Adição de óleo e lipase sobre a biodigestão anaeróbia de dejetos suínos

Adding oil and lipase on the anaerobic digestion of pig manure

João Paulo Rodrigues^{I*} Ana Carolina Amorim Orrico^{II} Marco Antonio Previdelli Orrico Junior^{II} Leonardo de Oliveira Seno^{II} Laura Costa de Araújo^I Natália da Silva Sunada^I

RESUMO

O objetivo do trabalho foi verificar a eficiência da co-digestão anaeróbia dos dejetos suínos com crescentes níveis de adição de óleo de descarte e lipase. Foram testadas quatro doses de óleos (8, 12, 16 e 20g kg⁻¹ de substrato) e 3 doses de lipase (1, 2 e 3g kg-1 de substrato). Os parâmetros avaliados foram: redução de sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e número mais provável (NMP) de coliformes totais (CT) e termotolerantes (CTT), além do pH, demanda química de oxigênio (DQO), produção e potenciais de produção de biogás. Os resultados demonstraram que houve influência das adições de óleo e lipase sobre as reduções de ST SV e pH do efluente, seguindo um modelo de predição linear e decrescente. As reduções do NMP de CT e CTT foram mais elevadas nos tratamentos com maior adição de óleo e lipase. A produção de biogás apresentou uma correlação negativa com as adições de lipase, sendo que estas proporcionaram efeito linear decrescente sobre os potenciais de produção de biogás/kg de dejeto, ST e SV adicionado. As adições de óleo e lipase não proporcionam efeitos favoráveis sobre as produções de biogás.

Palavras-chave: biogás, enzima, lipídeo, resíduo, suíno.

ABSTRACT

The goal this paper was to verify the efficiency of the anaerobic co-digestion of manure with increasing levels of added oil disposal and lipase. Were tested four levels oil (8, 12, 16 and 20 g kg⁻¹ substrate) and 3 doses of lipase (1, 2, 3g⁻¹ kg of substrate). The parameters evaluated were: reduction of total solids (TS), volatile solids (VS) and most probable number (MPN) of total coliforms (TC) and thermophilic (TTC), in addition to pH, chemical oxygen demand (COD), production and potential biogas production. The results demonstrated the influence of additions of oil and lipase to the reductions in SV and ST effluent pH, following a model of linear prediction and descending. The reductions in MPN of TC and TTC were higher in treatments with more adding oil and lipase. Biogas production showed a negative correlation with the additions of

lipase, and these yielded linear effect on the potential of biogas/kg of manure, ST and SV added. The additions of oil and lipase did not provide favorable effects on biogas production.

Key words: biogas, enzyme, fat, waste, swine.

A biodigestão anaeróbia apresenta-se como uma excelente alternativa para o tratamento e reciclagem energética dos nutrientes contidos nos dejetos de suínos, reduzindo o potencial poluidor e os riscos sanitários, além de promover a geração do biogás.

No entanto os rendimentos de biogás podem variar em função da qualidade do resíduo adicionado ao biodigestor e grau de diluição, conforme observado por ORRICO JÚNIOR et al. (2010), que verificaram valores entre 684 e 1315 litros de biogás kg-1 de ST reduzido no biodigestor. Esses resultados expressam o elevado potencial de recuperação energética dos dejetos de suínos, no entanto ainda existem possibilidades de melhoria nestes rendimentos, por exemplo, por meio da co-digestão com resíduos que complementem a composição dos substratos e assim permitam a melhoria da biodegradabilidade no interior dos biodigestores.

O óleo de descarte, por apresentar alta carga orgânica, com DQO aproximada de 82000g de O₂ L⁻¹, pode aumentar a produção de biogás e assim melhorar a degradação do dos dejetos de suínos pelos biodigestores. A desvantagem da utilização de resíduos lipídicos é que podem ocorrer significativas

¹Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), 79804-970, Dourados, MS, Brasil. E-mail: joaopauloriobte@hotmail.com. *Autor para correspondência.

^{II}Curso de Zootecnia, Faculdade de Ciências Agrárias, UFGD, Dourados, MS, Brasil.

produções de ácidos graxos de cadeia longa, que, ao serem transformados em acetato, acidificam o meio, causando um efeito tóxico para os micro-organismos envolvidos no processo (GELEGENIS et al., 2007). Alternativas têm surgido para a otimização do processo de co-digestão dos lipídeos adicionados aos dejetos de suínos com o uso de enzimas lipolíticas (lipases) em níveis específicos. Diante disso, o objetivo do trabalho foi verificar a eficiência da codigestão anaeróbia dos dejetos suínos com crescentes níveis de adição de óleo de descarte (8, 12, 16 e 20g kg⁻¹ de substrato) e lipase (1; 2 e 3g kg⁻¹ de substrato).

Os dejetos utilizados no trabalho foram coletados em galpões de uma granja comercial, na região de Dourados-MS. O óleo empregado na preparação dos substratos foi obtido junto a uma pastelaria, e correspondeu ao produto de descarte, após uso em fritura. A lipase comercial utilizada foi a Pancreatina 3FN, da marca Kin Master®. Adotouse um delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 4x3, quatro doses de óleos (8, 12, 16 e 20g kg⁻¹ de substrato) e 3 doses de lipase (1, 2 e 3g kg⁻¹ de substrato), com duas repetições (biodigestores) por tratamento.

Os afluentes foram preparados para apresentarem teor inicial de 40g de ST kg¹ de substrato, padronizando o volume em 5kg de substrato por biodigestor. Os biodigestores utilizados foram do tipo batelada de bancada com capacidade média para 6kg de substrato em fermentação, cada. Com os afluentes preparados e homogeneizados, foram coletadas amostras para determinação dos teores de sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), extrato etéreo (EE), demanda química de oxigênio (DQO), pH e os números mais prováveis (NMP) de coliformes totais (CT) e termotolerantes (CTT), segundo as metodologias descritas pela APHA (2005).

Os volumes de biogás produzidos foram determinados medindo-se o deslocamento vertical dos gasômetros e multiplicando-se por sua área da seção transversal interna (0,031m²). Os dados foram submetidos à análise de regressão com o auxílio do pacote computacional R (versão 2.15.2 for Windows). Também foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson, com nível de significância de 95%.

Verificou-se que, para os valores das reduções de ST, houve um efeito linear decrescente em relação às adições de óleo e lipase. O mesmo efeito observado para as reduções ST pode ser aplicado para as reduções de SV, que também decresceram com as adições de óleo e lipase. O decréscimo de ST apresentou correlação (0,80) significativa (P<0,01)

com o decréscimo de SV, como era esperado, devido ao SV ser parte integrante dos ST.

A redução de SV está intimamente relacionada com a utilização destes para formação de gás pelas bactérias. O decréscimo nas reduções dos SV em relação à adição de óleo e lipase no biodigestor podem estar associados com as produções excessivas de ácidos graxos de cadeia longa em substratos com grande concentração de lipídeos. Esses ácidos graxos podem ser nocivos aos micro-organismos, pois promovem a queda no pH abaixo do limite tolerado (CIRNE et al., 2007).

Em ensaio realizado por LANSING et al. (2010), com biodigestão de dejetos suínos e níveis crescentes de adição de gordura, os autores relataram reduções de SV que variaram entre 90 e 98%. Entretanto, eles utilizaram concentrações de SV no afluente inferiores às realizadas neste estudo, com valores de 1,30 a 1,54g kg⁻¹ de substrato. Isso provavelmente reduziu a chance de ocorrer uma sobrecarga orgânica dos biodigestores.

As adições de óleo tiveram uma correlação (P<0,01) positiva com os valores de DQO inicial (0,99) e final (0,65), e negativa (-0,66) com relação às reduções de DQO. Esse resultado pode ser explicado devido ao aumento da quantidade de matéria orgânica, proporcionado pelo óleo de descarte que eleva os valores de DQO. Maior quantidade de matéria orgânica no meio proporciona maiores reduções, pois existe uma maior quantidade de material disponível para ser utilizado pelas bactérias responsáveis pela biodegradabilidade. O maior valor observado para a redução de DQO atingiu os 43% (Tabela 1), porém foi muito inferior aos valores de outros substratos encontrados na literatura. Em ensaio realizado por MENDES et al. (2006), os autores encontraram remoção de DQO média de 70% com o pré tratamento enzimático de diferentes tipos de água residuária. Os autores atribuíram essa remoção à degradação lipídica proporcionada pelo pré tratamento realizado com lipase.

Os valores de pH iniciais até o tratamento com 16g de óleo por kg de substrato foram semelhantes aos encontrados por GELEGENIS et al. (2007), próximo de 6,5. Os autores relataram que este é o valor mínimo dentro da faixa ótima para produção de biogás, que varia de um pH de 6,5 a 7,5. Os valores inferiores de pH reduzem a produção de biogás, pois são desfavoráveis à sobrevivência microbiana. O pH do efluente teve correlação negativa (-0,85) e efeito linear (P<0,01) em relação às adições de óleo. De acordo com LANSING et al. (2010), esse efeito é explicado pelas quantidades excessivas de ácidos

Rodrigues et al.

Tabela 1 - Parâmetros da biodigestão anaeróbia dos afluentes preparados com os dejetos de suínos e níveis crescentes de adição de óleo de descarte e lipase.

Parâmetros	Modelo	\mathbb{R}^2	P	CV(%)
Redução ST (%)	y= 49,90917-0,64102x-1,812845z	0,61	**	3,60
Redução SV (%)	y = 44,10436-0,73137x-1,94015z	0,87	**	5,50
Redução DQO (%)	$y = 36,31583-0,09424x^2$	0,45	*	29,90
pH efluente	y = 7,04702-0,13389x-0,123895z	0,88	**	3,30
Litros Biogás kg ⁻¹ de dejeto	y = 0.06946 - 0.00168x - 0.01146z	0,54	*	32,90
Litros Biogás kg ⁻¹ ST adicionado	y= 0,13826 -0,03002z	0,32	*	45,30
Litros Biogás kg ⁻¹ ST reduzido	y= 0,38747 -0,08150z	0,27	*	47,80
Litros Biogás kg ⁻¹ SV adicionado	y= 0,15706 -0,03422z	0,30	*	47,00
Litros Biogás kg ⁻¹ SV reduzido	y = 0.215		ns	51,70

Equações (Adição de Óleo: x; Adição de Lipase: z); R² = coeficiente de determinação do modelo; P = valor de P; * = P<0,05; ** = P<0,01; ns= não significativo.

graxos de cadeia longa, presentes nos tratamentos com maiores inclusões de óleo, que levam a uma redução do pH.

As reduções no NMP de CT e CTT foram, em sua maioria, superiores às encontradas por ORRICO JÚNIOR (2010) com a biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos, com e sem separação da fração sólida, o qual observou valores próximos aos 99,6%. As menores reduções de CT e CTT foram observadas no tratamento com menores inclusões de óleo e lipase (8g de óleo e 1g de lipase por kg de substrato). Foi observada uma correlação positiva das reduções de CT com as adições de óleo (0,51), e de CT e CTT para as adições de lipase 0,50 e 0,66, respectivamente. As menores reduções observadas nos tratamentos com menores adições de óleo podem estar relacionadas com a maior quantidade de dejeto inserido nas misturas, que possuem maior carga microbiológica em relação aos demais componentes utilizados para a composição dos substratos.

Não foram observados acréscimos à produção de biogás pela adição de óleo neste estudo (Tabela 1), provavelmente pelos efeitos nocivos do óleo de descarte sobre o processo de biodigestão anaeróbia. Os menores valores de produção foram encontrados nos tratamentos com maiores inclusões de óleo. Comportamento diferente foi relatado em ensaio realizado por LANSING et al. (2010) com a biodigestão de dejetos suínos, com níveis crescentes de adição de gordura de cozinha, em que tratamento com maior adição de gordura (100g por kg de substrato) foi o que apresentou as maiores produções de biogás.

A maior quantidade de lipase adicionada (3g kg⁻¹ de substrato) não foi favorável à produção de biogás. O comportamento observado sugere que o uso

de níveis de enzima acima de 2g por kg de substrato pode ter causado o acúmulo de ácidos graxos de cadeia longa, o que levou a uma estabilização na síntese do biogás, como encontrado em ensaio realizado por CIRNE et al. (2007). Os autores concluíram que a adição de lipase aumentou a hidrólise de lipídeos, no entanto, as vantagens da adição de enzimas sobre os processos de degradação lipídica foram minimizadas, à medida que se elevaram os níveis de enzima, mesmo quando esses efluentes apresentam altas concentrações de lipídeos, atribuindo esse efeito à maior disponibilidade de ácidos graxos de cadeia longa e polifenóis, limitantes ao processo. Os resultados referentes aos potenciais de produção de biogás do tratamento com 16g de óleo e 3g de lipase por kg de substrato não foram apresentados, pois não houve produções mensuráveis de biogás neste.

A adição de enzima proporcionou um efeito linear decrescente em relação aos potenciais de produção por kg de ST, e por kg de SV, adicionados conforme demonstrado na tabela 1. Esse efeito nocivo da lipase sobre os potenciais de produção de biogás pode estar relacionado à ocorrência de maior disponibilidade de matéria orgânica e ácidos graxos de cadeia longa, proporcionada por elevadas doses de lipase, que dificulta a degradação microbiana no meio interno dos biodigestores (VALENTE et al., 2010).

Em relação aos potenciais por kg de dejeto, estes foram inferiores (Tabela 1) quando comparados com os potenciais de produção para o dejeto de suíno, que, segundo ORRICO JÚNIOR et al. (2010), variaram de 80 a 120 litros de biogás por kg de dejeto adicionado aos biodigestores. Foi observado que o melhor potencial (77,1 litros de biogás por kg de dejeto adicionado) foi obtido com a menor adição de óleo de descarte e lipase (8g kg-1 de óleo e 1g/kg de

substrato de lipase). Os potenciais de produção por kg de ST reduzidos (Tabela 1) foram muito inferiores aos encontrados por ORRICO JÚNIOR et al. (2010), já que os autores observaram produções que variaram entre 684 e 1315 litros para cada kg de ST reduzido no biodigestor. Os maiores potenciais de produção por kg de dejeto, ST e SV, foram obtidos com o tratamento com menor adição de óleo e lipase (8g de óleo e 1g de lipase por kg de substrato).

As adições de óleo e lipase não proporcionaram efeitos favoráveis sobre a redução dos constituintes poluentes do efluente e as suas produções e potenciais de produção de biogás. Apenas a redução do NMP de CT e CTT foi favorecida com a adição de óleo de descarte e lipase.

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard methods for examination of water and wastewater. 21.ed. Washington: American Water Works Association, 2005. 1368p.

CIRNE, D.G. et al. Anaerobic digestion of lipid-rich waste – Effects of lipid concentration. **Renewable Energy**, v.32, n.6, p.965-975, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148106000942> Acesso em: 16 nov. 2013. doi: 10.1016/j.renene.2006.04.003.

GELEGENIS, J. et al. Optimization of biogas production from oliveoil mill wastewater, by codigesting with diluted poultry-manure. **Applied Energy**, v.88, p.646-663, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261906001656 Acesso em: 16 nov. 2013. doi:10.1016/j.apenergy.2006.12.001.

LANSING, S. et al. Methane production in low-cost, unheated, plug-flow digesters treating swine manure and used cooking grease. **Bioresource Technology**, v.101, p.4362-4370, 2010. Disponível em: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20153173 Acesso em: 16 nov. 2013. doi: 10.1016/j.biortech.2010.01.100.

MENDES, A.A. et al. Effect of the enzymatic hydrolysis pretreatment of lipids-rich wastewater on the anaerobic biodigestion. **Biochemical Engineering Journal,** v.32, p.185-190, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X06002695> Acesso em: 16 nov. 2013. doi: 10.1016/j.bej.2006.09.021.

ORRICO JÚNIOR, M.A.P. et al. Avaliação de parâmetros da biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos alimentados com dietas à base de milho e sorgo. **Engenharia Agrícola**, v.30, n.4, p.600-607, 2010. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-69162010000400004&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 16 nov. 2013. doi: 10.1590/S0100-69162010000400004.

VALENTE, A.M. et al. Pré-hidrólise enzimática de gordura de efluente da indústria de pescado objetivando o aumento da produção de metano. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.30, p.483-488, 2010. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-2061201000020028&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 16 nov. 2013. doi: 10.1590/S0101-20612010000200028.