

EFEITO DE DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS NA CINÉTICA DE PRODUÇÃO DE METANO DE CAMA DE FRANGO

Gaspareto, T.C.*¹; Steinmetz, R.L.R.²; Goldschmit, F.A.²; Venturin, B.³; Treichel, H.¹; Kunz, A.^{1,2,3}

¹Universidade Federal da Fronteira Sul, Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, campus Erechim, RS.

²Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brasil.

³Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus Cascavel, PR;
taisgaspareto@hotmail.com

RESUMO: Devido ao sistema intensivo de produção de frango de corte são geradas elevadas quantidades de resíduos como a cama de frango. A digestão anaeróbia é uma tecnologia de interesse para o tratamento de resíduos provenientes da agroindústria brasileira. No entanto, quando aplicada a cama de frango apresenta limitações devido as características recalcitrantes da mesma, sendo recomendada a aplicação de pré-tratamentos para aumento da velocidade de hidrólise, redução no tempo de retenção hidráulico e maior produção de biogás/metano. No presente estudo objetivou-se avaliar a influência dos pré-tratamentos com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ultrassom (US) nos parâmetros cinéticos de produção de metano a partir da cama de frango. O equipamento AMPTS II foi utilizado para Testes de Potencial Bioquímico de Metano (PBM) foram conduzidos automaticamente (AMPTS II, Bioprocess Control) de acordo com a norma VDI 4630. O modelo de Gompertz modificado foi aplicado para melhor entendimento da cinética do processo após os pré-tratamentos. Foram testadas três condições de pré-tratamento com H₂O₂ a 0,14% v.v⁻¹ e US a 700 W durante 3 minutos. Na primeira condição de ensaio a amostra foi pré-tratada somente com US, na segunda condição foi pré-tratada com peróxido de hidrogênio e na terceira condição foi pré-tratada com H₂O₂ seguido de ultrassom. Embora a produção máxima de metano não tenha apresentado diferença significativa ($p \leq 0.05$) entre os pré-tratamentos, a amostra pré-tratada com ultrassom apresentou redução na fase lag do processo de digestão anaeróbia da cama de frango.

Palavras-chave: hidrólise, avicultura, Modelo de Gompertz.

EFFECT OF DIFFERENTS PRETREATMENTS ON METHANE PRODUCTION KINETICS OF POULTRY LITTER

ABSTRACT: Due to the intensive system of broilers production, high amounts of residues with polluting potential such as poultry litter are generated. Anaerobic digestion is an interesting technology for the treatment of residues from the Brazilian agroindustry. However, when applied to poultry litter, it has limitations because of its recalcitrant characteristics. In this way, it is recommended to apply pretreatments to improve the hydrolysis rate, reduction of hydraulic retention time and higher production of biogas/methane. The present study aimed to evaluate the influence of the pretreatments with hydrogen peroxide (H₂O₂) and ultrasound (US) on the kinetic parameters of methane production from poultry litter. Biochemical Methane Potential (BMP) were performed using an automatic apparatus device (AMPTS II, Bioprocess Control), following the international standard VDI 4630 test. Modified Gompertz model was applied for a better understanding the kinetics of the process after the pretreatments. Three pretreatment conditions were tested with 0.14% v.v⁻¹ H₂O₂ and 700 W US for 3 minutes. In the first test condition the sample was pretreated only with ultrasound, in the second condition it was pretreated with hydrogen peroxide and in the third condition it was pretreated with peroxide followed by ultrasound. Although the maximum methane production did not present a significant difference ($p \leq 0.05$) between the pre-treatments, the pre-treated sample with ultrasound showed a reduction in the lag phase of the anaerobic digestion process of the poultry litter.

Keywords: hydrolysis, poultry farming, Gompertz model.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por carne de frango e seus derivados faz da atividade avícola uma das indústrias que mais cresce em todo o mundo (POLESEK-KARCZEWSKA et al., 2018). No entanto, a produção em desenvolvimento intensivo leva ao aumento na geração de resíduos como a cama de frango (BURRA et al., 2016). A cama de frango corresponde a soma do material utilizado como cama (ex: maravalha, palha, etc) juntamente com as fezes, penas e descamações epiteliais das aves, restos de comida e água. (DALÓLIO et al, 2017; KELLEHER et al, 2002; LYNCH et al, 2013; MANTE; AGBLEVOR, 2010). A digestão anaeróbia é um processo biológico destinado a degradação de substratos orgânicos e é realizada por comunidades microbianas robustas e de cultura mista na ausência de oxigênio tendo como produto final o biogás (KHANAL, 2008) e um digestato rico em nutrientes que podem agregar valor a atividade (RICO-CONTRERAS et al, 2017). No entanto, a rota anaeróbia aplicada a cama de frango é caracterizada por algumas limitações, tais como, baixa velocidade de hidrólise na cama seca e degradação pouco eficiente (SHEN; ZHU, 2018). A indústria avícola busca constantemente oportunidades para tornar o setor ainda mais rentável (RICO-CONTRERAS et al, 2017). Pré-tratamentos aliados a digestão anaeróbia tornam-se alternativas interessantes à redução do tempo de retenção hidráulico do processo e ao incremento na produção de biogás. O presente estudo teve como principal objetivo avaliar a influência de diferentes pré-tratamentos com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ultrassom (US) nos parâmetros cinéticos de produção de metano a partir da digestão anaeróbia de cama de frango.

MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de cama de frango utilizada no estudo foi coletada em uma granja comercial localizada na cidade de Jaborá - SC (-27°10'33" latitude e -51°44'01" longitude) após 12 lotes de produção de frangos de corte tendo maravalha como material inicial. Devido a heterogeneidade da cama de frango, a amostra coletada (5 kg) foi homogeneizada (homogeneizador em Y) e quarteada (Marca Humboldt, modelo H-3980) a fim de se obter frações semelhantes.

Para a caracterização da amostra bruta foram realizadas determinações da série de sólidos (sólidos totais, fixos e voláteis), nitrogênio total Kejedhal, fósforo total, potássio e carbono orgânico total, como mostra a Tabela 1, de acordo com APHA (2012).

O experimento foi conduzido no Laboratório de Estudos em Biogás, da Embrapa Suínos e Aves, aplicando-se a combinação de três ensaios com diferentes condições de pré-tratamento com peróxido de hidrogênio (0,14% v.v⁻¹) e ultrassom (700 W durante 3 minutos). Em cada ensaio foram utilizados 6,79 g de amostra em 68 mL de água (correspondente a 10% de matéria seca). Como condição controle foi utilizada somente a amostra suspensa em água. Na primeira condição de ensaio a amostra suspensa em água foi pré-tratada somente com ultrassom, na segunda condição foi pré-tratada com peróxido de hidrogênio e na terceira condição foi pré-tratada com peróxido seguido de ultrassom. Os testes foram conduzidos em triplicata e diretamente nos frascos reatores (500 mL) utilizados durante os ensaios de produção de metano.

A produção de metano foi mensurada por meio do sistema automático para testes de Potencial Bioquímico de Metano (AMPTS II, Bioprocess Control, Suécia), em condições mesofílicas (37 ± 1 °C). Aos reatores contendo as amostras pré-tratadas, como descrito anteriormente, foram adicionados 400 g de inóculo aclimatado em condições mesofílicas (37 ± 1 °C), preparado conforme descrito por Steinmetz et al. (2016). A contribuição do gás proveniente do inóculo foi avaliada em ensaio paralelo (sem adição de substrato), o qual foi subtraído da fração de inóculo adicionado em cada teste. Como controle positivo para o ensaio de digestão anaeróbia utilizou-se celulose microcristalina de alta pureza. A concentração de sólidos voláteis em cada reator foi fixada em 10% (m.v⁻¹) e os testes foram considerados finalizados quando a produção diária de metano foi inferior a 1% do montante produzido (VDI 4630, 2006).

O efeito dos pré-tratamentos foi avaliado através do cálculo dos parâmetros; potencial máximo de produção de metano, velocidade máxima de produção de metano e tempo de duração da fase laG, aplicando-se o modelo não linear de Gompertz (equação 1) (WARE; POWER, 2017). A comparação dos parâmetros do modelo de regressão não linear (A, *rm*, λ), foi realizada com o auxílio do *Software Statistic 12*.

$$M(t) = A * \exp \left(-\exp \left(\left(\frac{r m}{A} \right) * (\lambda - t) * e^1 + 1 \right) \right) \quad (1)$$

Onde A é o potencial máximo de produção de CH_4 ($\text{mL}_{\text{NCH}_4} \cdot \text{g}_{\text{SV}}^{-1} \cdot \text{adic}$), r_m é a velocidade máxima de produção de CH_4 ($\text{mL}_{\text{NCH}_4} \cdot \text{g}_{\text{SV}}^{-1} \cdot \text{adic}$); λ : fase lag (d).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização da cama de frango utilizada é apresentada na Tabela 1. O modelo não linear de Gompertz foi ajustado às cinéticas de produção de metano em cada tratamento, conforme mostra a Tabela 2. Nota-se valores de coeficiente de determinação (R^2) superiores a 0,99 em todos os tratamentos. A avaliação da produção máxima de metano não apresentou diferença significativa ($p \leq 0.05$) entre os pré-tratamentos, tendo resultados entre $58,7 \pm 8,6$ e $70,9 \pm 3,3 \text{ mL}_{\text{NCH}_4} \cdot \text{g}_{\text{SV}}^{-1} \cdot \text{adic}$.

Na velocidade máxima de produção de metano (r_m) nenhum dos pré-tratamentos diferiram estatisticamente do controle ($17,6 \pm 2,8 \text{ mL}_{\text{NCH}_4} \cdot \text{g}_{\text{SV}}^{-1} \cdot \text{adic}$), porém observa-se que numericamente as condições com ultrassom tanto na ausência ($\text{mL}_{\text{NCH}_4} \cdot \text{g}_{\text{SV}}^{-1} \cdot \text{adic}^{-1}$) quanto na presença de peróxido de hidrogênio ($18,9 \pm 0,6 \text{ mL}_{\text{NCH}_4} \cdot \text{g}_{\text{SV}}^{-1} \cdot \text{adic}$) proporcionaram médias levemente superiores.

Os pré-tratamentos com ultrassom apresentaram diferença significativa ($p \leq 0.05$) na redução da fase adaptativa (lag- λ), refletindo na redução de tempo da ocorrência das velocidades máximas de produção de metano (Dia da r_m), que foram de $2,3 \pm 0,1$ dias para o controle, $1,6 \pm 0,1$ para US e $1,4 \pm 0,0$ para $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{US}$. Possivelmente o ultrassom proporcionou a quebra estrutural de compostos complexos, redução da dimensão das partículas e aumento da área biodisponível da cama de frango, favorecendo a aclimação e desenvolvimento dos microrganismos no meio (CHU et al., 2001; ZOU et al, 2016).

No pré-tratamento com peróxido de hidrogênio, não foi observada influência na cinética, possivelmente devido a baixa concentração usada nos testes. Venturin et al (2018), obtiveram aumento de 22% no potencial bioquímico de biogás ao estudar o efeito do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio (12% v.v⁻¹), sobre a fração lignocelulósica do caule de milho. Assim, uma alternativa para incremento na produção de biogás de cama de frango, seria a solubilização (em H_2O), seguido por um processo de separação da fração lignocelulósica e solúvel, com aplicação de H_2O_2 na fração fibrosa.

CONCLUSÃO

A aplicação da modelagem matemática possibilitou melhor avaliação e interpretação do comportamento do substrato durante o processo de digestão anaeróbia. Embora os pré-tratamentos estudados não tenham ocasionado mudanças no potencial bioquímico de metano da amostra, o processo de ultrassom mostrou-se promissor, pois promove redução do tempo de duração da fase lag, tornando a cama de frango um substrato mais propício para o processo de digestão anaeróbia.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), CNPq e projeto Biogásfert-TT (Embrapa).

REFERÊNCIAS

- APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22th ed. Washington: APHA, 2012.
- BURRA, K. G., HUSSEIN, M.S., AMANO, R.S., GUPTA, A.K., Syngas evolutionary behavior during chicken manure pyrolysis and air gasification. **Applied Energy**, v. 181, p. 408-415, 2016.
- CHU, C. P., CHANG, B., LIAO, G.S., JEAN, D.S., LEE, D.J., Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1038–1046, 2001.
- DALÓLIO, F.S., SILVA, J.N., OLIVEIRA, A.C., TINÓCO, I.F., BARBOSA, R.C., RESENDE, M.O., ALBINO, L.F., COELHO, S.T., Poultry litter as biomass energy: a review and future perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 76, p.941-949. 2017.
- KHANAL, S. K. Anaerobic biotechnology for bioenergy production: Principles and Applications. p. 308, 2008.
- KELLEHER, B. P., LEAHY, J.J., HENIHAN, A.M., O'DWYER, T.F., SUTTON, D., LEAHY, M.J., Advances in poultry litter disposal technology - A review. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 27–36, 2002.

LYNCH, D., HENIHAN, A.M., BOWEN ET AL., B., LYNCH, D., MCDONNELL, K., KWAPINSKI, W., LEAHY, J.J., Utilisation of poultry litter as an energy feedstock. **Biomass and Bioenergy**, v. 49, n. 0, p. 197–204, 2013.

MANTE, O. D.; AGBLEVOR, F. A., Influence of pine wood shavings on the pyrolysis of poultry litter. **Waste Management**, v. 30, n. 12, p. 2537–2547, 2010.

POLESEK-KARCZEWSKA, S., TURZYŃSKI, T., KARDAŚ, D., HEDA, L., Front velocity in the combustion of blends of poultry litter with straw. **Fuel Processing Technology**, v. 176, n. april, p. 307–315, 2018.

RICO-CONTRERAS, J.O., AGUILAR-LASSERRE .A.A., MENDEZ-CONTRERAS, J.M., LOPEZ-ANDRES, J.J., CID-CHAMA, G., Moisture content prediction in poultry litter using artificial intelligence techniques and monte carlo simulation to determine the economic yield from energy use. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 254–267, 2017.

SHEN, J.; ZHU, J. Kinetics of poultry litter in a leach bed reactor with agitation based on two mechanisms: enzymatic hydrolysis and direct solubilization. **Biochemical Engineering Journal**, v. 135, p. 115–122, 2018.

STEINMETZ, R. L. R., MEZZARI, P.M., SILVA, M.L.B., KUNZ, A., AMARAL, A.C., TÁPPARO, D.C., SOARES, H.M., Enrichment and acclimation of an anaerobic mesophilic microorganism's inoculum for standardization of bmp assays. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 21–28, 2016

SIQUEIRA, D.P., COLLA, L.M., ALVES, S.L., BENDER, J.P., STEINMETZ, R.L.R., KUNZ, A., GONGARO, G., TREICHEL, H., Effect of pretreatments on corn stalk chemical properties for biogas production purposes. **Bioresource Technology**, v. 266, p. 116–124, 2018.

VDI 4630. Fermentation of organic materials – characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. **The Association of German Engineers**, Düsseldorf, Germany. 2006.

ZOU, S., WANG, X., CHEN, Y., WAN, H., FENG, Y., Enhancement of biogas production in anaerobic co-digestion by ultrasonic pretreatment. **Energy Conversion and Management**, v. 112, p. 226–235, 2016.

WARE, A.; POWER, N. Modelling methane production kinetics of complex poultry slaughterhouse wastes using sigmoidal growth functions. **Renewable Energy**, v. 104, p. 50–59, 2017.

Tabela 1. Características físicas e químicas da cama de frango com 12 lotes de produção.

Parâmetro	Cama de frango 12 lotes
Sólidos Totais (% , m m ⁻¹)	76,88
Sólidos Fixos (% , m m ⁻¹)	37,7
Sólidos voláteis (% , m m ⁻¹)	39,17
Relação C/N	7,73
N _{Total} (% , m m ⁻¹)	2,68
C _{Total} (% , m m ⁻¹)	20,71
P _{Total} (% , m m ⁻¹)	1,45
K _{Total} (% , m m ⁻¹)	2,95

Tabela 2. Descrição das cinéticas obtidas com o Modelo de Gompertz para os parâmetros de potencial máximo de produção de CH₄ (A), velocidade máxima de produção de CH₄ (r_m), dia de ocorrência da

Pré-Tratamento	A (NmLCH ₄ g SV ⁻¹)	r _m (NmLCH ₄ g SV ⁻¹ d ⁻¹)	Dia da r _m (d)	λ (d)	R ²
Controle	70,9 ± 3,3 ^a	17,6 ± 2,8 ^{bc}	2,3 ± 0,1 ^d	0,9 ± 0,1 ^f	0,9965 ± 0,0028
US	69,8 ± 3,1 ^a	20,4 ± 3,3 ^c	1,6 ± 0,1 ^e	0,3 ± 0,1 ^g	0,9905 ± 0,0056
H ₂ O ₂	58,7 ± 8,6 ^a	15,5 ± 2,6 ^b	2,1 ± 0,2 ^d	0,6 ± 0,2 ^f	0,9922 ± 0,0114
H ₂ O ₂ +US	64,7 ± 2,2 ^a	18,9 ± 0,6 ^{bc}	1,4 ± 0,0 ^e	0,1 ± 0,0 ^g	0,9972 ± 0,0002

velocidade máxima de produção de CH₄ (Dia da r_m), fase lag (λ) e coeficiente de determinação (R²)

Onde: CF= Cama de Frango, US= Ultrassom, H₂O₂ = Peróxido de Hidrogênio.

*Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferença significativa entre elas p ≤ 0.05.