



III CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE EMPREENDEDORISMO, ENERGIA, AMBIENTE E TECNOLOGIA - CIEEMAT 2017

12 a 15 de julho, Bragança, Portugal

Performance do processo de digestão anaeróbia na valorização energética de resíduos de kiwi

Bárbara Gonçalves¹

ESA, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia 5300-253 Bragança, Portugal.
bacamachog@gmail.com

Larissa Oliveira Paulista²

ESA, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia 5300-253 Bragança, Portugal.
larissa-paulista@hotmail.com

Cristiane Kreutz³

UTFPR, Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
Campus Campo Mourão, Paraná, Brasil.
cristiane.kreutz@gmail.com

Ramiro Martins³

DTQB da ESTiG Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia 5300-253 Bragança, Portugal e LSRE-LCM, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr Roberto Frias, 4200-456 Porto.
rmartins@ipb.pt

Resumo — A produção mundial e o comércio de frutas geram perdas nas etapas de colheita, pós-colheita, manipulação, distribuição e consumo, correspondendo a 6,8% da produção total. Esses resíduos apresentam elevado potencial como substrato para um processo de digestão anaeróbia e geração de biogás. Dessa forma, avaliou-se a valorização energética dos resíduos agroindustriais da produção de kiwi por digestão anaeróbia, tendo como meta otimizar a produção de biogás e a sua qualidade. Foram desenvolvidos 10 ensaios em reator batch (500 mL) em condições mesófilas e variaram-se vários fatores operacionais: diferentes proporções para a razão substrato/inóculo; quatro valores distintos para a razão C:N; inóculo proveniente de diferentes digestores; e inóculo recolhido em épocas distintas do ano. Para controle e monitorização do processo foram usados os seguintes parâmetros: pH, alcalinidade, ácidos gordos voláteis (AGV), sólidos voláteis (SV) e carência química de oxigénio (CQO). Entre os ensaios realizados, o melhor resultado obtido para a produção de biogás correspondeu à utilização de 2 g de substrato e 98 mL de inóculo do digestor anaeróbio da Estação de Tratamento de Água Residual (ETAR) de Bragança, com adição de 150 mg de bicarbonato de sódio, registando-se uma produção de 1628 L biogás.kg⁻¹ SV (57% de metano). Já em relação à qualidade do biogás, o melhor resultado foi obtido com 20 g de substrato e 380 mL de inóculo da lama do digestor anaeróbio da ETAR do Ave (mais 600 mg de bicarbonato de sódio), apresentando um valor de 85% de CH₄, com uma produção de 464 L biogás.kg⁻¹ SV.

Palavra-chaves— biogás, kiwi, metano, reator batch, digestão anaeróbia.

I. INTRODUÇÃO

A produção mundial e o comércio de frutas têm crescido de forma constante nas últimas décadas, porém acredita-se que 6,8% de toda a produção é perdida durante os processos de colheita, pós-colheita, manipulação, distribuição e consumo [1]. A maioria desses resíduos são depositados em aterros ou incinerados [2]. Contudo, essas práticas podem representar uma ameaça à saúde da população e ao ambiente

de modo geral [3], já que emitem gases com efeito de estufa, além de atrair vetores como insetos e roedores [1].

Os resíduos de fruta são caracterizados por um elevado teor de humidade e concentrações elevadas de matéria orgânica facilmente biodegradável [4]. Face a isto, esse tipo de resíduo tem sido considerado um substrato adequado para a produção de metano através do processo de digestão anaeróbia (DA) [5]. Este processo de degradação é realizado por microrganismos anaeróbios e inclui várias etapas reacionais que podem ser divididas em: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese [6]. O processo tem como produto final o material estabilizado e também biogás com elevada concentração de metano (50-65%), que pode ser utilizado como fonte de energia térmica ou elétrica [7], [8].

Estudos anteriores apontam que o rendimento em metano quando se utilizam resíduos de frutas e vegetais pode variar, mantendo-se, contudo, em valores razoavelmente elevados: 430 L CH₄.kg⁻¹ SV para Scano *et al.* [9], 479, 5 L CH₄.kg⁻¹ SV para Zhao *et al.* [10]. Gunaseelan [11] obteve 473,5 5 L CH₄.kg⁻¹ SV para resíduos de limão, 448,5 5 L CH₄.kg⁻¹ SV para resíduos de manga, entre outros. Zhao *et al.* [8] referem, contudo, que a literatura científica apresenta poucos estudos sobre a digestão anaeróbia de resíduos de frutas de forma isolada, já que na maioria dos casos os mesmos vêm associados a resíduos alimentares e outros resíduos vegetais. Dessa forma, diversos tipos de resíduos de frutas, como o kiwi, que têm uma produção anual considerável, ainda não foram devidamente considerados para a digestão anaeróbia.

Tendo isso em conta, este estudo teve como objetivo a valorização energética de resíduos de kiwi por digestão anaeróbia, mediante a realização de diversos ensaios experimentais em reator batch à escala laboratorial. A produção de biogás foi monitorizada e analisada por recurso a um sistema de medição em contínuo e foram analisados outros parâmetros, nomeadamente, pH, alcalinidade,

carência química de oxigênio (CQO), sólidos voláteis (SV) e ácidos gordos voláteis (AGV).

II. MATERIAIS E MÉTODOS

O reator selecionado para a realização das experiências foi do tipo batch, designadamente o sistema BCS-CH₄biogas BlueSens, composto por: frasco de vidro (B) onde ocorre o processo de digestão; fluxímetro (C), que mede o volume de biogás gerado; sensor (D), que mede a qualidade do biogás (% CH₄); e acessórios para interligação destes componentes (A, E e F) (Figura 1). Os dados de geração de biogás (mL) e a percentagem de metano (%) são processados a cada 20 segundos e registados em forma de gráfico num computador. Os reatores foram colocados sobre placas de agitação magnética para manter a mesma concentração em todos os pontos em resultado da agitação provocada pela rotação de uma barra magnética. Além disso, utilizou-se uma fita de aquecimento para manter a temperatura no interior dos reatores na gama mesofílica (35°C).

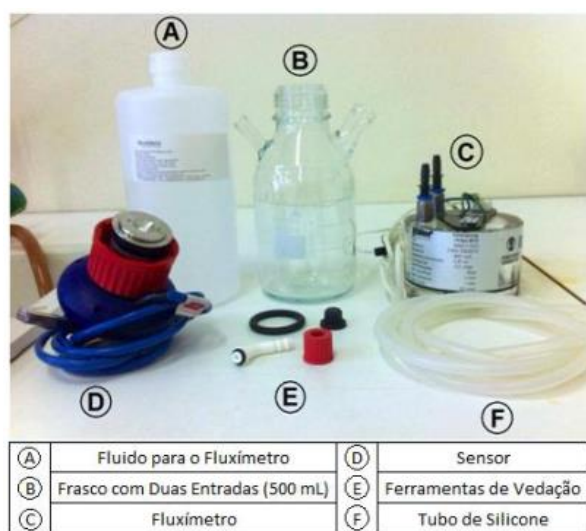


Fig. 1. Materiais utilizados para a montagem do sistema BCS-CH₄biogas BlueSens.

O substrato utilizado foi resíduo de kiwi, recolhido numa unidade de distribuição alimentar da cidade de Bragança. O resíduo de kiwi foi cortado e triturado transformando-se numa substância pastosa. Esse material foi armazenado no frigorífico a 3-4°C até à sua utilização. Todas as experiências realizadas neste estudo utilizaram o mesmo resíduo preparado inicialmente e seu volume variou de acordo com o pretendido. Os parâmetros analisados são apresentados na Tabela 1.

TABELA I. PARÂMETROS ANALISADOS NAS EXPERIÊNCIAS.

Parâmetros	Métodos
pH	4500 H ⁺ B [12]
Alcalinidade	2330 B [12]
AGV	[13]
SV	2540 E [12]
CQO	5220 C [12]

O inóculo que é introduzido no reator desencadeia o processo, já que fornece microrganismos que facilitam a transformação da matéria orgânica (substrato). O inóculo escolhido para alimentar o sistema foi lama anaeróbia proveniente dos digestores anaeróbios da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de Bragança e da ETAR do Ave e, ainda, de uma fossa séptica. O volume de inóculo introduzido variou de acordo com as condições previamente definidas para cada ensaio (Tabela 2).

TABELA II. ENSAIOS REALIZADOS E RESPECTIVA COMPOSIÇÃO (CONTINUA).

#	Experimento	Substrato (g)	Inóculo (mL)	NaHCO ₃ (mg)	KNO ₃ (mg)	Lama
1	1.1	1	99	150	-	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR de Bragança, recolhida em 03/11/2015
	1.2	2	98	150	-	
	1.3	3	97	150	-	
	1.4	4	96	150	-	
2	2.1	2	198	300	-	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR de Bragança, recolhida em 03/11/2015
	2.2	4	196	300	-	
	2.3	6	194	300	-	
	2.4	8	192	300	-	
3	3.1	2	198	300	-	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR de Bragança, recolhida em 03/11/2015
	3.2	4	196	300	-	
	3.3	6	194	300	-	
	3.4	8	192	300	-	
4	4.1	2	198	300	-	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR de Bragança, recolhida em 03/11/2015
	4.2	4	196	300	-	
	4.3	6	194	300	-	
	4.4	8	192	300	-	

TABELA II. ENSAIOS REALIZADOS E RESPECTIVA COMPOSIÇÃO (CONTINUAÇÃO).

#	Experimento	Substrato (g)	Inóculo (mL)	NaHCO ₃ (mg)	KNO ₃ (mg)	Lama
5	5.1	4	96	150	166,51	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR de Bragança, recolhida em 07/03/2016
	5.2	4	96	150	66,57	
	5.3	4	96	150	33,36	
	5.4	4	96	150	16,61	
6	6.1	4	96	150	166,51	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR de Bragança, recolhida em 02/04/2016
	6.2	4	96	150	66,57	
	6.2	4	96	150	33,36	
	6.4	4	96	150	16,61	
7	7.1	2	198	300	-	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR de Bragança, recolhida em 07/04/2016
	7.2	4	196	300	-	
	7.3	6	194	300	-	
	7.4	8	192	300	-	
8	8.1	2	198	300	-	Lama Proveniente de Fossa Séptica, recolhida em 12/04/2016
	8.2	4	196	300	-	
	8.3	6	194	300	-	
	8.4	8	192	300	-	
9	9.1	12	388	600	-	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR do Ave, recolhida em 09/05/2016
	9.2	16	384	600	-	
	9.3	20	380	600	-	
	9.4	24	376	600	-	
	9.5	16	384	400	666,04	
10	10.1	12	388	600	-	Lama do Digestor Anaeróbio da ETAR do Ave, recolhida em 09/05/2016
	10.2	16	384	600	-	
	10.3	20	380	600	-	
	10.4	24	376	600	-	
	10.5	12	384	600	666,04	

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No início da experiência o pH da mistura no reator foi acertado a 7, adicionando-se também bicarbonato de sódio, 150 mg.L⁻¹, de forma a providenciar uma alcalinidade adequada ao processo de digestão anaeróbia conforme descrito na literatura [14]. Quando o processo foi interrompido, aproximadamente ao fim de 360 horas, o pH situava-se entre 7 e 7,6 para todos os ensaios, se enquadrando nos valores considerados satisfatórios para o processo de DA, evidenciando que a alcalinidade adicionada foi suficiente para tamponar o meio.

A alcalinidade do meio foi ajustada para 1500 mg CaCO₃.L⁻¹, o que se revelou adequado, pois manteve a concentração de AGV no final entre 400-600 mg.L⁻¹, gama que não inibe o processo. Verificou-se que a adição de nitrogénio, mediante adição de nitrato de potássio para avaliar o efeito da relação C:N, provocou inibição da atividade microbiana. O inóculo recolhido no inverno apresentou menor atividade microbiana, devido à baixa temperatura do ar e consequentemente do digestor anaeróbio.

Relacionando as produções de biogás (L biogás.kg⁻¹ CQO) e de metano (L CH₄.kg⁻¹ CQO) foi possível obter as melhores condições em relação às quantidades adicionadas de substrato, inóculo, KNO₃ e NaHCO₃. Valores de substrato inferiores a 5 g e entre 5 e 10 g conduziram a maiores produções, quer de biogás, quer de metano (Figura 2). O mesmo aconteceu com a utilização de 200 a 250 mL

de inóculo. Valores de KNO₃ superiores a 100 mg inibem o processo e os melhores resultados foram obtidos para uma alcalinidade correspondente à adição de NaHCO₃ entre 300 a 400 mg (Figura 2).

Além disso, o estado do inóculo tem grande influência no processo de digestão anaeróbia. Para inóculo recolhido de digestores não aquecidos, na época fria do ano, os resultados não foram satisfatórios. Tal vem comprovar que temperaturas próximas de 0°C correspondem a uma população microbiana com reduzida atividade, tornando a sua utilização inapropriada para o processo de digestão anaeróbia, havendo a necessidade de aumentar o tempo de retenção hidráulica (TRH).

Em relação ao volume de biogás produzido, o melhor resultado obtido (1628 L biogás.kg⁻¹ SV) foi correspondente ao ensaio (2.1) (1% de substrato em massa), com 57% de CH₄ (Figura 3). Já em relação à qualidade do biogás, expressa em percentagem de metano, o melhor resultado foi o obtido no ensaio (10.3) (5% de substrato em massa), em que se registou um valor de 85% (Figura 4), com uma produção de 464 L biogás.kg⁻¹ SV. A partir da experiência 8 e até final do estudo, conforme mostra a figura 4, foram registrados valores de volume de biogás com uma ordem de grandeza bastante superior aos das restantes semanas. Este facto pode ter como explicação a utilização nesses ensaios de um inóculo proveniente da ETAR do Ave. Dados de produção de biogás do digestor anaeróbio da ETAR do Ave (digestor com aquecimento) mostraram eficiências muito superiores aos digestores da ETAR de

Bragança (digestor sem aquecimento), o que esta correlacionado certamente com a qualidade do inóculo utilizado neste estudo. Peller e Gidaracos [15] relatam uma produção de metano de 259 L CH₄.kg⁻¹ SV para resíduos de azeitona; Fabbri *et al.* [16] em 2016 registraram um valor médio de 169 L CH₄.kg⁻¹ SV para bagaço de uva e Dinuccio *et al.* [17] apresentam valores de 218, 229 e 195 L CH₄.kg⁻¹ SV para resíduos de tomate, cevada e arroz, respetivamente. Neste estudo atingiram-se valores superiores aos obtidos em estudos similares utilizando outros resíduos agroindustriais, comprovando que o resíduo de kiwi possui características adequadas para o processo de digestão anaeróbia, sendo a sua valorização energética de extremo interesse.

Baseado em dados de Eriksson [18], o volume de biogás gerado no processo foi convertido no correspondente

volume de gás natural, atendendo ao poder calorífico do metano (5,7 kWh.Nm⁻³). Foi considerado para o efeito o ensaio a que corresponde o maior volume de biogás gerado (2.1), em que se registou uma produção de metano de 928 L.kg⁻¹ SV (1628 L biogás.kg⁻¹ SV; 57% CH₄). Para o gás natural o conteúdo energético é de 11 kWh.Nm⁻³ [18]; considerando o valor 0,0688 € do kWh no mercado doméstico, isto corresponde a um valor de 0,76 € por Nm³ de gás natural. Tendo em consideração o conteúdo energético do biogás com 57% de CH₄ (1 Nm³ biogás com 97% CH₄ = 9,67 kWh, [18]), por comparação com o gás natural obtém-se um valor de 0,39 € Nm⁻³ de biogás. Atendendo ao teor de sólidos voláteis do kiwi (16% em massa), por tonelada de resíduo é obtido um valor monetário bruto de 102 €.

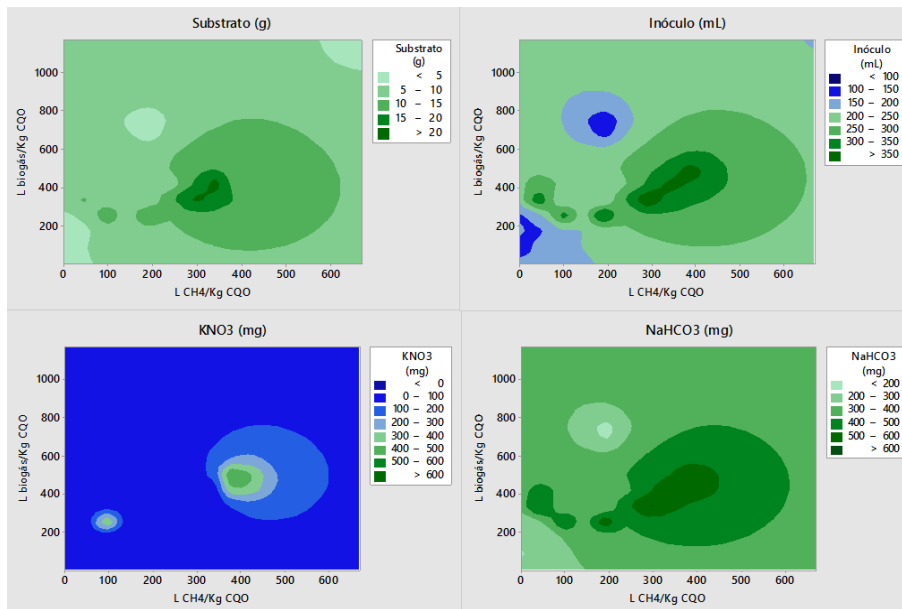


Fig. 2. Relação das condições iniciais.

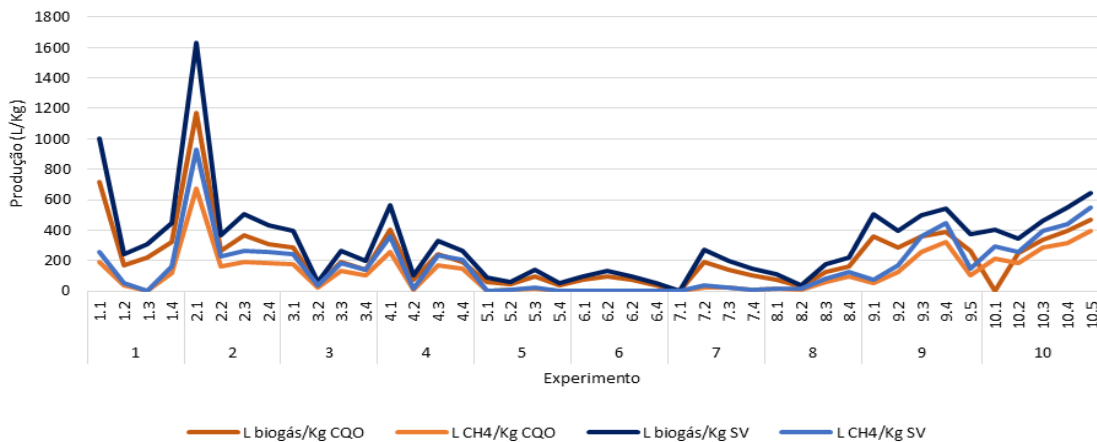


Fig. 3. Produção de biogás e metano

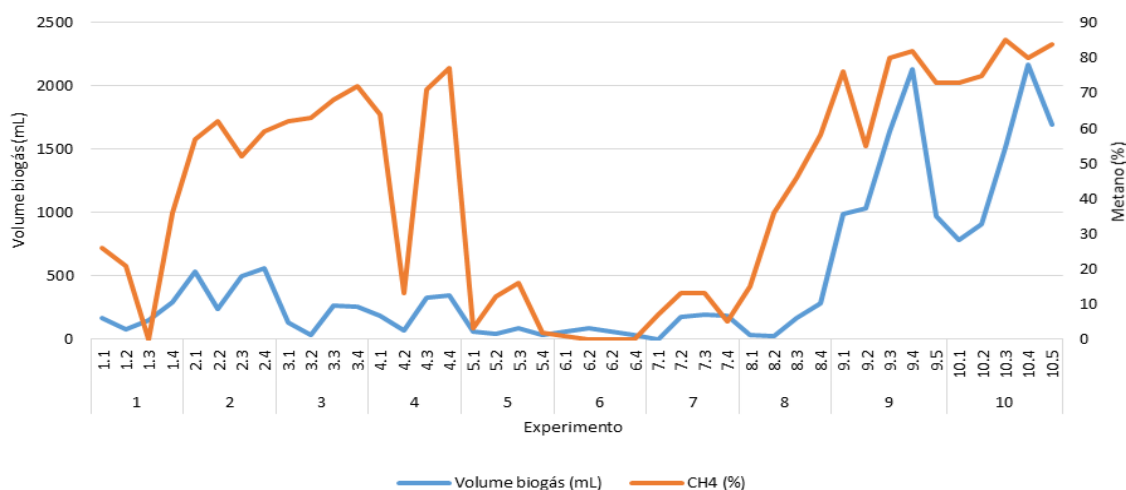


Fig. 4. Volume do biogás e percentagem de metano.

Diversos autores têm direcionado a sua investigação no sentido da valorização de resíduos sob o ponto de vista energético, ou mesmo resolver o problema com resíduos de diferentes tipos e origens. Na Tabela 3 são apresentados valores de produção de metano e qualidade de biogás para diferentes tipos de resíduo, incluindo os resultados mais favoráveis obtidos neste estudo.

Como se observa é ampla a gama do volume de metano gerado no processo de digestão anaeróbia, sendo que o valor obtido neste estudo é bastante satisfatório ($931 \text{ L CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ SV}$). Alguns autores registaram percentagens de metano superiores a 50%, valor considerado ponto de partida para tornar economicamente interessante a valorização energética. Neste estudo, um dos ensaios (10.3) proporcionou um valor bastante significativo, em torno de 85%.

TABELA II. VALORES DE PRODUÇÃO E QUALIDADE DE CH_4 PARA DIFERENTES RESÍDUOS

Tipo de substrato	L $\text{CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ SV}$	% de CH_4 no biogás	Referência
Bagaco de Uva	169	51	[16]
Cevada	229	60	[17]
Citrinos	176	57	[19]
Cortes de gramas	226	61	[20]
Esterco de vaca	68	44	[20]
Frutas e vegetais	430	61	[21]
Laranja	658	62	[1]
Milho	317	68	[17]
Oliva	259	81	[15]
Resíduos sólidos urbanos	350	64	[22]
Talos de algodão	242	55	[23]
Tomate	218	70	[17]
Kiwi	928	57	Este estudo
Kiwi	464	85	Este estudo

IV. CONCLUSÃO

Das 10 experiências realizadas, em duas foram obtidos resultados muito interessantes em relação à literatura; o ensaio com 1% de substrato (experiência 2) proporcionou uma produção de biogás de $1628 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ SV}$ com uma % CH_4 de 57% e o biogás de maior qualidade, com 85% de metano, foi obtido no ensaio com 5% de resíduo de kiwi (experiência 10.3). As experiências em que se avaliou o efeito da razão C:N foram as menos produtivas, possivelmente devido à inibição da atividade da população microbiana pelo KNO_3 . A qualidade do inóculo revelou-se determinante num conjunto de ensaios, nomeadamente quando a sua colheita foi realizada no inverno, com o digestor a apresentar temperaturas bastante baixas. De acordo com os valores mais favoráveis para a produção de biogás, por tonelada de resíduo de kiwi poderá ser obtido um valor monetário bruto de 102 €, resolvendo-se um problema de eliminação deste resíduo, com valorização energética simultaneamente.

AGRADECIMENTO

Este trabalho foi financiado pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE/LCM - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.

REFERÊNCIAS

- [1] A. P. Sanjaya, M. N. Cahyanto, R. Millati. Mesophilic batch anaerobic digestion from fruit fragments. *Renewable Energy*, vol. 98, pp. 135–141, 2016.
- [2] S. Nanda, J. Isen, A. K. & L. Dalai, J. A. Kozinski. Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. *Energy Conversion and Management*, vol. 110, pp. 296–30, 2016.
- [3] S. Kumar, N. Nimchuk, R. Kumar, J. Zietsman, T. Ramani, C. Spiegelman, M. Kenney. Specific Model for the Estimation of

- Methane Emission from Municipal Solid Waste Landfills in India. *Bioresource Technology*, vol. 216, pp. 981–987, 2016.
- [4] X. Fonoll, S. Astals, J. Dosta, J. Mata-Alvarez. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and fruit wastes: Evaluation of the transitory states when the co-substrate is changed. *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 1268-1274, 2015.
- [5] Y. Wu, C. Wang, X. Liu, H. Ma, J. Wu, J. Zuo, K. Wang. A new method of two-phase anaerobic digestion for fruit and vegetable waste treatment. *Bioresource Technology*, 211, 16-23. 2016.
- [6] M. Piatek, A. Lisowski, A. Kasprzycka, B. Lisowska. The dynamics of an anaerobic digestion of crop substrates with an unfavourable carbon to nitrogen ratio. *Bioresource Technology*, vol. 216, pp. 607–612, 2016.
- [7] X. Fonoll, S. Astals, J. Dosta., J. Mata-Alvarez. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and fruit wastes: Evaluation of the transitory states when the co-substrate is changed. *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 1268-1274, 2015.
- [8] C. Zhao, H. Yan, H. Liu, R. Zhang, C. Chen, G. Liu. Bio-energy conversion performance, biodegradability, and kinetic analysis of different fruit residues during discontinuous anaerobic digestion. *Waste Management*, vol. 52, pp. 295-301, 2016.
- [9] E. A. Scano, C. Asquer, A. Pistis, L. Ortu, V. Demontis, D. Cocco. Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. *Energy Conversion and Management*, vol. 77, pp. 22-30, 2014.
- [10] L. Zhang, Y. Lee, D. Jahng. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 5048-5059, 2011.
- [11] V. N. Gunaseelan. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, vol. 26, pp. 389-399, 2004.
- [12] APHA. Standard Methods for the examination of water and wastewater. AmericanPublic Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th Edition, Washington, 2012.
- [13] K. Buchauer. A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to wastewater and sludge treatment processes. *Water S. A*, vol. 24 (1), pp. 49-56, 1998.
- [14] S. Fiore, B. Ruffino, G. Campo, C. Roati, M. C. Zanetti. Scale-up evaluation of the anaerobic digestion of food-processing industrial wastes. *Renewable Energy*, vol. 96, pp. 949-959, 2016.
- [15] F. Pellerà, E. Gidakos. Effect of substrate to inoculum ratio and inoculum type on the biochemical methane potential of solid agroindustry waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4(3), pp. 3217–3229, 2016.
- [16] A. Fabbri, G. Bonifazi, S. Serranti. Micro-scale energy valorization of grape marcs in winery production plants, *Waste Management*, vol. 36, pp. 156–165, 2015.
- [17] E. Dinuccio, P. Balsari, F. Gioelli, S. Menardo. Evaluation of the biogas productivity potential of some Italian agro-industrial biomasses. *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 3780-3873, 2010.
- [18] O. Eriksson. Environmental technology assessment of natural gas compared to biogas. *Natural Gas*, Primoz Potocnik (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/9837, 2010. Available from: <https://www.intechopen.com/books/natural-gas/environmental-technology-assessment-of-natural-gas-compared-to-biogas>.
- [19] H. Su, F. Tan, Y. Xu. Enhancement of biogas and methanization of citrus waste via biodegradation pretreatment and subsequent optimized fermentation. *Fuel*, vol. 181, pp. 843-851, 2016.
- [20] T. G. Poulsen, L. Adelard. Improving biogas quality and methane yield via co-digestion of agricultural and urban biomass wastes. *Waste Management*, vol. 54, pp. 118-125, 2016.
- [21] E. A. Scano, C. Asquer, A. Pistis, L. Ortu, V. Demontis, D. Cocco. Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. *Energy Conversion and Management*, vol. 77, pp. 22-30, 2014.
- [22] L. Martin-Gonzalez, L. F. Colturato, X. Font, T. Vicent. Anaerobic codigestion of the organic fraction of municipal solid waste with FOG waste from a sewage treatment plant: Recovering a wasted methane potential and enhancing the biogas yield. *Waste Management*, vol. 30, pp. 1854-1859, 2010.
- [23] M. Adl, K. Sheng, A. Gharibi. Technical assessment of bioenergy recovery from cotton stalks through anaerobic digestion process and the effects of inexpensive pre-treatments. *Applied Energy*, vol. 93, pp. 251-260, 2012.