



PRODUÇÃO DE BIOGÁS COMO ESTRATÉGIA DE ALOCAÇÃO DA BIOMASSA RESIDUAL DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA MACAÚBA

Ronnie Von dos Santos Veloso¹, Fidel Alejandro Aguilar Aguilar¹, Thaís Santos Pinheiro¹, Alexandre Soares dos Santos², Lílian de Araújo Pantoja³

¹Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 39100-000 Diamantina – MG, Brasil, (ronniesvelso@gmail.com).

²Departamento de Ciências Básicas, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 39100-000 Diamantina – MG, Brasil.

³Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 39100-000 Diamantina – MG, Brasil.

Resumo:

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira oleaginosa, ainda não domesticada e amplamente distribuída no território brasileiro. Essa espécie produz frutos com elevado teor de lipídeos que podem ser utilizados para produção de biodiesel ou bioquerosene de aviação. A extração do óleo destes frutos produz elevadas quantidades de biomassa residual composta pelas frações anatômicas do epicarpo, mesocarpo e endosperma. Em função de sua natureza composicional estes resíduos apresentam potencial para diversas finalidades de uso, embora a substituição parcial da soja e do milho na nutrição animal constitua a principal forma de aproveitamento desta biomassa. A compreensão dos parâmetros energéticos e ambientais associados às diferentes formas de aproveitamento destes sub-produtos é especialmente relevante para o Ciclo de Vida dos Biocombustíveis. Em particular, a influência das alternativas de alocação dos coprodutos e seus impactos ambientais e no balanço energético dos sistemas de produção de bioenergia. Esse trabalho teve o objetivo de avaliar o impacto energético e das emissões diretas de CO₂ associadas ao uso das frações residuais dos frutos da macaúba para produção de biogás. A produção de biogás foi conduzida utilizando como inóculo, a microflora mista anaeróbica presente no lodo ativado da estação de tratamento de efluentes em operação da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (Diamantina, MG). Este trabalho demonstrou a relevância da caracterização e avaliações de uso dos resíduos gerados no processamento da biomassa para energia, como suporte para orientar as estratégias de alocação nas Avaliações do Ciclo de Vida dos biocombustíveis.

Palavras-chave: Biometano, biodigestão anaeróbica, alocação de coprodutos, biocombustíveis.

Introdução

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira oleaginosa amplamente distribuída pelo território brasileiro. Essa espécie produz frutos cujo teor de lipídeos do mesocarpo pode variar entre 40 e 49% em base seca (Silva et al., 2017) e uma produtividade que pode ultrapassar 30 toneladas de frutos/ha/ano. A elevada capacidade produtiva de lipídeos e a boa adaptabilidade às condições edafoclimáticas brasileiras são características, particularmente, interessantes para inserção desta espécie na cadeia de produção do biodiesel e bioquerosene de aviação. A extração do óleo contido nos frutos da macaúba produz elevadas quantidades de biomassa do epicarpo, mesocarpo e endosperma, estruturas anatômicas que compõem seus frutos. Estas frações possuem características que possibilitam múltiplas aplicações nas estratégias de alocação de uma Avaliação de Ciclo de Vida (ACV). Alguns estudos exploram o potencial de uso dessa biomassa como ração animal ou como substrato para produção de etanol lignocelulósico (Santos et al., 2015; Silva et al., 2016). Por outro lado, o impacto destas estratégias de uso no ciclo de vida dos sistemas de produção de biocombustíveis são marginalmente conhecidos. O aproveitamento destes coprodutos afeta significativamente os resultados de uma ACV, tanto no balanço energético como no balanço de emissões dos gases de efeito estufa (GEEs) (Mackenzie, et al., 2017). A natureza composicional dos resíduos da macaúba possibilitam múltiplas formas de aproveitamento. Entretanto, as vantagens ambientais e energéticas para o sistema avaliado são fundamentalmente dependentes do tipo de alocação destes coprodutos

No ciclo de vida de combustíveis derivados de biomassa, a produção da matéria-prima constitui a etapa de maior impacto energético e de emissões, principalmente em função das mudanças de uso da terra e do excessivo consumo de insumos e fontes energéticas não renováveis (Fargione et al., 2008). Sendo assim, o esforço para reduzir o uso de recursos não renováveis é fundamental para melhorar o aspecto renovável dos biocombustíveis de biomassa (Cherubini et al., 2009). A extração do óleo dos frutos da macaúba envolve as etapas de separação do epicarpo,

mesocarpo e do endosperma. Estes resíduos da biomassa podem ser aproveitados em sistemas de co-geração energética tanto para uso na usina de processamento dos frutos quanto para produção da matéria-prima (PiČtak & Radkowski, 2011). Em virtude de sua natureza composicional, estes resíduos apresentam elevado potencial para aproveitamento em sistemas de produção de biogás por biodigestão anaeróbica. O biogás é constituído principalmente por metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e traços de outros elementos gasosos como o hidrogênio (H₂) e o nitrogênio (N₂). O metano é o principal componente energético do biogás e seu teor pode variar entre 50 e 75% em volume (Goswami et al., 2017). A cadeia de produção de biocombustíveis utilizando a macaúba encontra-se em fase de desenvolvimento, todavia a consolidação dessa cadeia depende da expansão dos plantios e, em particular, do impacto das alternativas de alocação dos coprodutos. As estratégias de alocação tem impacto significativo no balanço energético e de emissões do ciclo de vida dos sistemas de produção de biocombustíveis. Sendo assim as estratégias de aproveitamento dos coprodutos devem ser orientadas para as opções com maior vantagem ambiental para os sistemas avaliados. Este trabalho teve como principal objetivo realizar a caracterização das diferentes frações residuais dos frutos da macaúba e avaliar o seu potencial para produção de biogás. Foram realizados ensaios de biodigestão anaeróbica para avaliar o potencial de produção de metano como alternativa para alocação dos coprodutos gerados no processo de extração de óleo dos frutos da macaúba.

Metodologia

Substratos (coprodutos)

Os frutos de macaúba foram obtidos do banco ativo de germoplasma (BAG-Macaúba) localizado na Fazenda Experimental de Araçuaia (20°40'01" S e 42°31'15" W) do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa. Os substratos foram compostos pela biomassa do epicarpo, mesocarpo e endosperma obtidos mediante fracionamento manual dos frutos com o auxílio de facas. O mesocarpo e o endosperma foram desidratados em estufa por 24 h a 65°C e posteriormente submetidos a um processo mecânico para extração do óleo. Foi utilizado prensa hidráulica com capacidade de 2,94 x 10⁵ N. Todas as frações de biomassa foram trituradas em um moinho analítico e peneiradas em uma malha 325 Mesh (45 µm).

Inóculo (lodo ativado)

A produção de biogás foi conduzida utilizando como inóculo a microflora mista anaeróbia presente no lodo ativado da estação de tratamento de efluentes em operação na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (Campus JK, Diamantina, MG).

Produção de biogás

O potencial bioquímico da produção do metano (PBM) do mesocarpo, epicarpo e o endosperma foram realizados de acordo com a técnica descrita por Owen *et al.* (1979). Todos os experimentos foram realizados em triplicata. A composição das misturas variaram entre os intervalos de 3 a 5 gramas de Demanda Química de Oxigênio (DQO) para o substrato e 1 a 1,5 g de Sólidos Totais Voláteis (STV) para o inóculo. Foi adicionado 2,0 mL de solução de nutrientes adaptado de Chernicharo (1997) e Aquino *et al.* (2007). O volume final no biorreator foi ajustado para 25 mL pela adição de água destilada e o pH foi ajustado para 7,0. Os frascos foram cuidadosamente fechados para formação do ambiente anaeróbio e, então, incubados em banho-maria a 30°C até o final da fermentação. Os experimentos foram realizados em modo descontínuo utilizando frascos de vidro com capacidade para 50 mL e tampa com septo de silicone.

Os substratos e o inóculo foram caracterizados quanto a demanda química de oxigênio (DQO), teor de sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e pH como base nas técnicas analíticas propostas pela American Public Health Association. A porcentagem de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram determinadas com uso de analisador elementar (LECO® CHNS/O, modelo TruSpec/micro). O volume de biogás foi aferido a cada 24 horas pelo método de deslocamento de água (Godday et al., 2014). O volume aferido foi convertido para volume de biogás normalizado (NmL), considerando condições normais de pressão e temperatura (1 atm, 0°C) de acordo com a lei dos gases ideais. O conteúdo energético do biogás produzido foi calculado utilizando como referência o valor teórico do Poder Calorífico Inferior (PCI) de acordo com Pourmovahed et al., 2011. O conteúdo energético do biogás produzido foi calculado utilizando como referência o valor teórico do Poder Calorífico Inferior (PCI) de acordo com Pourmovahed et al., 2011. O poder calorífico dos substratos foi determinado em um calorímetro Parr modelo 6400.

Resultados e discussão

O potencial de produção de biogás a partir de resíduos agrícolas varia com a composição físico-química da biomassa utilizada, como: sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), pH e razão Carbono/Nitrogênio (C/N) (Jingura & Kamusoko, 2017). A caracterização das frações anatômicas dos frutos da macaúba, epicarpo, mesocarpo e endosperma, utilizados na produção anaeróbica do biogás são apresentados na Tabela 1. A razão SV/ST dos substratos utilizados variou de 0,94 a 0,96, indicando um elevado conteúdo de matéria orgânica com potencial para conversão a gás metano pelo processo de digestão anaeróbia. O pH do epicarpo e do mesocarpo foi de 5,61 e 5,78, respectivamente, esses valores estão abaixo da faixa de pH ideal para a digestão anaeróbia que situa-se entre 6,5 e 7,5, posto que este parâmetro afeta diretamente o crescimento dos micro-organismos (Mao et al. 2015). Por outro lado, o pH do endosperma de 6,47 e sua razão C/N de 21,99/1 situaram-se dentro da faixa ideal para produção de biogás. A relação C/N é, sistematicamente, atribuída como um dos principais parâmetros para avaliação da qualidade nutricional de substratos utilizados para produção de biogás por digestão anaeróbia (Dioha et al., 2013; Wang et al., 2014). Entretanto, nem sempre este parâmetro reflete o potencial de um substrato para produção de biogás, uma vez que a razão C/N do epicarpo e do mesocarpo da macaúba situou-se abaixo da faixa recomendada de 10-35/1, apesar da produção de biogás substancialmente superior ao do endosperma (Tabela 1 e 3).

Tabela 1 - Caracterização físico-química do epicarpo, mesocarpo e endosperma utilizados como substrato na produção de biogás.

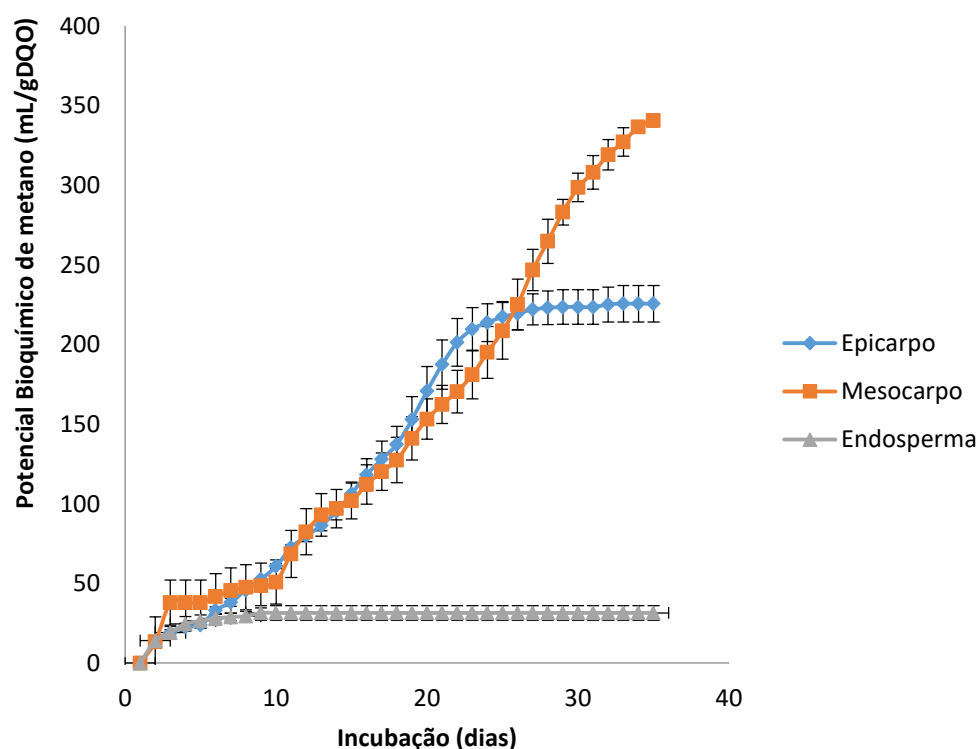
Parâmetros	Epicarpo	Mesocarpo	Endosperma
ST (g/Kg)	934.27±8.74	951.32±3.88	959.55±1.17
SV (g/kg)	883.44±7.01	913.26±5.65	900.51±7.65
SV/ST	0.95±0.00	0.96±0.00	0.94±0.00
pH	5.61±0.02	5.78±0.02	6.47±0.028
DQO/g/kg	357.90±0.35	329.00±0.78	239.61±0.10
Umidade (%)	6.57±0.87	4.87±0.39	4.04±0.12
Cinzas (%)	5.04±0.06	3.79±0.13	6.01±0.82
Extrato Etéreo (%)	34.67±2.04	15.57±0.85	38.49±1.69
Proteína (%)	1.20	2.84	18.08
C/N	271.20	128.41±	21.99
Carbono (%)	51.93±0.87	58.29±1.84	63.54±2.36
Nitrogênio (%)	0.19±0.04	0.45±0.07	2.89±0.16

O biogás produzido em biodigestores anaeróbios é constituído por uma mistura de gases, no qual o metano seguido pelo dióxido de carbono são os principais constituintes (Goswami et al., 2017). As proporções destes gases são, particularmente, dependentes da natureza do substrato. Para reduzir o teor do dióxido de carbono e elevar a concentração relativa do metano no biogás produzido, foi utilizado um sistema de retenção de CO₂ constituído por uma coluna líquida de solução de NaOH.3N (Ali & Sun, 2015). Os resultados da produção de biogás a partir da mono-digestão do epicarpo, mesocarpo e endosperma foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey

($\alpha = 0,05$). Houve diferença significativa entre os tratamentos avaliados neste experimento, de acordo com a ANOVA (Tabela 2). A produção de biogás a partir dos resíduos dos frutos de macaúba, incubados por 35 dias, variou de 31 a 340 NmL.gDQO⁻¹ com rendimentos diários entre 0,93 e 14,48 NmL.DQO⁻¹.dia⁻¹. A fase de adaptação dos micro-organismos, representada pelo volume de biogás produzido em decorrência da atividade microbiana, ocorreu durante as primeiras 24 horas (Figura 1). Houve uma notória fase exponencial para o mesocarpo e epicarpo, a qual finalizou no trigésimo e vigésimo dia de incubação, respectivamente. No entanto, não foi observada uma fase exponencial para o endosperma, que apresentou atividade microbiana próxima de zero até o final da incubação.

Figura 105. Cinética de produção de biogás a partir da digestão anaeróbia do epicarpo, mesocarpo e endosperma.

Cinética de produção de biogás



O máximo valor teórico para produção de metano em um processo de fermentação anaeróbica é de $3,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{gDQO}$ (Zuza *et al.*, 2015). O mesocarpo e o epicarpo produziram um volume de biogás relativamente próximo ao limite máximo teórico para produção de metano (Tabela 3) revelando uma substancial aptidão destes substratos para alocação em sistemas de co-geração energética.

A atividade metanogênica específica (AME) foi determinada com o objetivo de quantificar a produção máxima de metano pelo grupo de micro-organismos presente no ambiente reacional (Aquino *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2008). Como observado na Tabela 2, o mesocarpo e o epicarpo apresentaram uma maior interação com o inóculo quando comparado ao endosperma, resultando em uma AME de 0,882, 0,591 e 0,062 mL.gSV⁻¹.d⁻¹, respectivamente. A variação na DQO, inicial e final, é um reflexo do consumo da matéria orgânica para produção de biogás, essa variação foi significativamente menor para o endosperma quando comparado ao epicarpo e mesocarpo (Tabela 2). A menor variação na DQO do endosperma correlacionou com sua baixa produção de biogás. Apesar dos parâmetros composicionais do endosperma situarem-se na faixa indicada para uso como substrato na produção de biogás, a atividade microbiana produziu somente 10% do potencial máximo teórico para produção de metano (Tabela 3).

Tabela 2 - Parâmetros da produção de biogás a partir da digestão anaeróbica do epicarpo, mesocarpo e endosperma. Letras diferentes indicam diferença significativa entre medias com nível de significância de 5%

Parâmetros	Epicarpo	Mesocarpo	Endosperma
Acumulado (mL)	56.43±2.873	119.818±1.398	7.981±1.173
Biogás (mL.DQO ⁻¹)	225.60±11.48 ^a	340.60±3.97 ^b	31.48±4.62 ^c
Taxa de Biogás (mL.gDQO ⁻¹ .d ⁻¹)	6.63±0.33	10.02±0.12	0.93±0.14
Razão Substrato/Inóculo	0.600	0.600	0.600
pH final	5.61±0.02	5.78±0.02	6.47±0.03
Consumo DQO (%)	64.45±3.28	97.32±1.13	8.99±1.32
DQO inicial (g.L ⁻¹)	3.16	4.51	3.18
DQO final (g.L ⁻¹)	1.124	0.121	2.898
Atividade metanogênica específica (mL.gSV ⁻¹ .d ⁻¹)	0.591	0.882	0.062

O poder calorífico (PC) dos substratos utilizados, não apresentaram diferenças expressivas (Tabela 3). Por outro lado, o volume de biogás produzido por DQO foi consideravelmente maior para o epicarpo e mesocarpo. Essa diferença foi particularmente relevante para as diferenças entre o Poder Calorífico Inferior Calculado (PCIC) do biogás produzido pelo total de biomassa utilizada de cada substrato (Tabela 3). A emissão direta de CO₂ foi calculada de acordo com a equação (1) A menor razão entre o conteúdo energético do biogás produzido e o potencial de emissão direta de CO₂, na completa decomposição do substrato, foi observada para o endosperma (Tabela 3). Sendo assim, o endosperma apresenta baixo potencial para mitigar as emissões de gases de efeito estufa e melhorar a eficiência energética do Ciclo de Vida do biodiesel da macaúba quando alocado para produção de biogás.

$$(1) CO_2 = [F \times C_c \times m]$$

Onde,

CO₂= Emissão direta de dióxido de carbono

F= fator de emissão igual a 3,67, referente à emissão de CO₂ produzida pela combustão completa de uma unidade de massa de carbono.

C_c= teor de carbono do substrato

m= massa do substrato

Tabela 3 - composição energética, produção de biogás e características de emissões diretas de CO₂ das frações anatômicas dos frutos da macaúba.

Substrato	Poder calorífico do substrato MJ/g	Emissão direta de CO ₂ substrato (g/MJ)	Volume de biogás m ³ /gDQO	PCI biogás MJ/g	Razão energia liberada/ CO ₂ emitido
Epicarpo	0,016685	114,2244	2,25x10 ⁻⁴	0,001691	1,48x10 ⁻⁰⁵
Mesocarpo	0,018024	118,6864	3,46x10 ⁻⁴	0,00239	2,01x10 ⁻⁰⁵
Endosperma	0,017564	132,7641	3,50x10 ⁻⁵	0,000176	1,32x10 ⁻⁰⁶

Conclusões

A diferença composicional das frações de biomassa residual, geradas nos processos de extração de óleo dos frutos de macaúba, resultaram em significativas variações de rendimento energético e do potencial de emissão direta de CO₂ quando utilizadas para produção de biogás. A maior eficiência de conversão energética em biogás e a melhor relação entre energia produzida e a emissão direta do dióxido de carbono foi observada para o mesocarpo e o epicarpo, respectivamente. O endosperma não foi um substrato adequado para produção de biogás em função da menor eficiência de conversão energética e do maior potencial de emissão direta de CO₂ quando comparado ao mesocarpo e epicarpo. Os coprodutos gerados no processo de extração de óleo da macaúba apresentam diferentes características composicionais que podem afetar a eficiência energética e ambiental de seu aproveitamento. Estas diferenças afetam as estratégias de alocação e podem impactar consideravelmente as Análises de Ciclo de Vida da produção de biocombustíveis a partir da macaúba.

Referências

- Ali, S.S., Sun, J. (2015). Physico-chemical pretreatment and fungal biotreatment for park wastes and cattle dung for biogas production. SpringerPlus, 4: 712.
- Altin R., Cetinkaya S., Husein S.Y. (2001). The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engine. Energy Conversion and Management, 42: 529-538.
- American Public Health Association (APHA). (1995) Standard method for the examination of water and wastewater. New York: American Public Health Association.
- Aquino S.F.; Chernicharo C.A.L.; Foresti, E.; Dos Santos, M.L.F.; Monteggia. L.O.(2007). Metodologias para determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em Lodos Anaeróbios, Artigo técnico, 12: 192.
- Chernicharo, C.A. L., et al. (1997). Desenvolvimento de um respirômetro automatizado para avaliação da atividade microbiana anaeróbia. Revista de Engenharia Sanitária, 2: 120.
- Cherubini, F., Birda, N.D., Cowie, C., Jungmeier, G., Schlamadinger, B., Woess-Gallasch, S. (2009) Energy- and greenhouse gas-based LCA of biofuel and bioenergy systems: Key issues, ranges and recommendations. Resources, Conservation and Recycling, 53: 434–447.
- Dioha, J. Ikeme, C.H., Nafi’u, T., Soba, N. I., Yusuf, M.B.S. (2013) EFFECT OF CARBON TO NITROGEN RATIO ON BIOGAS PRODUCTION. International Research Journal of Natural Sciences, 1: 1-10.
- Fargione, J.; Hill, J.; Tilman, D.; Polasky, S., Hawthorne, P. (2008). Land clearing and the biofuel carbon debt. Science, 1235–1238.
- Godday , O.C., Levi, O.U., Pariatamby, A. (2014). Bio-Hydrogen Production from Food Waste through Anaerobic Fermentation. Sains Malaysiana, 43: 1927–1936
- Goswami, R., Chattopadhyay, P., Shome, A., Banerjee, S.N., Chakraborty, A.K., Mathew, A.K., Chaudhury, S. (2016). An overview of physico-chemical mechanisms of biogás production by microbial communities: a step towards sustainable waste management. Biotech, 6:72.

- Jingura, R.M., Kamusoko, R. (2017). Methods for determination of biomethane potential of feedstocks: a review. *Biofuel Research Journal*, 14: 573-586.
- Mackenzie, S.G., Leinonen, I., Kyriazakis, I. (2017). The need for co-product allocation in the life cycle assessment of agricultural systems—is “biophysical” allocation progress? *Int J Life Cycle Assess*, 22: 128.
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renew Sust Energ Revi*, 45: 540-555.
- Owen W., Stuckey D., Healy J. (1979). Bioassay for monitoring bio-chemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research*, 13:485–92.
- PiĆtak, A., Radkowski, S. (2011) Methane – a fuel for agriculture. *Journal of KONES Powertrain and Transport*, 18:, 4.
- Pourmovahed, A.; Opperman, T.; Lemke, B. Performance and Efficiency of a Biogas CHP System Utilizing a Stirling Engine. In *Proceedings of International Conference on Renewable. Energies and Power Quality, Las Palmas de Gran Canaria, Spain, 13–15 April 2011*. Available online: <http://www.icrepq.com/icrepq%2711/288-pourmovahed.pdf>
- Silva, G.N., Evaristo, A.B., Grossi, J.A.S., Campos, L.S., Carvalho, M.S., Pimentel, L.D. (2017). Drying of macaw palm fruits and its influence on oil quality. *Semina: Ciências Agrárias, Londrina*, 38: 3019-3030.
- SILVA, I.F., LANGBEHN, R.K., SILVA, R.G.C., PANTOJA, L.A., VANZELA, A.P.F.C., SANTOS, A.S. (2016) α -Amylase production by *Bacillus amyloliquefaciens* utilizing macauba cake (*Acrocomia aculeata*) and peach palm flour (*Bactris gasipaes - kunth*) as substrates. *Biocatalysis and Biotransformation (Print)*, 34: 1-7.
- Wang, X., Lu, X., Li, F., Yang, G. (2014). Effects of Temperature and Carbon-Nitrogen (C/N) Ratio on the Performance of Anaerobic Co-Digestion of Dairy Manure, Chicken Manure and Rice Straw: Focusing on Ammonia Inhibition. *PLoS One*, 9(5): e97265.
- Zuza, A., Agachi, P.S., Cristea, V.M., Nair, A., Tue, N.N., Horju-Deac, C. (2015) Case study on energy efficiency of biogas production in industrial anaerobic digesters at municipal wastewater treatment plants. *Environmental Engineering and Management Journal*, 14: 357-360.