



Modelos estatísticos que estimem o potencial metanogênico de resíduos orgânicos

Statistical models that estimate the methanogenic potential of organic waste

Larissa Maria Silveira Pereira*, Thiago Edwiges[†],

Eduarda Lorençon[‡], Eduardo de Paula Schulz[§]

RESUMO

A expansão no ramo da agropecuária gera quantidades relevantes de dejetos que em grande parte pode ter aproveitamento energético através da digestão anaeróbia. O presente projeto tem por objetivo realizar modelos estatísticos que estimem o potencial bioquímico de metano (PBM) de dejetos de avicultura e bovinocultura de forma com que o tempo seja otimizado. Foram realizadas análises físico-químicas para a caracterização destes dejetos e ensaios em batelada a 37 °C por um período de 30 dias para determinação do PBM. Também foi realizado pré-tratamento químico com amostras de dejetos bovinos para que ocorresse a quebra da cadeia lignocelulósica presente no composto facilitando a ação fermentativa pelas bactérias. A modelagem estatística foi realizada partindo do volume de metano obtido e da correlação dos macronutrientes (lipídeos, proteínas e carboidratos) das amostras através de regressão, sendo levado em consideração o coeficiente de determinação, o erro e a probabilidade de significância. Os resultados apresentaram bom desempenho energético dos dejetos de ambos tipos de animais e teores significativos de macronutrientes, justificando as produções acumuladas de biogás e a geração de bons modelos para pesquisas futuras.

Palavras-chave: biogás, avicultura, bovinocultura, pré-tratamento, modelos estatísticos.

ABSTRACT

The expansion in the agricultural sector generates relevant numbers of manure that can be largely used for energy through anaerobic digestion. This project aims to carry out statistical models that estimate the biochemical methane potential (BMP) of poultry and cattle manure in a way that optimizes time. Physico-chemical analyzes were performed for the characterization of these manures and batch tests at 37 °C for a period of 30 days to determine the BMP. Chemical pretreatment was also performed with cattle manure samples to break the lignocellulosic chain present in the compound facilitating the fermentation action by the bacteria. Statistical modeling was performed based on the methane volume obtained and the correlation of macronutrients (lipids, proteins and carbohydrates) of the samples through regression, taking into account the coefficient of determination, the error and the probability of significance. The results showed good energy performance of manure from both types of animals and significant macronutrient levels, justifying the biogas accumulated production and the generation of good models for future researches.

Keywords: biogas, poultry manure, cattle manure, pretreatment, statistical models.

* Bacharelado em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil; larissa.2018@alunos.utfpr.edu.br

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; thiago.edwiges@gmail.com

[‡] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil; eduardalorencon@hotmail.com

[§] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil; eduardodepaulaschulz@gmail.com



1 INTRODUÇÃO

Como uma das principais fontes de renda no âmbito nacional, a prática de avicultura e bovinocultura se encontra em expansão. Essas, concentram mais animais em uma mesma quantidade de área, o que resulta em impactos ambientais negativos, como a contaminação do solo, águas superficiais e atmosfera. Por outro lado, os dejetos desses animais possuem potencial considerável para geração de energia limpa, uma vez que são compostos facilmente biodegradáveis e com elevada concentração de carbono em sua composição. Ainda, o aproveitamento de dejetos animais para a produção de biogás a partir da digestão anaeróbia promove uma gestão ambiental mais eficiente desse setor produtivo.

O metano é um composto do biogás que possui eficiência energética capaz de substituir gases e combustíveis fósseis e gerar menos impacto ambiental, obtido através da atividade biológica de bactérias fermentadoras em matéria orgânica. Contudo, a presença de biomassa lignocelulósica no dejetos bovino dificulta a degradação da matéria pelas bactérias, principalmente devido à lignina, componente vegetal responsável por promover rigidez à parede celular da planta e resistência contra a ação de microrganismos. (BRODEUR et al., 2011).

Como solução, a utilização de pré-tratamentos tem sido estudada para a quebra da lignocelulose. O método consiste em quebrar a cadeia de compostos que inibem a ação fermentativa das bactérias e reduzir a dimensão das partículas de biomassa, promovendo maior produção de biogás (MOSIER et al., 2005). O pré-tratamento químico tem apresentado melhores resultados e a solução hidróxido de sódio (NaOH) tem sido eficaz na quebra da estrutura celulósica (EDWIGES et al., 2019).

Como base para avaliar os benefícios da digestão anaeróbia, o potencial bioquímico de metano (PBM) consiste em um teste preliminar para estimar o potencial metanogênico de resíduos de forma padronizada (MORTREUIL et al., 2018). No entanto, os testes de PBM convencionais possuem a desvantagem com relação à duração, levando cerca de 30 a 100 dias até a obtenção dos resultados esperados (STRÖMBERG et al., 2015), além de possuir elevado custo de produção.

O objetivo desta pesquisa foi determinar o potencial metanogênico de duas fontes de dejetos animais e, ainda, desenvolver modelos estáticos para estimar este potencial com menos tempo e custo, visando o apoio a estudos e projetos futuros.

2 MÉTODO

2.1 Coleta e caracterização dos substratos

As coletas dos dejetos de aves e de bovinos foram realizadas em propriedades rurais localizadas no oeste paranaense entre outubro de 2020 e janeiro de 2021. A amostragem foi feita em diferentes pontos de cada propriedade rural, sendo as amostras de avicultura compostas por dejetos de aves de corte (C) e de aves de postura (P) e as amostras de bovinocultura compostas por dejetos de bovinos de corte a pasto (CP), de leite semiconfinado (LSC) e de leite confinado (LCF). As amostras foram armazenadas em temperatura de $\pm 4^{\circ}\text{C}$ em refrigerador. Para determinação de proteínas e lipídios, uma fração das amostras foi seca em estufa a 50°C por aproximadamente 48 horas, até que fosse observado um aspecto seco visando a moagem das amostras. Após o processo foram armazenadas e refrigeradas.

Na caracterização dos substratos foi determinado pH, sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) das amostras na forma bruta (APHA, 2005) e ST das amostras secas para correção de umidade no cálculo do teor



de lipídeos (LP) e proteínas (PT). Para determinação de nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal (MALAVOLTA et al., 1997) e lipídeos por extração a quente (CECCHI., 1999) foi utilizado a parcela da amostra seca e o teor de carboidratos (CB) definido pela Eq. 1 (FAO., 2012).

$$CB = 100 - (\text{cinzas} - LP - PT - \text{umidade}) \quad (1)$$

2.2 Pré-tratamento dos substratos

O pré-tratamento químico foi realizado com as amostras CP utilizando uma solução de NaOH com concentração de 3% (m/v). As amostras brutas ficaram em contato com a solução química por um período de 24 horas em temperatura ambiente de ± 27 °C. Após o procedimento, novas análises de sólidos totais e voláteis foram realizadas e posteriormente os testes de batelada para determinação do potencial bioquímico de metano.

2.3 Potencial bioquímico de metano (PBM)

Para determinar o PBM foi coletado inóculo constituído por uma mistura de digestatos no Centro Internacional de Energias Renováveis- Cibiogás (Foz do Iguaçu/PR) e desgaseificado em incubadora a 37 °C durante 5 a 7 dias. Além disso, foi realizada a determinação de sólidos totais, voláteis e pH do inóculo. Os testes de batelada foram feitos em triplicata em frascos de 125 mL com relação inóculo/substrato (RIS) de 2/1. Ainda, uma amostra de celulose microcristalina foi incubada como controle positivo para avaliação da atividade biológica do inóculo. Dentro de cada frasco foi recirculado gás nitrogênio para que o ambiente interno dos reatores tornasse instantaneamente anaeróbio acelerando o processo de digestão pelas bactérias. Após os procedimentos, os frascos foram vedados e acondicionados na incubadora a 37 °C durante 30 dias. Foram realizadas leituras até que a produção de biogás fosse menor que 1% do volume acumulado e cromatografia gasosa para determinar os teores de metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂).

2.4 Modelos estatísticos

Os modelos estatísticos foram determinados partindo do volume de metano e da composição macromolecular das amostras através de análise de regressão utilizando o software Minitab 17. Para definir o melhor modelo foram analisados o coeficiente de determinação (R²) variando entre 0 e 1, o erro (S) considerando o menor obtido e a probabilidade de significância (P-valor) usando um α de 0,05 como ponto de corte, onde um valor inferior a referência demonstra diferença significativa.

3 RESULTADOS

3.1 Pré-tratamento dos substratos

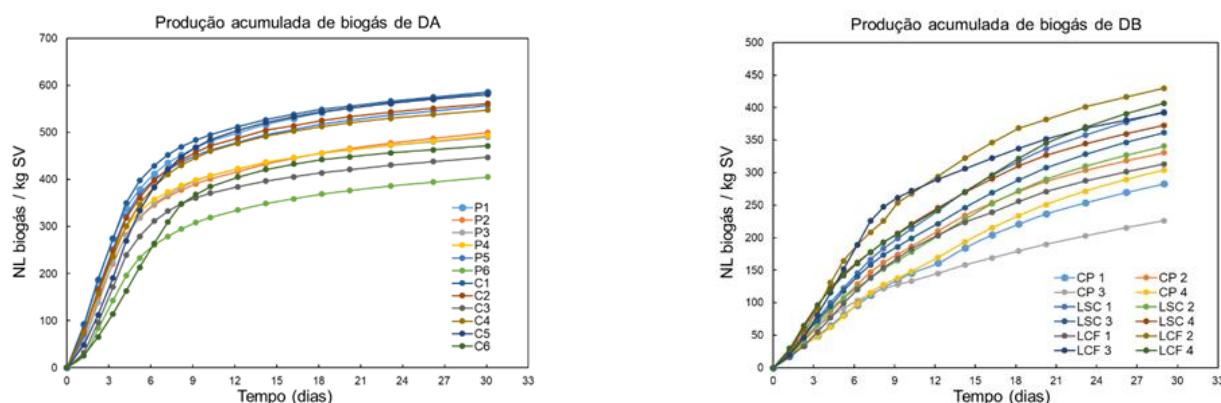
Os valores obtidos de ST das amostras pré-tratadas variaram abaixo do valor médio obtido pelas amostras brutas em razão da elevada umidade da solução química utilizada no pré-tratamento, onde após o procedimento as amostras de CP ficaram com aspecto mais líquido, sendo necessária maior quantidade dos substratos nos reatores. Valores de SV também foram menores comparados com as amostras brutas refletindo o residual de

NaOH presente nas amostras pré-tratadas, uma vez que o ponto de ebulição deste composto é de 1.388 °C, e estes permanecem após a calcinação a 550 °C.

3.2 PBM

Os resultados obtidos da produção acumulada de biogás dos dejetos de aves (DA) são apresentados na Fig. 1. O PBM médio dos DA apresentaram 287 NL CH₄ kg SV⁻¹ sendo o maior valor correspondente a amostra C1 com 319 NL CH₄ kg SV⁻¹ podendo ser justificado pelos altos valores dos macronutrientes presentes no dejetos, e o menor referente a amostra P6 com 229 NL CH₄ kg SV⁻¹ sendo justificado pelos baixos valores de macronutrientes incluindo o menor valor de carboidratos dentre todas as amostras. Os valores obtidos na caracterização físico-química e no teste de PBM estão retratados na Tab. 1. Já os resultados obtidos da produção acumulada de biogás para os dejetos de bovinocultura (DB) estão apresentados na Fig. 1. Para esses dejetos o PBM médio foi de 204 NL CH₄ kg SV⁻¹ tendo o maior valor referente a amostra LCF2 com 249 NL CH₄ kg SV⁻¹ e o menor a amostra CP3 com 141 NL CH₄ kg SV⁻¹. Os valores obtidos da caracterização físico-química e do teste de PBM dos DB estão retratados na Tab. 2.

Figura 1- Produção acumulada de biogás de DA e DB.



Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 1- caracterização físico-química, volume acumulado de biogás e teor de metano das amostras de avicultura.

Amostra	PT (%ST)	LP (%ST)	CB (% ST)	PBM
C1	20,5	1,9	65,0	319±5
C2	20,4	1,4	51,9	307±11
C3	15,0	0,9	50,0	242±11
C4	16,0	0,6	57,3	302±8
C5	16,4	1,1	55,8	317±6
C6	17,9	0,5	57,9	274±5
P1	25,5	1,8	59,3	316±4
P2	18,0	2,3	71,6	284±15
P3	16,1	1,2	64,3	265±4
P4	31,1	1,3	55,4	277±10
P5	24,5	1,4	63,4	318±9
P6	15,8	0,5	44,5	229±6
Média	19,8	1,2	58,0	287,5
DP	5	0,6	7,4	30,9
CV (%)	25,1	46,9	12,7	10,7

OBS: dejetos de aves de corte; P1 a P6: dejetos de aves de postura; DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; ST: sólidos totais; PT: proteínas; LP: lipídeos; CB: carboidratos; PBM: potencial bioquímico de metano.



Tabela 2- caracterização físico-química, volume acumulado de biogás e teor de metano das amostras de bovinocultura.

Amostra	PT (% ST)	LP (% ST)	CB (% ST)	PBM
CP1	9,4	4,0	84,5	169±7
CP2	10,7	3,2	83,7	200±5
CP3	9,3	2,6	85,7	141±2
CP4	8,8	3,9	84,6	182±2
LSC1	7,7	1,6	88,4	231±12
LSC2	9,7	3,0	85,2	205±2
LSC3	9,4	3,5	84,8	213±3
LSC4	10,0	3,0	84,8	219±6
LCF1	11,4	1,9	83,2	181±9
LCF2	10,3	1,9	85,4	249±14
LCF3	10,1	2,7	85,4	229±4
LCF4	10,8	2,4	85,5	238±6
Média	9,8	2,8	85,1	204,8
DP	0,9	0,7	1,2	31,7
CV (%)	10	27,6	1,5	15,5

OBS: CP1 CP4: dejetos de bovinos de corte a pasto; LSC1 a LSC4: dejetos de bovinos de leite semiconfinado; LCF1 a LCF4: dejetos de bovinos de leite confinado; ST: sólidos totais; PT: proteínas; LP: lipídeos; CB: carboidratos; PBM: potencial bioquímico de metano.

3.3 Modelos estatísticos

Para as amostras de dejetos de aves foram excluídas as amostras P2 e P4 de forma com que melhorasse os modelos e os dados das amostras ficassem o mais próximo possível da linha de tendência. Dessa forma, o melhor modelo se encontra em destaque na Tab. 3 com as variáveis de proteínas PT e CB.

Tabela 3- Modelos estatísticos das amostras de dejetos de avicultura.

VARIÁVEL	EQUAÇÃO	R ²	S	P-VALOR
LP	PBM = 239 + 44,5 LP	44,1	27,0	0,036
PT e CB	PBM = 90,7 + 4,27 PT + 2,08 CB	56,5	25,5	0,054
LP, PT e CB	PBM = 116 + 3,07 PT + 15,1 LP + 1,73 CB	58,5	26,8	0,129

OBS: PT: proteínas; LP: lipídeos; CB: carboidratos; R²: coeficiente de determinação; S: erro; P-valor: probabilidade de significância.

Fonte: Autoria própria (2021).

Para os modelos estatísticos dos dejetos bovinos foram excluídas as amostras CP3 e LCF1 para que fosse obtido melhores modelos com melhores valores de R² e o menor erro possível. O lipídeo foi o macronutriente presente nos três modelos realizados notando-se sua influência e relevância no levantamento e correlação dos dados obtidos. Assim, o melhor modelo encontra-se em destaque dentre os expressados na Tab. 4 e refere-se as variáveis de LP e PT.

Tabela 4- Modelos estatísticos das amostras de dejetos de bovinocultura

VARIÁVEL	EQUAÇÃO	R ²	S	P-VALOR
LP	PBM = 296 - 28,2 LP	78,6	12,4	0,001
LP e PT	PBM = 225 + 7,47 PT - 28,6 LP	86,2	10,6	0,001
LP, PT e CB	PBM = 303 + 6,8 PT - 29,5 LP - 0,8 CB	86,2	11,5	0,005

OBS: PT: proteínas; LP: lipídeos; CB: carboidratos; R²: coeficiente de determinação; S: erro; P-valor: probabilidade de significância.

Fonte: Autoria própria (2021).



4 CONCLUSÕES

As amostras de dejetos da avicultura e bovinocultura possuem potencial metanogênico atrativo por apresentarem teores consideráveis de lipídeos, proteínas e carboidratos justificando os altos valores de produção acumulada de biogás. Por outro lado, os dejetos de bovinos de CP tiveram menores produções de biogás dentre os demais ciclos produtivos, devido provavelmente à presença de lignocelulose que dificulta a degradação do material pelas bactérias fermentadoras. A utilização de pré-tratamento nessas amostras não foi eficaz devido ao residual de NaOH presente, onde obteve-se maior quantidade de substrato nos frascos do teste em batelada dificultando a digestão anaeróbia. Os melhores modelos estatísticos de cada resíduo apresentaram valores de R^2 superiores a 50, baixos valores de S e P-valor menores que o referencial de 0,05 além da proteína estar presente em ambos modelos apresentando influência significativa na produção de biogás.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo incentivo e apoio financeiro para a realização da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st ed. Washington: American Water Works Association, p. 1368, 2005.
- BRODEUR, G., YAU, E., BADAL, K., COLLIER, J., RAMACHANDRAN, K.B., & RAMAKRISHNAN, S. **Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review**. Enzyme. Research. 2011.
- CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de Alimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, p 208, 1999.
- FAO, FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Food and Nutrition Paper 77: Food Energy (Methods of Analysis and Conversion Factors)**. FAO: 2002.
- EDWIGES, T., BASTOS, A. J., ALINO, L. H. J., D'AVILA, L., FRARE, M. L., SOMER, G. J. **Comparison of various pretreatment techniques to enhance biodegradability of lignocellulosic biomass for methane production**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v 7, 103495. 2019.
- MALAVOLTA, E. **ABC da adubação**. 5^a ed. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, p. 292, 1989.
- MORTREUIL, P., BAGGIO, S., LAGNET, C., SCHRAAUWERS, B., MONLAU, F. **Fast prediction of organic wastes methane potential by near infrared reflectance spectroscopy: a successful tool for farm-scale biogas plant monitoring**. Sage journals, v. 36 (9), p. 800-809. 2018.
- MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y. Y., HOLTZAPPLE, M., & LADISCH, M. **Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass**. Bioresource Technology, v 96 (6), p. 673–686. 2005.
- STROMBERG, S., NISTOR, M., & LIU, J. **Early prediction of Biochemical Methane Potential through statistical and Kinect modelling of initial gas production**. Bioresource Technology, v 176, p. 233-241. 2015.