

O pH E A TEMPERATURA NA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE CASCA DE ARROZ (1)

HAIKO ENOK SAWAZAKI (2), JOÃO PAULO FEIJÃO TEIXEIRA (2, 3)
e ROBERTO MACHADO DE MORAES (2)

RESUMO

Cascas de arroz foram estudadas para exame do seu potencial na produção de biogás na Seção de Fitoquímica. O material foi tratado previamente com 5, 10 e 15% de NaOH p/p e incubado nos níveis de 40 e 60°C de temperatura. Os resultados mostraram que casca de arroz não foi bom material para produzir metano e que a produção de gases aumentou com a temperatura e a concentração de álcali até 10%.

Termos de indexação: pH e temperatura; biogás; casca de arroz.

1. INTRODUÇÃO

A casca de arroz, que constitui um resíduo agrícola disponível em grande quantidade, apresenta lignina, grau de cristalização da celulose (geralmente 85% cristalizada e 15% amorfa em resíduo agrícola) e sílica, fatores que dificultam seu contato com as enzimas celulolíticas. A moagem diminui a interferência de ação das enzimas, pela remoção do grau de cristalização e da lignina, mas é um processo caro, assim como a extração da hemicelulose pela xilanase e pelos solventes orgânicos cadoxen e dioxano.

(1) Recebido para publicação em 4 de junho de 1984.

(2) Seção de Fitoquímica, Instituto Agronômico, Caixa Postal 28, 13100 Campinas, SP.

(3) Com bolsa de suplementação do CNPq.

Dosagens maciças de cáustico e altas temperaturas têm sido usadas para remover a lignina nas preparações de polpa de madeira. Altas concentrações do íon sódio são, porém, prejudiciais à população microbiana ativa nos processos de digestão, assim como o meio deve permanecer neutro, pois o pH ótimo para o metabolismo das bactérias celulolíticas e metanogênicas é ao redor de 7,0. Além disso, a temperatura ótima para o metabolismo das bactérias metanogênicas mesofílicas e metanogênicas termofílicas, é ao redor de 37 e 60°C respectivamente. Portanto, tratamentos similares aos usados para polpa de madeira, além do alto custo de energia, exigiriam a remoção do excesso de cáustico.

O tratamento por álcali parece vantajoso em relação ao ácido, pois pode ser usado para controle do pH de digestão, cujo meio tende a acidificar-se. Após a hidrólise enzimática, conversão a compostos orgânicos solúveis menos complexos, ocorre a fermentação pelas bactérias "formadoras de ácidos" produzindo compostos orgânicos simples, predominantemente os ácidos graxos voláteis acético, propiônico e butírico. As bactérias metanogênicas então atuam anaerobicamente, fermentando um simples ácido orgânico a metano e gás carbônico (VARANI & BURFOR, 1977, e STAFFORD et alii, 1980).

Apesar de ter sido relatado que as ligações interligninas ou lignina-carboidrato são mais estáveis a tratamentos por álcali a temperaturas abaixo de 120°C (PFEFFER & KHAN, 1976), parece que a saponificação das ligações intermoleculares pode promover um aumento do acesso microbiológico e enzimático às paredes celulares dos carboidratos (STAFFORD et alii, 1980).

Neste estudo, procurou-se avaliar a ação da hidrólise alcalina sob dois níveis de temperatura, na efetividade da decomposição de casca de arroz.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As cascas de arroz foram submetidas a três níveis de álcali, 5, 10 e 15% de NaOH em relação à casca de arroz (p/p), durante 12 horas, e lavadas uma vez, em lugar de neutralizadas (McMANUS & CHOUNG, 1976). Foram utilizados oito garrafões de 5 litros com 3 litros de volume de operação, tendo cada um 5% de material sólido ou 150g de casca de arroz por garrafão, inoculante a 1,7% de sólido como 250g de esterco bovino fresco (80% de umidade), 400ml do líquido de digestão anaeróbica feita anteriormente com mamona, 7,96g de $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ e 2,77g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Completou-se o volume para 3 litros. A relação carbono: nitrogênio: fósforo resultou em 13,8:1:1/5. Os frascos, após sete dias a temperatura ambiente, foram colocados em estufas com rolhas perfuradas contendo tubos cujas extremidades,

colocadas fora da estufa, ficaram submersas no gargalo de um balão de digestão emborcado em recipiente graduado contendo água com nível regulável.

Foram feitas as determinações químicas da casca de arroz, antes e depois da digestão, dos parâmetros de umidade, nitrogênio, cinzas, fósforo e sílica (BATAGLIA et alii, 1983), lipídios (TRIEBOLD & AURAND, 1963), celulose (UPDEGRAFF, 1969), lignina e pentosanas (ASSOCIAÇÃO TÉCNICA. . . 1968, 1970), carbono (CATANI et alii, 1955) e gases por cromatografia gasosa de condutividade térmica com coluna Porapak Q, 5"X1/8" D.I.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados do quadro 1 indicam que não ocorreu degradação total da casca de arroz nas condições deste estudo. Os valores de celulose e lignina após a biodigestão mostram-se com teor relativo mais elevado na casca, provavelmente em vista da solubilização de pelo menos parte da sílica e pentosanas. O valor verificado para sílica, 7,7%, no material utilizado é baixo, por-

QUADRO 1 – Média dos constituintes químicos (%) antes e depois da digestão anaeróbia em casca de arroz

Constituintes	Antes da digestão	Depois da digestão (¹)							
		40°C				60°C			
		T	5	10	15	T	5	10	15
Umidade	6,43	—	—	—	—	—	—	—	—
Fósforo	traços	—	—	—	—	—	—	—	—
Nitrogênio	0,42	—	—	—	—	—	—	—	—
Sílica	7,67	—	—	—	—	—	—	—	—
Óleo	4,26	—	—	—	—	—	—	—	—
Pentosana	14,50	—	—	—	—	—	—	—	—
Cinza	16,60	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9
Celulose	32,70	31,7	32,2	37,0	34,0	37,0	37,5	42,3	42,2
Lignina	18,70	20,9	21,0	19,2	17,4	23,4	21,1	21,5	21,0
Carbono	34,50	34,5	33,0	33,0	37,5	33,0	37,5	34,5	36,0
Nitrogênio no líquido		0,76	0,48	0,68	0,56	0,50	0,50	0,47	0,50

(¹) T, 5, 10 e 15 referem-se à testemunha e casca de arroz com os pré-tratamentos com NaOH.

quanto existem dados indicando a média de 21,0% (McMANUS & CHOUNG, 1976).

Pelos quadros 2 e 3 verifica-se que o teor médio de metano no gás produzido entre o 15^o e o 55^o dia é baixo (13 a 32%) quando comparado ao verificado para outros resíduos agrícolas onde atingiu valores de 50 a 70% (VARANI & BURFORD, 1977; NEELAKANTAN et alii, 1978; STAFFORD et alii, 1980). Por esses mesmos dados, verifica-se que o tratamento com NaOH, 15% p/p inibiu a ação das bactérias metanogênicas, de degradação e acidificação. Isso resultou na pequena produção de gases e ausência de fermentação metanogênica devida a esse tratamento, independentemente da temperatura utilizada.

QUADRO 2 – Produção de metano (ml) durante a biodigestão de casca de arroz

D ⁽¹⁾	40°C			60°C				
	Teste-munha	5%	10%	15%	Teste-munha	5%	10%	15%
15	664	–	–	–	204	–	258	–
16	–	–	–	–	150	220	75	–
17	552	–	–	–	80	60	–	–
20	–	–	–	–	290	57	–	–
21	–	–	–	–	159	370	–	–
22	–	–	–	–	81	54	349	–
23	–	709	–	–	257	38	98	–
24	–	–	–	–	110	50	53	–
27	212	302	846	–	354	360	124	–
28	–	60	–	–	290	–	120	–
29	–	185	472	–	–	226	291	–
30	414	–	131	–	–	–	260	–
31	–	212	–	–	195	–	261	–
34	–	83	408	–	–	400	570	–
36	–	64	180	–	161	–	–	–
37	–	–	335	–	–	294	476	–
38	–	264	–	–	–	–	–	–
41	–	60	244	–	–	200	171	–
42	–	–	–	–	17	–	–	–
44	440	–	–	–	–	–	–	–
46	–	–	203	–	–	269	–	–
51	550	188	–	–	–	–	–	–
55	–	–	–	–	–	79	–	–
Total	2832	2127	2819	–	2349	2683	3106	–

(¹) D = dias após início da biodigestão.

Com relação aos tratamentos com 5 e 10% de NaOH p/p, verifica-se, pelo quadro 3, que a 40°C houve efeito depreciativo do álcali sobre a produção de metano em relação ao tratamento testemunha e favorável à produção total de gases que se elevou 60%. Não houve correlação entre a produção total de gases e a de metano para esses tratamentos e temperatura.

QUADRO 3 – Quantidade total de gases (ml) produzidos durante a biodigestão de casca de arroz

Período dias	40°C				60°C			
	Testemunha	5%	10%	15%	Testemunha	5%	10%	15%
01-10	1440	900	1170	210	6200	3505	3480	810
15-23	1260	1375	845	310	5650	5390	2320	340
23-30	2070	3050	2550	700	2940	3100	5340	110
30-41	755	5175	5225	940	1250	3565	7120	480
41-55	2320	3120	4040	1125	655	1900	2740	470
Total	8945	14330	14270	3435	17795	18460	21780	2310

À temperatura de 60°C, os tratamentos com 5 e 10%, p/p, de NaOH provocaram elevação de 14 e 32%, respectivamente, na produção de metano em relação à testemunha, enquanto os gases totais se elevaram em 4 e 22% respectivamente. Para esses tratamentos e temperatura, houve correlação positiva ($r = 0,96$) entre a quantidade total de gás produzida e a de metano.

Foi relatado que quanto mais alta a temperatura de fermentação, mais aumenta a pressão dos gases, diminuindo a solubilidade do CO_2 . Ocorre, então, maior necessidade de cáustico, pela menor formação do tampão bicarbonato, de acordo com a seguinte reação: $\text{CO}_2 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ (PFEFFER, 1974). Verifica-se que os níveis de 5 e 10% de álcali foram altos para a biodigestão a 40°C e bons para a de 60°C.

Pelo quadro 2, verifica-se ainda que, a 40°C, a produção de metano é descontínua durante todo o período, enquanto a 60°C é contínua no intervalo compreendido entre o 15º e o 28º dia, respectivamente, para ambas as testemunhas.

Como não houve a degradação total da casca de arroz, supõe-se que a produção de gases tenha decorrido também a partir do inoculante e dos áci-

dos graxos presentes no líquido de digestão adicionado, uma vez que a formação de ácidos graxos de cadeia curta é requerida para a ação das bactérias metanogênicas.

SUMMARY

EFFECT OF pH AND TEMPERATURE ON BIOGAS PRODUCTION FROM RICE HULLS

Rice hulls were studied in order to examine their potential for biogas production. The material was previously treated with 5, 10 and 15% NaOH W/W and incubated at temperatures of 40 and 60°C. Results showed that rice hulls were not good for methane production, but the total production of gases increased with temperature and alkali concentration up to 10%.

Index terms: pH; temperature; biogas; rice hulls.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. Determinação de pentosanas na celulose. M C8/70. 1970.
- _____. Lignina na madeira. M 10/68. 1968.
- BATAGLIA, O.C.; FURLANI, A.M.C.; TEIXEIRA, J.P.F.; FURLANI, P.R. & GALLO, J.R. Métodos de análise química de plantas. Campinas, Instituto Agrônomo, 1983. 48p. (Boletim técnico, 78)
- CATANI, R.A.; GALLO, J.R. & GARGANTINI, H. Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônomo, 1955. 25p. (Boletim Técnico, 69)
- McMANUS, W.R. & CHOUNG, C.C. Studies on forage cell walls. 2. Conditions for alkali treatment of rice straw and rice hulls. *Journal of Agricultural Science*, 86:453-470, 1976.
- NEELAKANTAN, S.; SONDHI, H.S.; MANOCHA, A. & SARMA, S.C. Anaerobic fermentation of plant materials into acids and biogas. *Current Science*, 47(5):147-151, 1978.
- PFEFFER, J.T. Temperature effects on anaerobic fermentation of domestic refuse. *Biotechnology and Bioengineering*, 16:771-787, 1974.
- _____. & KHAN, A.K. Microbial production of methane from municipal refuse. *Biotechnology and Bioengineering*, 18:1179-1191, 1976.
- STAFFORD, D.A.; HAWKES, D.L. & HORTON, R. Methane production from waste organic matter. Boca Raton, CRC Press, 1980. 285p.
- TRIEBOLD, H.O. & AURAND, L.N. Food composition and analysis. New York, E. Litton Educational Publishing, Inc., 1963. 497p.

- UPDEGRAFF, D.M. Semimicro determination of cellulose in biological materials. *Analytical Biochemistry*, 32:420-424, 1969.
- VARANI, F. & BURFORD, J.J.J. VI. Conversion of feedlot wastes into pipeline gas. In: *FUELS from waste*. Edited by Larry L. Anderson & David A. Tillman. New York, Academic Press, 1977. p.87-104.