandioca foram trituradas em liquidificador, secas em estufa a 40 °C e armazenadas em frascos de vidro fechados. As cascas de café foram armazenadas como coletadas. Ambas as amostras foram armazenadas em sala climatizada a 30 °C.

Para a quantificação da composição físico-química dos resíduos, empregaram-se análises de umidade, sólidos voláteis (SV) e fixos, fenóis totais, e óleos e graxas, conduzidas segundo procedimentos descritos no Standard Methods (APHA, 2005). Também foram quantificadas proteínas, pelo método de Lowry et al. (1951) modificado, carboidratos pelo método de Dubois et al. (1956), nitrogênio e fósforo utilizando-se kits HACH-10208 e 10209, respectivamente, e granulometria através de peneiramento mecânico em diferentes *mesh* e gravimetria das frações separadas.

Na etapa posterior de digestão dos resíduos e produção de biogás foi usada a metodologia Hohenheim Biogas Yield Test (HBT) adaptada, conforme descrito em Helffrich e Oechsner (2003). Este método consiste no uso de seringas plásticas de 60mL, onde ocorre a fermentação do resíduo, enquanto a produção de biogás é medida pelo deslocamento do êmbolo das seringas. O sistema foi acomodado em sala climatizada a 30 °C até estabilização da produção de biogás. O lodo anaeróbio empregado como inóculo é proveniente de um reator anaeróbio em operação em indústria cervejeira, caracterizado em termos de sólidos totais voláteis (41,6 g/L) e armazenado sob refrigeração até o momento de uso.

Primeiramente, foi testada a digestão anaeróbia das ramas de mandioca triturada e separada em frações com diferentes granulometrias, juntamente com um controle contendo somente o lodo anaeróbio na mesma quantidade empregada nos ensaios com o resíduo. Nos ensaios com o resíduo, foram adicionados às seringas 2 mL (83,2 mg SV) de lodo anaeróbio, 3,7 mL de resíduo e 14,3 mL de água destilada para ajuste da umidade inicial ao mesmo valor de umidade do lodo empregado como inóculo (95%). Para cada granulometria avaliada, o volume de 20 mL estabelecido para as misturas de lodo e resíduo correspondeu a diferentes valores iniciais de SV: 510,3 mg, 768,4 mg, 232,5 mg para o resíduo *in natura* triturado e seco (RN - < 0,6 - > 2 mm), para a fração de resíduo de menor tamanho (RF - < 0,6 mm), e para a fração de resíduo com maior tamanho (RG - > 2 mm), respectivamente. Não foi necessário o ajuste de pH, sendo os ensaios iniciados em pH 7,3 no ensaio controle e em pH 7,6 nas misturas de lodo e resíduo.

Posteriormente, será avaliada a digestão anaeróbia das diferentes frações granulométricas das cascas de café e a codigestão anaeróbia de *blends* dos resíduos. Os resultados de composição de cada resíduo, de forma que um complemento o outro na digestão, serão usados para definir os *blends* a serem testados.



RESULTADOS

Duas agroindústrias foram selecionadas para avaliação do potencial energético dos resíduos gerados: as indústrias de mandioca e café. Segundo Silva (2016a), a maior produção de resíduos agrícolas no Estado do Rio de Janeiro em 2013 foi a da indústria de mandioca, com 354,6 mil ton/ano. Os restos das culturas, como as ramas da mandioca, são utilizados para fertilização do solo. Porém, a recomendação do Ministério de Minas e Energia (MME, 2014) é de que 60% destes resíduos permaneçam no solo. As ramas de mandioca também são os resíduos agrícolas com maior potencial energético no Rio de Janeiro, 194,8 GWh/ano segundo estimativas de Silva (2016a) que consideram somente 40% da produção do resíduo.

A Pesquisa do Setor Agroindustrial do sistema Firjan, de fevereiro de 2012, indica que um potencial agroindustrial no Rio de Janeiro é o café (FIRJAN, 2012). De acordo com Gathuo (1991), para a secagem de 1 ton de café são necessários 10.000 GJ de energia, enquanto 1 ton de polpa de café pode gerar cerca de 131 m³ de biogás por digestão anaeróbia, o que equivaleria a 100 L de gasolina em valor de combustível.

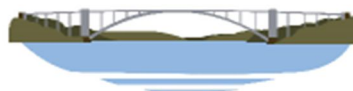
Os resultados obtidos na caracterização físico-química dos dois resíduos selecionados são apresentados na Tabela 1, em comparação com dados da literatura. Alguns resultados estão dentro das faixas de valores observados por Modesto et al. (2004) para a rama de mandioca, como sólidos voláteis (equivalente à concentração de matéria orgânica), proteínas e óleos e graxas. Valores diferentes dos relatados por este mesmo autor foram verificados para carboidratos e fósforo.

Para a casca de café, resultados dentro das faixas de valores obtidos por Ribeiro Filho et al. (2000) foram observados para sólidos totais (equivalente à matéria seca) e O&G. Andrade (2011) obteve resultado similar para O&G empregando o mesmo método de extração em Soxhlet com hexano (39 g/kg). Resultados diferentes da literatura foram obtidos para proteínas, que na literatura apresentou valores bem menores, e para carboidratos, que segundo Matos (2014) tem média de 811,6 g/kg.

Tabela 1. Caracterização físico-química dos resíduos rama de mandioca e casca de café

Parâmetro	Rama da Mandioca			Casca do Café			
	Neste estudo		Modesto et al. (2004)	Neste estudo		Ribeiro Fº et al. (2000)	Matos (2014)
	nº de amostras	Média±DP	Mín.-Máx.	nº de amostras	Média±DP	Mín.-Máx.	Média±DP
Umidade	3	74,5±0,2	-	3	8,3±0,1	-	13,13 ± 0,37
Sólidos Totais	3	25,5±0,2	23,37-25,74	3	91,7±0,1	84,2-92,8	-
Sólidos Voláteis	3	873,9±6,7	902,8-942,2	3	904,3±2,9	-	-
Sólidos Fixos	3	126,1±3,1	58,6-97,2	3	95,7±1,5	65,0-78,0	43,2 ± 0,3
Carboidratos totais	2	364,9±10,0	592,0-825,8	2	228,9±3,3	-	811,6
Proteína	2	225,0	95,0-295,7	2	374,4±6,3	72,5-117,0	12,6 ± 0,3
Óleos e graxas	4	58,2±2,4	21,4-63,2 ^a	3	34,8±1,0	14,0-60,0 ^a	1,3 ± 0,4 ^b
Nitrogênio	3	20,2±1,8	-	3	21,7±0,5	-	-
Fósforo	3	16,7±1,9	1,7-2,5	2	3,9±0,0	0,3-1,6	-
Fenóis totais	-	na	-	2	21,9±1,8	18,7	-

Unidades em g/kg massa seca, exceto umidade e sólidos totais em %. ^a extrato etéreo. ^b lipídeos totais.



Diferenças de composição podem ser atribuídas a diferentes condições de cultivo (tipo e composição do solo, clima) e estágios de crescimento da planta no momento da colheita e geração dos resíduos. Independente de variações de composição, verifica-se que ambos os resíduos apresentam elevada concentração de matéria orgânica (sólidos voláteis) passível de hidrólise para liberação de carboidratos e proteínas, substâncias com potenciais de geração de metano de 0,415 e 0,496 L CH₄/g, respectivamente (ANGELIDAKI e SANDERS, 2004).

Os valores de SV e nitrogênio indicam que ambos os resíduos podem apresentar elevadas razões C/N, que podem provocar déficit de nitrogênio e inibição da síntese celular. No entanto, uma elevada razão C/N seria vantajosa para a codigestão com lodo de esgoto secundário, o qual apresenta razão C/N baixa (em torno de 5), indicando excesso de nitrogênio e provável toxicidade por amônia. Razões C/N de 15-30 seriam ideais para a digestão anaeróbia (WEILAND, 2010) e poderiam ser conseguidas com *blends* de lodo secundário e ramas de mandioca e/ou café.

Na distribuição granulométrica apresentada na Figura 1, a rama de mandioca apresentou maior porcentagem (59%) de partículas mais finas (< 0,84 mm) e pouca quantidade (7%) de partículas maiores (> 2 mm), enquanto a casca de café apresentou maior percentual (62%) de partículas maiores (> 2 mm) e menor quantidade (20%) de partículas mais finas (< 0,6 mm). Segundo Silva (2016b), a etapa de redução granulométrica é de grande importância, tendo em vista que sua finalidade é aumentar a relação superfície-volume, aumentando assim a eficiência das operações subsequentes. Na biodigestão anaeróbia de biomassa lignocelulósica, a produção de metano está diretamente relacionada à composição desta biomassa e ao acesso dos microrganismos a esses materiais e sua degradação (SHARMA et al., 1988; HIMMEL et al., 2007).

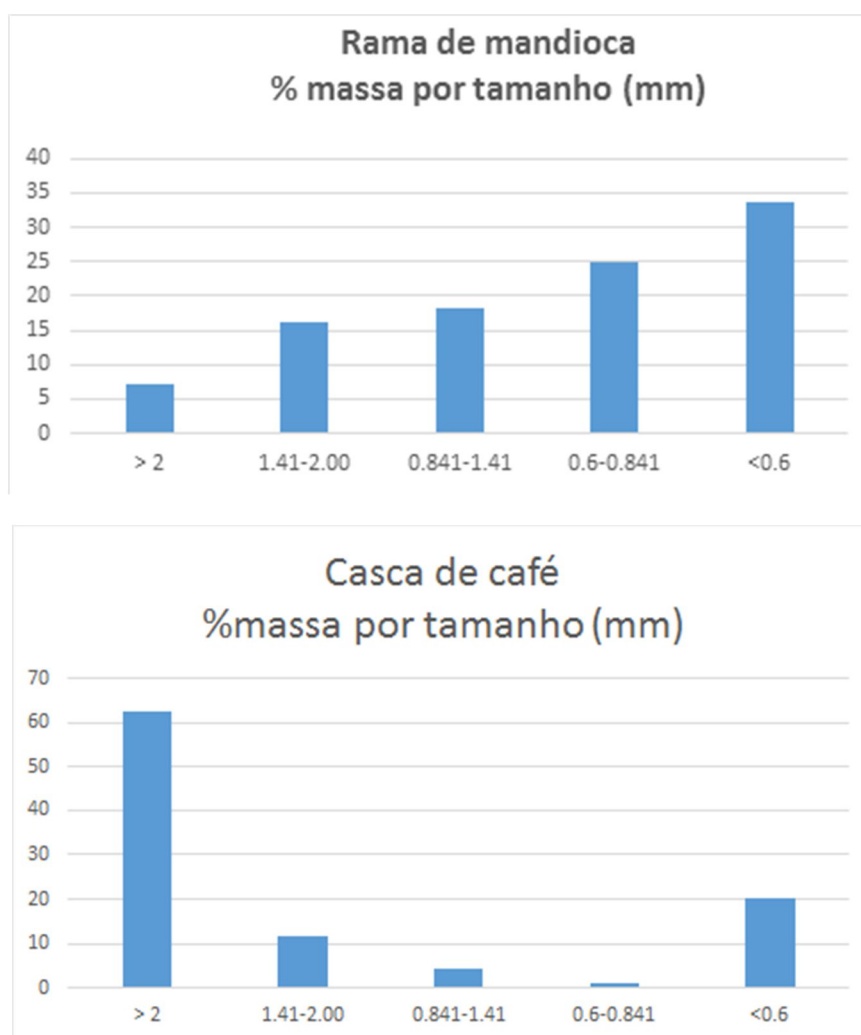
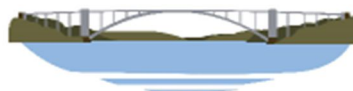


Figura 1. Distribuição granulométrica dos resíduos rama de mandioca e casca de café.

O efeito da granulometria dos resíduos no processo de monodigestão da rama de mandioca foi avaliado e os resultados de produção de biogás são apresentados na Figura 2. Nesta Figura, após 21 dias de incubação a 30 °C verifica-se uma maior produção de biogás para o resíduo *in natura* (111,8 mL) em comparação às frações de menor (66,8 mL) e maior tamanho (49,4 mL), descontando o volume produzido no ensaio controle (0,87 mL estabilizado a partir de 10 dias). Considerando que a massa inicial de SV foi diferente em cada ensaio, a produção específica de biogás (PEB) aos 21 dias



foi de 219,1, 86,9 e 212,5 mL biogás/g SV aplicados para a mesma sequência anterior de resíduos. Portanto, contrariamente ao esperado, a fração mais fina resultou em menor PEB. Provavelmente, nesta fração, se concentrou um material orgânico de menor potencial de produção de biogás, o que será verificado posteriormente. Enquanto o resíduo *in natura*, sem fracionamento das partículas, apresentou o melhor resultado de PEB, similar à obtida com a fração de maior tamanho. Tal resultado tem a vantagem de eliminar uma etapa no processo, que seria a de peneiramento e fracionamento do resíduo, que poderia ser utilizado logo após sua trituração.

A digestão anaeróbia das cascas de café nas mesmas condições empregadas para as ramas de mandioca será avaliada, seguida da codigestão de *blends* de lodo secundário e ramas de mandioca e/ou café sob diferentes proporções. Espera-se obter resultados que comprovem a viabilidade técnica da codigestão destes resíduos, assim como as melhores condições de codigestão sob temperaturas mesofílicas, tais como umidade, alcalinidade, razão C/N e proporção de resíduos.

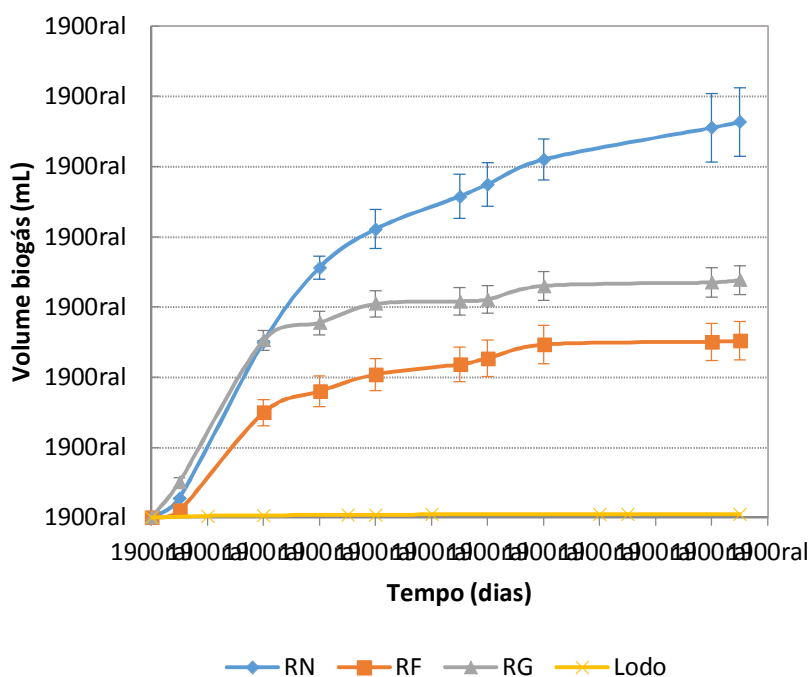


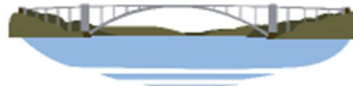
Figura 2. Volume acumulado de biogás (30°C, 1 atm) nos ensaios de digestão anaeróbia de rama de mandioca *in natura* triturado e seco (RN - < 0,6 - > 2 mm), da fração de resíduo de menor tamanho (RF - < 0,6 mm), da fração de resíduo com maior tamanho (RG - > 2 mm) e do controle (lodo).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na caracterização físico-química dos resíduos selecionados (rama de mandioca e cascas de café) demonstram que ambos apresentam composição favorável à produção de biogás. Um ensaio preliminar de digestão anaeróbia conduzido com somente rama de mandioca comprovou o potencial de geração de biogás deste resíduo, obtendo-se 219,1 mL biogás /g SV aplicados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Andrade, K.S. Avaliação das técnicas de extração e do potencial antioxidante dos extratos obtidos a partir de casca e de borra de café (*Coffea arabica*, L.). Dissertação (Mestrado). Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
2. Angelidaki, I.; Sanders, W. 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rev Environ Sci Biotechnol.* 3: 117–129.
3. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 21ª Edição. Washington DC, 2005.
4. Dubois, M.; Gilles, A.; Hamilton, J.K.; Rebers, P.A.; Smith, F. 1956. Colorimetric method of determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry* 28: 350-355.
5. FIRJAN, Federação das Indústrias do Rio de Janeiro. Pesquisa do setor agroindustrial, 2012.



6. Gathuo, B.; Rantala, P.; Maatta, R. 1991. Coffee Industry Wastes. *Water Sci. Technol.* 24: 53-60.
7. Helffrich, D.; Oechsner, H. 2003. The Hohenheim biogas yield test: Comparison of different laboratory techniques for the digestion of biomass. *Landtechnik* 58: 148-149.
8. Himmel, M.E.; Ding, S.Y.; Johnson, D.K.; Adney, W.S.; Nimlos, M.R.; Brady, J.W.; Foust, T.D. 2007. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. *Science* 315: 804-807.
9. Khalid, A., Arshad, M., Anjuma, M., Mahmooda, T., Dawson, L. 2011. The anaerobic digestion of solid organic waste, *Waste Manage.* 31: 1737-1744.
10. Lowry, O.H.; Rosebrough, N.J.; Lewis Farr, A.; Randall, R.J. 1951. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* 193: 265-275.
11. Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Macé, S., Astals, S. 2011. Codigestion of solid wastes: A review of its uses and perspectives including modeling. *Crit. Rev. Biotechnol.* 31: 99-111.
12. Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S. 2014. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36: 412-427.
13. Matos, L.P.C. Compostos fitoquímicos e atividade antioxidante de casca de café. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.
14. MME. Ministério de Minas e Energia, Inventário Energético de Resíduos Rurais, 2014.
15. Modesto, E.C.; Santos, G.T.; Vilela, D.; Silva, D.C.; Faustino, J.O.; Jobim, C.C.; Detmann, E.; Zambom, M.A.; Marques, J.A. 2004. Caracterização químico-bromatológica da silagem do terço superior da rama de mandioca. *Acta Scientiarum* 26: 137-146.
16. Ribeiro Filho, E.; Paiva, P.C.A.; Barcelos, A.F.; Rezende, C.A.P.; Cardoso, R.M.; Banys, V.L. 2000. The effect of coffee hulls on the performance of Holstein-zebu steers during the growing period. *Ciência e Agrotecnologia* 24: 225-232.
17. Sharma, S.K.; Mishra, I.M.; Sharma, M.P.; Saini, J.S. 1988. Effect of particle size on biogas generation from biomass residues. *Biomass* 17: 251-263.
18. Silva, L.D.R. Avaliação do potencial de produção de metano e bioprodutos de resíduos agrossilvopastoris no Brasil. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016a.
19. Silva, V.D. Potencialidades para o aproveitamento de biomassa de casca de café robusta para a geração de energia. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, 2016b.
20. Viancelli, A., Michelon, W., ElMahdy, E.M. 2019. Current Efforts for the Production and Use of Biogas Around the World. In *Improving Biogas Production* (pp. 277-287). Springer, Cham.
21. Weiland, P. 2010. Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85:849-860.