

II - 585 – ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA CODIGESTÃO DO SORO DE LEITE E DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE CERVEJARIA EM REATORES ANAERÓBIOS DESCONTÍNUOS

Caroline de Lima Silva⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Alexandre Rodrigues Ribeiro⁽²⁾

Cientista Ambiental. Mestre e Doutorando em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (USP).

Kauanna Uyara Devens⁽³⁾

Engenheira Ambiental. Mestra em Engenharia Agrícola pela Unioeste. Doutoranda em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (USP).

Gabriel Fontes Pereira⁽⁴⁾

Químico. Mestre e Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Edson Luiz Silva⁽⁵⁾

Professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Endereço⁽¹⁾: Rodovia Washington Luís, km 235, SP-310 – São Carlos – SP - CEP: 13565-905 – Brasil - Tel: +55 (19) 99630-7427 - e-mail: carolinels@estudante.ufscar.br

RESUMO

A produção de laticínios e de bebidas são setores amplamente difundidos no Brasil, e conseqüentemente, essas indústrias são, também, geradoras de grande quantidade de resíduos. Uma grande parte desses resíduos apresenta elevada concentração de matéria orgânica, fazendo surgir assim, a necessidade de tratamento, seja ele químico, físico ou biológico, para que a destinação seja adequada. Nesse sentido, destaca-se a digestão anaeróbia, a qual possibilita a remoção da matéria orgânica de substratos agroindustriais integrada à produção de biogás, que emerge em um cenário no qual os biocombustíveis tornaram-se uma alternativa necessária aos combustíveis de origem fóssil. A partir desses resíduos, cada metro cúbico de biogás seria capaz de gerar 1,43 KWh. Diante disso, é notória a necessidade de estudos que investiguem a utilização de substratos produzidos em larga escala no país, como o soro de leite e as águas residuárias de cervejaria, para a produção de biogás, visando o potencial de desenvolvimento tecnológico desse processo para ser aplicado industrialmente. Desta forma, o presente trabalho buscou avaliar a codigestão do soro de leite e de águas residuárias de cervejaria (real e sintética) objetivando a produção de biogás, focada em metano (CH₄), por meio de bateladas mesofílicas, com concentrações totais equivalentes a 10 g DQO.L⁻¹. Assim, os ensaios experimentais realizados resultaram em remoções de matéria orgânica superiores a 91,3% e em potenciais de produção acumulada de CH₄ acima de 2866,8 mL.L⁻¹, além de apresentarem grande confiabilidade em relação ao previsto pelo modelo adotado, com valores de R² superiores a 0,97.

PALAVRAS-CHAVE: Codigestão Anaeróbia, Soro de Leite, Águas Residuárias, Cervejaria, Biogás.

INTRODUÇÃO

A produção de biogás obtida por meio da digestão de resíduos agroindustriais está entre as áreas mais promissoras no desenvolvimento de biocombustíveis, exercendo papel importante diante da gestão de recursos naturais e da alta demanda energética mundial. O biogás não é somente um subproduto gerado pela biodigestão de resíduos, mas também um recurso renovável e um produto energético, capaz de sustentar atividades de produção. Além disso, possui vantagens em relação a outros combustíveis alternativos, como o etanol, uma vez que sua geração rompe com a concentração do controle de operações, dando autonomia e aproveitamento estratégico aos processos agroindustriais.

A digestão anaeróbia, por meio da degradação de matéria orgânica, gera dois principais componentes do biogás: o hidrogênio e o metano. Durante as rotas metabólicas de produção, podem também ser obtidos outros compostos de valor agregado, como álcoois e ácidos orgânicos. Essas rotas metabólicas são divididas em duas

etapas mais importantes: a acidogênese e a metanogênese, as quais são influenciadas por condições ótimas que envolvem uma série de parâmetros, como pH, temperatura e concentração do substrato.

Acerca do substrato, é possível notar altas gerações de resíduos advindos de processos produtivos, como na agricultura, pecuária e indústria. Devido à composição desses resíduos, o descarte e o tratamento caracterizam-se como gargalos produtivos, e por isso, a utilização destes na digestão anaeróbia é rentável, possibilitando a redução de matéria orgânica e viabilizando o descarte. O soro de leite, por exemplo, é um resíduo gerado em grandes quantidades na indústria de laticínios e um substrato excelente para a produção de biogás, visto sua composição. As águas residuárias de cervejarias também possuem as mesmas características, apresentando um elevado potencial energético.

Este trabalho avaliou a produção de biogás, focada em metano, utilizando como cosubstratos o soro de leite e água residuária de cervejaria real e sintética. Os ensaios foram realizados em batelada sob condições mesofílicas (30°C), com concentração de matéria orgânica de 10 g DQO.L⁻¹. A partir disso, foi possível analisar a codigestão, os parâmetros do processo e o potencial de produção acumulada de metano (CH₄), com o auxílio de uma ferramenta estatística.

OBJETIVOS

O objetivo geral do presente estudo é a avaliação da produção de biogás, focada em metano (CH₄), a partir da codigestão, em batelada mesofílica, do soro de leite e da água residuária de cervejaria real e sintética. Como objetivos específicos, destacam-se:

- Analisar e quantificar a produção de biogás por meio da codigestão anaeróbia da água residuária de cervejaria e do soro de leite, submetidos a ensaios em batelada;
- Comparar a remoção de matéria orgânica e a produção de biogás, utilizando água residuária de cervejaria real e sintética.

MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental da produção de biogás foi realizado em batelada mesofílica (mantidos em estufa sob T = 30°C), durante 50 dias, em frascos Duran de 2L, com volume útil de 1L. Foram realizados ensaios em duplicata, com concentrações totais equivalentes a 10 g DQO.L⁻¹, com soro de queijo e água residuária de cervejaria real ou sintética, na proporção 1:1 (v.v⁻¹) objetivando a codigestão.

Os substratos utilizados para a codigestão foram o soro de leite, advindo da empresa Leitesol Indústria e Comércio S.A. (Bragança Paulista – SP), com composição de 75% em lactose, a água residuária de cervejaria real (ARC real), proveniente da Cervejaria Ópera (Araraquara-SP) e a água residuária de cervejaria sintética (ARC sint.), formulada em laboratório, de acordo com Chen *et al.* (2016). Esses substratos foram previamente caracterizados de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012) e as concentrações de matéria orgânica (demanda química de oxigênio) para cada um deles estão expostas na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Caracterização dos substratos utilizados para a codigestão.

Substratos	Concentração de matéria orgânica
Soro de leite (g DQO.g ⁻¹)	1,048
ARC real (g DQO.L ⁻¹)	13,03
ARC sint. (g DQO.L ⁻¹)	14,00

Além disso, o inóculo utilizado foi o lodo granular anaeróbio, proveniente de um reator UASB destinado para o tratamento de águas residuárias de abatedouro de aves, da Avícola Dakar S/A (Tietê – SP), equivalente a 10% do volume útil de cada frasco, isto é, 100 mL, quantidade que foi triturada em liquidificador para ser inoculada. Foram adicionados também, um meio nutritivo, proposto por Del Nery (1987), composto por

nutrientes capazes de estimular o crescimento celular durante o processo (Tabela 2), e 1gNaHCO₃.g DQO-1. L-1 a fim de tamponar o meio reacional.

Tabela 2: Composição do meio nutricional proposto por Del Nery.

Componentes	Concentração (mg.L ⁻¹)
Ureia	125,0
Sulfato de níquel	1,0
Sulfato ferroso	5,0
Cloreto férrico	0,5
Cloreto de cálcio	47,0
Cloreto de cobalto	0,08
Óxido de selênio	0,07
Fosfato de potássio monobásico	85,0
Fosfato de potássio dibásico	21,7
Fosfato de sódio dibásico	33,4

Portanto, o pH foi ajustado entre 7,5 e 8,5 e os frascos foram purgados com gás nitrogênio durante cinco minutos e então, selados com butilas, visando garantir as condições necessárias ao crescimento anaeróbico dos microrganismos.

Acerca dos métodos de análise, o pH e a demanda química de oxigênio (DQO) foram verificados conforme metodologias presentes no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Nesse sentido, o pH foi aferido e corrigido diariamente com NaOH 6M ou HCl 30% a fim de garantir que o reator permanecesse em condições ótimas, e a DQO analisada semanalmente, para avaliar o perfil de remoção da carga orgânica. Já a produção volumétrica de biogás foi quantificada diariamente pelo deslocamento de uma solução salina acidificada, em uma proveta.

A fim de avaliar o percentual de metano, a composição do biogás foi obtida a partir de cromatografia gasosa, por meio do cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu, modelo GC-2010. Por fim, para análise dos resultados, foi utilizada a equação de Gompertz (Equação 1) modificada por Zwietering *et al.* (1990), e implementada com o auxílio do software *STATISTICA 10.0*.

$$H = P * \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m * e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad \text{(Equação 1)}$$

Na qual:

H = Produção acumulada de biogás (mL.L⁻¹);

P = Potencial máximo de produção de biogás (mL.L⁻¹);

R_m = Taxa máxima de produção de biogás (mL.L⁻¹.h⁻¹);

e = 2,718281828;

λ = Tempo de fase *lag* (h), período de adaptação da cultura, no qual a fermentação não teve início.

RESULTADOS OBTIDOS

As eficiências de remoção de matéria orgânica foram de 95,2% para a codigestão entre soro de leite e ARC real e 91,3% para a codigestão entre soro de leite e ARC sintética, demonstrando elevado potencial de tratamento destes substratos em digestão anaeróbia mesofílica em reator em batelada.

Assim, na Figura 1 são apresentadas as produções acumuladas de CH₄ (mL.L⁻¹) na codigestão do soro de leite e da água residuária de cervejaria real ou sintética, para a concentração de 10 g DQO.L⁻¹, durante aproximadamente 50 dias de ensaios.

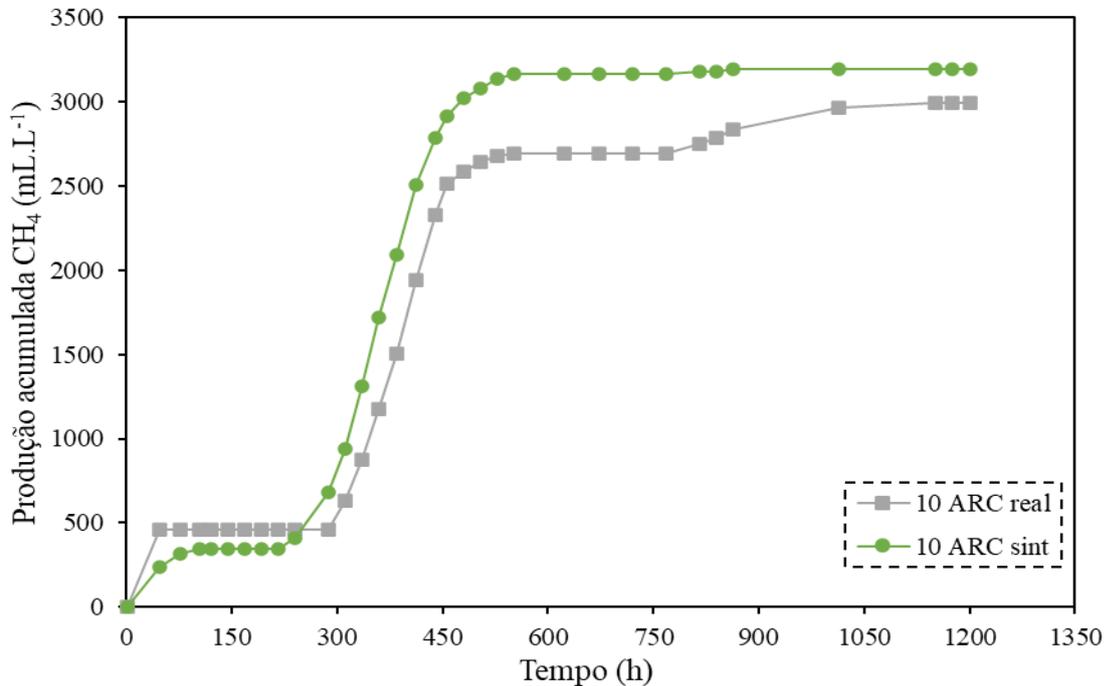


Figura 1: Curvas de produção acumulada de CH₄ para os ensaios em batelada mesofílica.

Com intuito de ajustar os dados experimentais ao modelo cinético desenvolvido por Gompertz, são observados na Tabela 3 os valores dos potenciais de produção acumulados de CH₄, as taxas máximas de produção de CH₄ e as durações da fase *lag*, a partir dos ensaios realizados (soro de leite + ARC real e soro de leite + ARC sint.). Vale ressaltar que na Tabela 3 também são apresentados os valores de correlação (R²) entre os dados observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo cinético, que evidencia a proximidade dos resultados experimentais de produção acumulada de CH₄ com o potencial de produção acumulado obtido a partir do modelo.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos da codigestão em batelada mesofílica de soro de leite e águas residuárias da cervejaria (real e sintética) na concentração inicial de 10 g DQO.L⁻¹.

Parâmetros cinéticos	Soro de leite + ARC real	Soro de leite + ARC sint.
P (mL.L⁻¹)	2866,8	3219,0
R_m (mL.L⁻¹.h⁻¹)	14,1	17,1
λ (h)	266,01	251,9
R²	0,97	0,99

Assim, por meio do ajuste proposto, obtiveram-se os resultados apresentados nas Figuras 2 com a codigestão de 10 g DQO.L⁻¹ de soro de leite e ARC real e na Figura 3 com a codigestão de 10 g DQO.L⁻¹ de soro de leite e ARC sintética, demonstrando a proximidade entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo cinético.

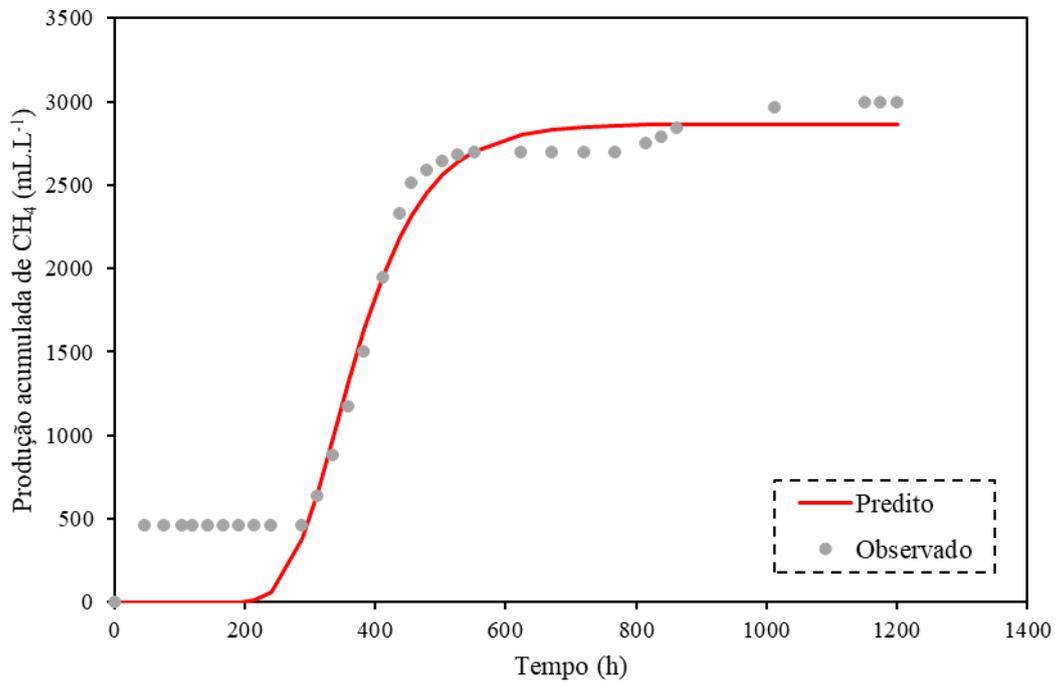


Figura 2: Produção acumulada observada e prevista para a codigestão de 10 g DQO.L⁻¹ de ARC real e soro de leite.

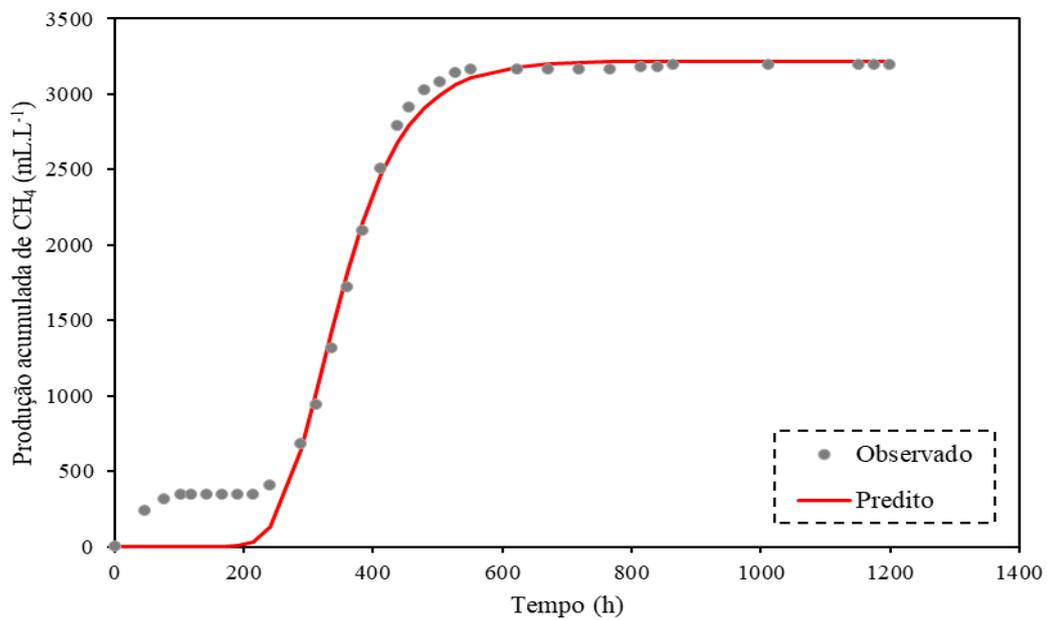


Figura 3: Produção acumulada observada e prevista para a codigestão de 10 g DQO.L⁻¹ de ARC sintética e soro de leite.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com base nos resultados observados na codigestão de 10 g DQO.L⁻¹ do soro de leite e das águas residuárias da cervejaria (real e sintética), avalia-se que as fases *lag*, exponenciais e estacionárias foram bem definidas a partir dos dados de produção acumulada de CH₄. No entanto, os reatores apresentaram uma fase *lag* equivalente a cerca de 20% do tempo total de ensaio.

Em relação à análise cinética de Gompertz os resultados de R² (acima de 0,97) para ambos os ensaios demonstraram uma boa correlação entre os dados obtidos experimentalmente e os dados obtidos a partir do ajuste ao modelo. Contudo, é possível notar que os reatores operados com água residuária sintética resultaram em valores mais lineares e próximos ao predito do que os operados com água residuária real. Isso se deve ao fato do efluente adquirido de cervejaria sofrer maiores interferências em sua composição, pelas características intrínsecas ao processo de produção do local, e também pelo armazenamento.

Os valores de potencial de produção acumulada de CH₄ foram acima de 2800 mL.L⁻¹, sendo que o potencial de produção acumulado na codigestão entre o soro de leite e ARC sintética foi de 3219,0 mL.L⁻¹, valor próximo ao observado entre a codigestão entre o soro de leite e ARC real na mesma concentração de substrato, indicando que o efluente sintético simula de forma satisfatória o efluente real, sem afetar a afinidade dos microrganismos aos substratos.

Os valores de λ de 266 h e 251,9 h para as codigestões entre soro de leite e ARC real e soro de leite e ARC sintética, respectivamente, corroboram os resultados anteriores, indicando que independente da água residuária de cervejaria utilizada, o tempo de adaptação dos microrganismos e início da produção exponencial de metano são similares. Assim como os valores de R_m de 14,1 mL.L⁻¹.h⁻¹ (soro de leite e ARC real) e 17,1 mL.L⁻¹.h⁻¹ (soro de leite e ARC sintética) que demonstraram que a produção em mLCH₄ por litro a cada hora foram semelhantes.

Em suma, estes resultados demonstraram que a codigestão do soro de leite e águas residuárias de cervejaria em reatores anaeróbios, em batelada mesofílica, apresentam, além de elevadas remoções de tratamento de matéria orgânica (> 91,3%), um ótimo potencial de produção de metano (>2866,8 mL.L⁻¹), sem inibição da concentração de substrato na DQO de 10 g.L⁻¹.

CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado, concluiu-se que os ensaios de codigestão dos substratos de soro de leite e água residuária de cervejaria, tanto real quanto sintética, mostraram-se eficientes na produção de biogás e na remoção de matéria orgânica. O potencial de produção acumulada de CH₄ permaneceu acima de 2866,8 mL.L⁻¹ e as remoções de substratos acima de 91,3% independente da origem da água residuária (real ou sintética). Os resultados indicaram afinidade do consórcio microbiano aos cossustratos do processo em batelada mesofílica.

Pelas análises cinéticas implementadas nos reatores de 10 g DQO.L⁻¹, pôde-se verificar a confiabilidade dos resultados experimentais, uma vez que os valores de R² foram equivalentes a 0,97 e 0,99, sendo referentes ao soro de leite/água residuária de cervejaria real e soro de leite/água residuária de cervejaria sintética, respectivamente, além da similaridade dos valores de P (potencial máximo de produção de biogás) e de λ (tempo de fase *lag*) obtidos pelo modelo previsto por Gompertz e pelas análises experimentais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro provido pelo Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP/FINEP 39.1) e o apoio da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA – American Public Health Association. Standard methods for examination of water and wastewater. 22 ed., Washington DC, USA, 2012.
2. ARANTES, M. K., SEQUINEL, R., ALVES, J. H., MACHADO, B., FIORINI, A., SILVA, E. A. Improvement of biohydrogen production from brewery wastewater: Evaluation of inocula, support and reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 45, n. 8, p. 5216–5226, 2020.
3. CHEN, H., CHANG, S., GUO, Q., HONG, Y., WU, P., Brewery Wastewater treatment using an anaerobic membrane bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, v.105, p. 321-331, 2016.
4. CRUZ-LÓPEZ, A., CRUZ-MÉNDEZ, A., SUÁREZ-VÁZQUEZ, S. I., REYNA-GÓMEZ, L. M., PECINA-CHÁCON, D. E., GÓMEZ, H. L. Effect of Hydraulic Retention Time on Continuous Biohydrogen Production by the Codigestion of Brewery Wastewater and Cheese Whey. *Bioenergy Research*, 2022.
5. DEL NERY, V. Utilização de lodo anaeróbico imobilizado em gel no estudo de partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo. Dissertação de Mestrado em Hidráulica e Saneamento - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1987. doi:10.11606/D.18.2016.tde-05122016-090836.
6. FUENTES, K. L.; TORRES-LOZADA, P.; CHAPARRO, T. R. Beverage wastewater treatment by anaerobic digestion in two-stages for organic matter removal and energy production. *Biomass and Bioenergy*, v. 154, 2021.
7. RIBEIRO, A. R. Produção fermentativa de biocombustíveis, em reatores em batelada, a partir de biomassa vegetal sob condições mesofílicas. Trabalho de qualificação da Pós-Graduação na Universidade De São Paulo Escola De Engenharia De São Carlos Departamento De Hidráulica E Saneamento, 2018.
8. SIVAGURUNATHAN, P.; SEN, B.; LIN, C. Y. High-rate fermentative hydrogen production from beverage wastewater. *Applied Energy*, v. 147, p. 1–9, 2015.
9. SZAJA, A.; MONTUSIEWICZ, A. Enhancing the co-digestion efficiency of sewage sludge and cheese whey using brewery spent grain as an additional substrate. *Bioresource Technology*, v. 291, 2019.
10. VERONEZE, M. L. Avaliação Da Produção De Biogás A Partir De Água Residuária De Cervejaria, Dissertação da Pós-Graduação de Engenharia em Energia na Agricultura na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2019.
11. ZWIETERING, I. JONGENBURGER, F. M. ROMBOUTS, AND K. VAN T RIET. Modeling of the bacterial growth curve. *Appllied Environ. Microbiol.* v.56, p.1875–1881. 1990. <https://doi.org/10.1128/AEM.56.6.1875-1881>.