



Avaliação da Capacidade Tamponante de Materiais Alternativos visando aplicação em sistemas de Digestão Anaeróbia

Assessment of the Buffering Capacity of Alternative Materials aiming for application in Anaerobic Digestion systems

Evaluación de la capacidad amortiguadora de materiales alternativos destinados a su aplicación en sistemas de digestión anaeróbica

Vitor Marcos Lima dos Santos

Bolsista do Programa de educação Tutorial PET Saneamento Ambiental, UNIVASF, Brasil
vitor.marcos@discente.univasf.edu.br

Aricélia Antunes do Nascimento Vieira

Bolsista do Programa de educação Tutorial PET Saneamento Ambiental, UNIVASF, Brasil
aricelia.vieira@discente.univasf.edu.br

Guilherme Henrique de Lima Freitas

Bolsista do Programa de educação Tutorial PET Saneamento Ambiental, UNIVASF, Brasil
guilherme.henriquefreitas@discente.univasf.edu.br

Miriam Cleide Cavalcante de Amorim

Tutora do Programa de educação Tutorial PET Saneamento Ambiental, UNIVASF, Brasil
Miriam.cleide@univasf.edu.br

Silvio Pereira Neto

Bolsista do Programa de educação Tutorial PET Saneamento Ambiental, UNIVASF, Brasil
silvio.pereira@discente.univasf.edu.br



RESUMO

A digestão anaeróbia (DA) é uma tecnologia essencial para o tratamento de resíduos orgânicos e produção de biogás, uma fonte de energia renovável., a estabilidade do processo é frequentemente comprometida pela acidificação excessiva dos reatores, causada pela acumulação de ácidos graxos voláteis (AGVs), o que pode inibir a atividade dos microrganismos metanogênicos e reduzir a eficiência do sistema. Este estudo objetivou avaliar a capacidade tamponante de resíduos oriundos da região do Vale do São Francisco. Trata-se de uma pesquisa exploratória, onde os resíduos foram submetidos a um processo de secagem, trituração e peneiramento antes de serem testados, foram avaliados o desempenho da casca de ovo, resíduo do gesso, carvão de caroço de manga, farinha de osso e lodo seco. Os resultados indicaram que a casca de ovo possui uma capacidade tamponante significativamente superior, elevando o pH das soluções ácidas mais eficientemente do que os outros materiais testados. Modelos de regressão polinomial de grau três foram utilizados para descrever a relação entre a concentração dos ácidos e o pH, apresentando os menores valores de EQM e altos valores de R². Conclui-se que a casca de ovo é um material promissor para estabilização de pH em processos de digestão anaeróbia, recomendando-se estudos futuros com variações em suas características físicas ou em combinação com outros materiais para otimizar seu desempenho.

PALAVRAS-CHAVE: Alcalinizante. Biogás. Potencial hidrogeniônico.

SUMMARY

Anaerobic digestion (AD) is an essential technology for treating organic waste and producing biogas, a renewable energy source. Process stability is often compromised by excessive acidification of reactors, caused by the accumulation of volatile fatty acids (VFAs), which can inhibit the activity of methanogenic microorganisms and reduce the efficiency of the system. This study aimed to evaluate the buffering capacity of waste from the São Francisco Valley region. This is exploratory research, where the waste was subjected to a drying, crushing and sieving process before being tested, the performance of eggshell, gypsum residue, mango seed charcoal, bone meal and dry mud. The results indicated that eggshell has a significantly higher buffering capacity, raising the pH of acidic solutions more efficiently than the other materials tested. Degree three polynomial regression models were used to describe the relationship between acid concentration and pH, presenting the lowest NDE values and high R² values. It is concluded that eggshell is a promising material for pH stabilization in anaerobic digestion processes, recommending future studies with variations in its physical characteristics or in combination with other materials to optimize its performance.

KEYWORDS: Alkalizing. Biogas. Hydrogen potential.

RESUMEN

La digestión anaeróbica (DA) es una tecnología esencial para el tratamiento de residuos orgánicos y la producción de biogás, una fuente de energía renovable. La estabilidad del proceso a menudo se ve comprometida por una acidificación excesiva de los reactores, causada por la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV), que pueden inhibirlos. la actividad de los microorganismos metanogénicos y reducir la eficiencia del sistema. Este estudio tuvo como objetivo evaluar la capacidad amortiguadora de los residuos de la región del Valle del São Francisco. Se trata de una investigación exploratoria, donde los residuos fueron sometidos a un proceso de secado, trituración y tamizado antes de probarse el comportamiento de cáscara de huevo, residuo de yeso, carbón de semilla de mango, harina de huesos y barro seco. Los resultados indicaron que la cáscara de huevo tiene una capacidad amortiguadora significativamente mayor, elevando el pH de las soluciones ácidas de manera más eficiente que los otros materiales probados. Se utilizaron modelos de regresión polinómica de grado tres para describir la relación entre la concentración de ácido y el pH, presentando los valores más bajos de ECM y los valores altos de R². Se concluye que la cáscara de huevo es un material prometedor para la estabilización del pH en procesos de digestión anaeróbica, recomendándose futuros estudios con variaciones en sus características físicas o en combinación con otros materiales para optimizar su desempeño.

PALABRAS CLAVE: Alcalinizante. Biogás. potencial de hidrógeno.



1 INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbia (DA) é uma tecnologia amplamente utilizada para o tratamento de resíduos orgânicos e produção de biogás, uma fonte de energia renovável. Segundo Kunz et al. (2019) este trata-se de um processo biológico, realizado na ausência de oxigênio, que envolve uma série de etapas complexas, incluindo hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, que resultam na produção de metano e dióxido de carbono. Apesar dos benefícios ambientais e energéticos, a digestão anaeróbia enfrenta desafios operacionais, especialmente relacionados à estabilidade do processo e à acidificação dos reatores (BUITRON et al., 2019).

A acidificação excessiva, causada pela acumulação de ácidos graxos voláteis (AGVs), pode inibir a atividade dos microrganismos metanogênicos, levando a uma queda na produção de biogás e eficiência do sistema (KUNZ et al., 2019). Visando a mitigação destes problemas, e a erradicação da possibilidade de falha do reator, se tornou uma prática comum nas plantas de sistemas de biodigestão o uso de substâncias como bicarbonato de sódio (XXXXX, XXXX). A tendência que se observa é o desenvolvimento de estudos que buscam não apenas mitigar, mas também potencializar o processo.

Muitos estudos mostraram que um processo de DA pode ser tornado mais estável através da suplementação com materiais relevantes, como nutrientes vestigiais enzimas, reagentes alcalinos ou tamponantes, como bicarbonato de sódio e usando pré-tratamento apropriado (WANG et al., 2017; SANTOS et al., 2020; EGWU et al., 2021).

Segundo Cruz et al. (2022), o aumento dos custos dos produtos químicos e reagentes comumente utilizados para otimizar o processo de digestão anaeróbia pode comprometer a viabilidade econômica da produção de biogás. Portanto, o autor destaca a necessidade de explorar alternativas de baixo custo para esses produtos, a fim de garantir a sustentabilidade econômica do processo.

Logo, objetivou-se avaliar a capacidade tamponante de diferentes tipos de resíduos oriundos da região do Vale do São Francisco, visando identificar tampões alternativos com potencial de aplicação no processo de Digestão Anaeróbia de resíduos agrícolas, através da mitigação dos problemas de acidificação de reatores.

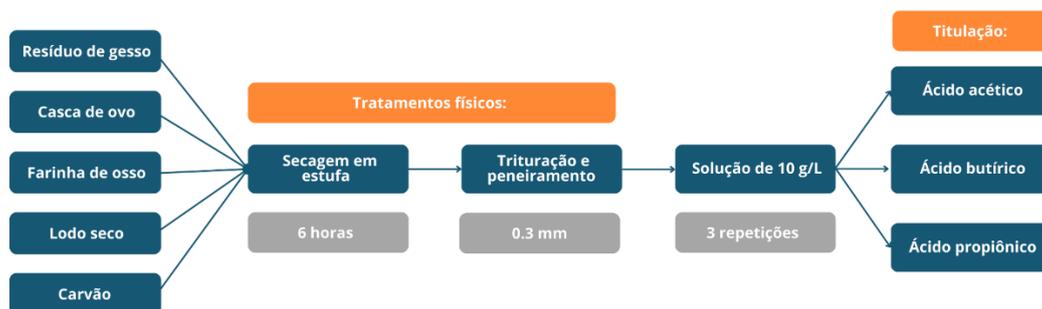
2 METODOLOGIA

2.1. Tratamento da matéria-Prima

O presente estudo consiste em uma pesquisa exploratória. Inicialmente, foram selecionados os seguintes resíduos para teste de capacidade tamponante em processos de digestão anaeróbia: resíduos de gesso, cascas de ovo, farinha de osso, biossólidos (lodo de esgoto tratado) e biocarvão à base de caroço de manga. O biocarvão foi preparado em mufla (modelo a ser informado) a 350°C por trinta minutos e, após o término, foi acondicionado em dessecador.

Os resíduos utilizados na análise foram submetidos à secagem em estufa a 105°C, seguidos de condicionamento no dessecador, trituração e peneiramento conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma com delineamento metodológico do teste de efeito tampão de diferentes materiais.



Fonte: Autores (2024)

2.2. Determinação do efeito tampão

Para avaliar o efeito tampão, os materiais foram misturados individualmente com água destilada na concentração de 10 g/L, com três repetições. As amostras foram tituladas com alíquotas de 200 μ L de soluções separadas dos ácidos acético, propiônico e butírico a 0,2 mol/L, conforme a metodologia de Wang et al. (2017). As aferições de pH foram realizadas após homogeneização da amostra em placa de agitação magnética até alcançar leituras inferiores a 5,0. A titulação com água destilada foi usada como controle.

Os ácidos consumidos para diminuir o pH das amostras para 5,0 foram definidos como a capacidade tampão dos materiais para os respectivos AGVs.

2.3. Análise estatística

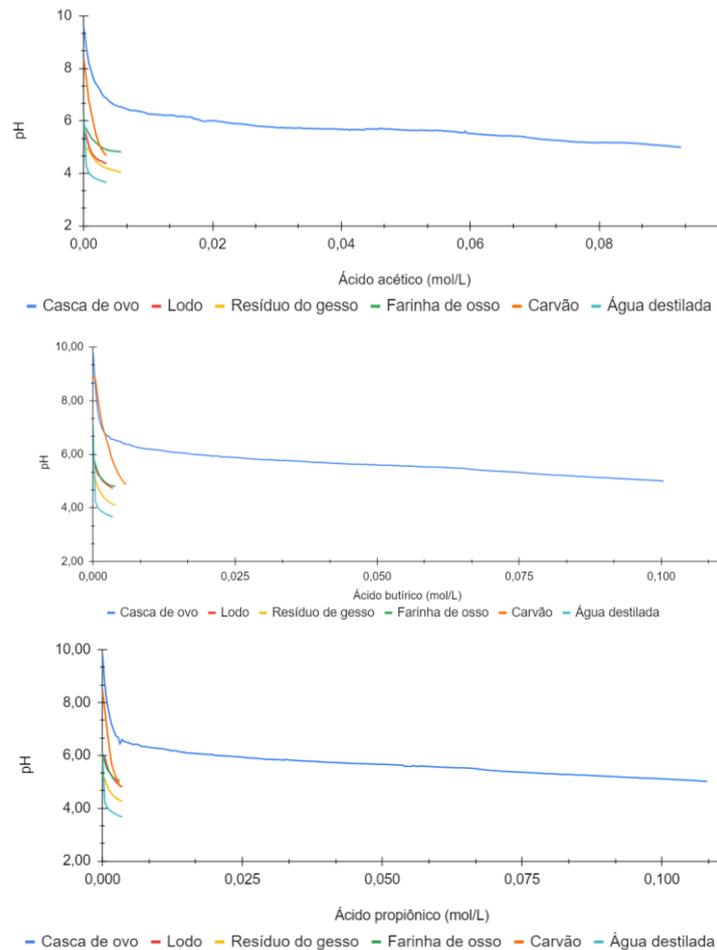
Após a tabulação dos dados no software Microsoft Excel (versão 2.405) e a realização das análises estatísticas no software Rstudio, aplicou-se o Teste de Tukey com 5% de significância para comparação das médias obtidas. Em seguida, a partir da seleção do material com o resultado mais relevante, realizou-se a modelagem dos dados de pH e concentração, a fim de obter o modelo de regressão mais adequado para os resultados.

3 RESULTADOS

3.1. Avaliação do efeito tampão de diferentes materiais

Os resultados obtidos a partir da titulação dos principais ácidos formados durante o processo de digestão anaeróbia e os materiais com potencial tamponante estão descritos na Figura 2.

Figura 2 – Curvas de tamponamento de ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico e ácido valérico para os materiais testados.



Fonte: Autores (2024).

Ao analisar a Figura 2 percebe-se a diferença entre os resultados alcançados com o teste utilizando a casca de ovo em relação aos outros materiais.

Em certos intervalos de concentração, o sistema pode ser altamente eficaz em manter o pH constante, alta capacidade de tamponamento, enquanto em outros intervalos, o sistema pode ser menos eficaz, baixa capacidade de tamponamento. Através das equações de equilíbrio químico do acético (Equação 1.), butírico (Equação 2.) e propiônico (Equação 3.), principais ácidos formados na digestão anaeróbia, pode-se inferir o valor de pH estimado para cada concentração dos ácidos.





Os valores de pH observados para as soluções de ácido acético, ácido butírico e ácido propiônico mostram uma capacidade tampão notável quando empregado nas amostras com casca de ovo. Para o ácido acético, a solução de 0,0919 mol/L apresentou um pH de 5,0, enquanto o valor estimado era de 2,90. Similarmente, para a concentração de 0,0224 mol/L, o pH medido foi de 6,0 em comparação ao pH estimado de 3,20. Estas diferenças indicam uma neutralização efetiva da acidez proporcionada pelos materiais, elevando significativamente o pH das soluções.

No caso do ácido butírico, a solução de 0,1004 mol/L apresentou um pH de 5,0 em contraste com o valor estimado de 2,91, enquanto a solução de 0,0224 mol/L mostrou um pH de 6,0 em comparação ao pH estimado de 3,27. Para o ácido propiônico, a solução de 0,1081 mol/L teve um pH de 5,0 contra um valor estimado de 2,92, e a solução de 0,0208 mol/L apresentou um pH de 6,0 comparado ao estimado de 3,28. Esses resultados confirmam que os materiais testados possuem uma capacidade tampão eficaz, crucial para manter a estabilidade do ambiente na digestão anaeróbia, prevenindo a acidificação excessiva e promovendo um ambiente adequado para a atividade microbiana. Resultados estes, em consonância aos de Wang et al. (2017), que realizaram esta comparação utilizando biocarvão de vermicomposto.

A Tabela 1 mostra as concentrações médias dos ácidos acético, butírico e propiônico nas amostras após a titulação até o pH 5,0, utilizando diferentes materiais.

Tabela 1 – Valores médios das concentrações dos ácidos nas amostras após a titulação até o valor do Potencial Hidrogeniônico de 5,0.

Material	Ácido acético (mg/L)	Ácido butírico (mg/L)	Ácido propiônico (mg/L)
Carvão	142,37 Bb	457,73 Ba	185,23 Bb
Farinha de osso	158,0 Bb	174,5 Cab	252,27 Ba
Resíduo de gesso	15,93 Da	35,2 Da	29,60 Ca
Lodo	63,67 CDb	162,87 Ca	190,15 Ba
Casca de ovo	8.101,08 Ab	8.915,18 Aa	5.522,75 Ac

Letras maiúsculas comparam a capacidade tampão dos diferentes materiais para um mesmo ácido pelo teste Tukey a 5% de probabilidade. ⁽²⁾ Letras minúsculas comparam a capacidade buffer do material em relação aos ácidos pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Fonte: Autores (2024)

Para o ácido acético, a casca de ovo apresentou a maior concentração, seguida pela farinha de osso e carvão. Estes resultados indicam que a casca de ovo tem uma capacidade tampão significativamente superior para o ácido acético, um achado corroborado por estudos que destacam a alta capacidade de neutralização de ácidos de materiais à base de carbonato de cálcio (SANTOS et al., 2020), como as cascas de ovo.

Contudo, não foi o que se observou na farinha de osso, que segundo Mattar et al. (2014) contém carbonatos e é uma fonte rica em cálcio. Outro trabalho aponta para o potencial de tamponamento de cinzas, quando empregados no processo de digestão anaeróbia (EGWU et al., 2021), todavia as cinzas de carvão utilizadas no presente trabalho apresentaram o pior desempenho nos testes.

Semelhante ao obtido por Wang et al. (2017) com o vermicomposto, o lodo passando apenas pelo processo de secagem não apresentou resultados satisfatórios. O gesso foi o material que apresentou a menor concentração na avaliação do teste de tamponamento, o que pode estar associado à sua condição de hidratação, tendo em vista que trabalhou-se na pesquisa com o resíduo. Entretanto, segundo Kim et al. (2023) o produto da reação química entre



o gesso, amônia, gás carbônico e água, durante o processo de recuperação de amônia do reator de digestão anaeróbia, resulta na formação de carbonato de cálcio, um alcalinizante.

Todavia, mesmo apresentando resultados 51, 51 e 22 vezes maior que a farinha de osso, segundo material de destaque, para os ácidos acético, butírico e propiônico respectivamente, a casca de ovo já foi avaliada durante o processo de digestão. Cruz et al. (2022) avaliando a aplicação da casca de ovo calcinada no processo de digestão anaeróbia, os autores pontuam que após adição de partículas ao sistema, obteve-se pH com pouca variação e maior produção de biogás em algumas condições, entretanto este não foi elevado a nível neutro em nenhum dos sistemas, mas permaneceu em uma faixa que favorece a geração de hidrogênio.

Contudo, isto não simboliza que o material não possa ser melhorado, tendo em vista as alterações que podem ocorrer quando variado suas características físicas ou quando combinado com outros materiais.

3.2. Análise da regressão

Os modelos de regressão são ferramentas estatísticas essenciais para analisar a relação entre variáveis independentes e dependentes. No presente estudo, conforme descrito na Tabela 2, os modelos de regressão foram desenvolvidos utilizando a concentração dos ácidos como variável independente (x) e os valores de pH como variável dependente (y).

Tabela 2 – Modelos de regressão obtidos a partir dos dados de concentração do ácido versus pH no teste com com a casca de ovo.

Ácido propiônico						
Modelo	Equação	R ²	F	Valor-p	EQM	ERM
Linear	$y=6,533-17,474x$	0,7098	819,3	$<2.2e^{-16}$	0,081	0,021
Quadrático	$y=5,677-8,172x+2,371x^2$	0,7695	557,6	$<2.2e^{-16}$	0,064	0,024
Logarítmico	$\log(y)=1,878-2,963x$	0,7933	1285	$<2.2e^{-16}$	0,077	0,019
Polinomial (Grau 3)	$y=5,677-8,172x+2,371x^2-2,945x^3$	0,8617	691,5	$<2.2e^{-16}$	0,039	0,018
Ácido butírico						
Modelo	Equação	R ²	F	Valor-p	EQM	ERM
Linear	$y=6,389-14,553x$	0,7393	1041	$<2.2e^{-16}$	0,059	0,015
Quadrático	$y=5,607-7,855x+1,835x^2$	0,7797	647,6	$<2.2e^{-16}$	0,050	0,016
Logarítmico	$\log(y)=1,856-2,520x$	0,8296	1786	$<2.2e^{-16}$	0,057	0,013
Polinomial (Grau 3)	$y=5,607-7,855x+1,835x^2-2,136x^3$	0,8343	612,8	$<2.2e^{-16}$	0,037	0,014
Ácido propiônico						
Modelo	Equação	R ²	F	Valor-p	EQM	ERM
Linear	$y=6,407-13,690x$	0,7471	1217	$<2.2e^{-16}$	0,060	0,015
Quadrático	$y=5,601-8,542x+2,116x^2$	0,7919	787	$<2.2e^{-16}$	0,049	0,015
Logarítmico	$\log(y)=1,859-2,370x$	0,8365	2107	$<2.2e^{-16}$	0,057	0,012
Polinomial (Grau 3)	$y=5,601-8,542x+2,116x^2-2,048x^3$	0,8359	696,2	$<2.2e^{-16}$	0,039	0,014

Fonte: Autores (2024).

Ao analisarmos os resultados obtidos através das regressões lineares, constata-se uma relação inversa entre a concentração de ácido e o pH, entretanto a natureza simples do modelo não contempla as possíveis não linearidade dos dados, tornando-se explícito pelos valores dos R². Os modelos quadráticos apresentaram resultados superiores aos lineares, contudo estes acabam sugerindo um possível ponto de inflexão entre as variáveis, que acaba não sendo condizente com a realidade.

Os modelos logarítmicos e polinomiais de grau três (3) apresentaram bons ajustes aos dados, sendo o segundo o com melhores resultados. Segundo Akhlaghi et al. (2019) vale



salientar que nos modelos polinomiais o que sugere que a inclusão de termos polinomiais adicionais melhora significativamente a capacidade da equação de explicar a variabilidade observada.

Além dos valores de R^2 , é necessário avaliar o erro relativo médio (ERM) que indica a precisão do modelo aos dados individuais, e o erro quadrado médio (EQM), que mede a precisão absoluta do modelo (YANG et al., 2021). Em consonância com os resultados de R^2 , observa-se que o modelo de regressão polinomial, apresenta resultados precisos para os testes com os três ácidos. Vale salientar que, mesmo apresentando resultados mais precisos no ERM para o ácido acético (ERM = 0,012) e butírico (ERM = 0,013), que os demais modelos, o modelo logarítmico não pode ser considerado o de maior precisão, tendo em vista que o valor do EQM é preferível na análise ao ERM.

Logo, a partir do presente modelo apresentado nos resultados do trabalho, pode-se estimar a concentração máxima de ácidos graxos voláteis para alcançar uma determinada condição de pH, quando utilizado cascas de ovo na granulometria e concentração determinadas neste experimento.

4 CONCLUSÃO

Conclui-se que a casca de ovo é um material promissor para estabilização de pH em processos de digestão anaeróbia, sendo recomendada para estudos futuros com variações em suas características físicas ou em combinação com outros materiais para otimizar seu desempenho. Esta pesquisa contribui para o desenvolvimento de alternativas sustentáveis e de baixo custo para o controle de pH em sistemas de digestão anaeróbia, promovendo a viabilidade econômica e a eficiência do processo.

5 REFERÊNCIAL BIBLIOGRÁFICO

AKHLAGHI, Y. G.; MA, X.; ZHAO, X.; SHITTU, A.; LI, J. A statistical model for dew point air cooler based on the multiple polynomial regression approach. *Energy*, v. 181, 2019, p. 868-881. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.213>

BUITRÓN, G., MARTÍNEZ-VALDEZ, F.J. & OJEDA, F. 2019. Biogas Production from a Highly Organic Loaded Winery Effluent Through a Two-Stage Process. *Bioenerg. Res.* 12, 714–721. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-09984-7>

KUNZ, Airton. **Fundamentos da Digestão Anaeróbia**. 2. ed. São Carlos: Editora UFSCAR, 2019.

MATTAR, E. P. L. M.; JÚNIOR, E. F. F.; OLIVEIRA, E. Caracterização físico-química de cinza de osso bovino para avaliação do seu potencial uso agrícola. *Pesq. Agropec. Trop.*, Goiânia, v. 44, n. 1, p. 65-70, 2014.

ANDRADE, L. R. S.; CRUZ, I. A.; MELO, L. de; VILAR, D. da S.; FUESS, L. T.; SILVA, G. R. e; MANHÃES, V. M. S.; TORRES, N. H.; SORIANO, R. N.; BHARAGAVA, R. N.; FERREIRA, L. F. R.; FIGUEIREDO, R. T. Oyster shell-based alkalization and photocatalytic removal of cyanide as low-cost stabilization approaches for enhanced biogas production from cassava starch wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 139, p. 47-59, 2020. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.008>

EGWU, U.; UCHENNA-EGWU, B.; EZEOKPUBE, G. C. Ash-extracts from plant residues can provide sufficient buffering alkalinity and trace elements required to prevent operation instability to guarantee optimum methane yield during anaerobic digestion of agricultural residues. *Journal of Cleaner Production*, v. 318, 128369, 2021. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128369>



KIM, D.G.; WITHERRITE, S.; YU, L.; ZHAO, Q.; CHEN, S. Novel ammonia recovery from anaerobic digestion by integrating biogas stripping and gypsum absorption. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 180, p. 48-55, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.09.059>

WANG, D.; AI, J.; SHEN, F.; YANG, G.; ZHANG, Y.; DENG, S.; ZHANG, J.; ZENG, Y.; SONG, C. Improving anaerobic digestion of easy-acidification substrates by promoting buffering capacity using biochar derived from vermicompost. **Bioresource Technology**, v. 227, 2017, p. 298-296. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.060>

YANG, G.; LI, Y.; ZHEN, F.; XU, Y.; LIU, J.; LI, N.; SUN, Y.; LUO, L.; WANG, M.; ZHANG, L. Biochemical methane potential prediction for mixed feedstocks of straw and manure in anaerobic co-digestion. **Bioresource Technology**, v. 326, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124745>