

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CAMPUS DE CASCAVEL  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES ORIUNDOS DA  
BOVINOCULTURA DE LEITE EM BIODIGESTOR TUBULAR**

ELISABETE FERRO MENDONÇA

CASCAVEL – PR  
JULHO – 2009

ELISABETE FERRO MENDONÇA

**TRATAMENTO ANAERÓBIO DOS EFLUENTES ORIUNDOS DA  
BOVINOCULTURA DE LEITE EM BIODIGESTOR TUBULAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Simone Damasceno Gomes

Cascavel – PR

Julho – 2009

1 Ficha catalográfica

2 Elaborada pela Biblioteca Central do Campus de Cascavel – UNIOESTE

M494t Mendonça, Elisabete Ferro  
Tratamento anaeróbico dos efluentes oriundos da bovinocultura de leite em biodigestor tubular / Elisabete Ferro Mendonça— Cascavel, PR: UNIOESTE, 2009.  
62 f. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares  
Co-orientadora: Profa. Dra. Simone Damasceno Gomes  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.  
Bibliografia.

1. Biogás. 2. Saneamento agropecuário. 3. Biodigestor tubular. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

CDD 21ed. 665.776

**Bibliotecária: Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362**

ELISABETE FERRO MENDONÇA

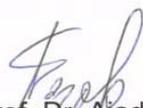
**TRATAMENTO ANAERÓBIO DOS DEJETOS ORIUNDOS DA  
BOVINOCULTURA DE LEITE EM BIODIGESTOR TUBULAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, **aprovada** pela seguinte banca examinadora:

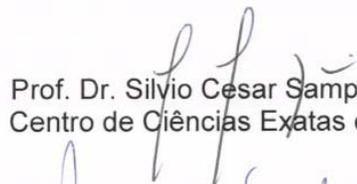
Orientadora:



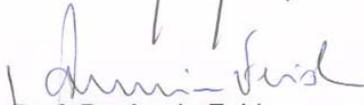
Prof.ª Dr.ª Maria Herminia Ferreira Tavares  
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE



Prof. Dr. Ajadir Fazolo  
Departamento de Engenharia Ambiental, UTFPR



Prof. Dr. Sívio Cesar Sampaio  
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE



Prof. Dr. Armin Feiden  
Centro de Ciências Agrárias, UNIOESTE

Cascavel, 13 de julho de 2009

## **BIOGRAFIA**

Elisabete Ferro Mendonça nasceu aos 14 de Agosto de 1957 na cidade de Franca, estado de São Paulo, é casada com José Manuel Constâncio Mendonça, mãe de Helena, Heloísa e Maria, cursou Engenharia Agrícola na Universidade Estadual do Paraná, UNIOESTE, graduando-se no ano de 2006.

Exerce função de Engenheira de Projetos na empresa B & M Consultoria Agropecuária Ltda., onde realiza projetos rurais nas áreas de produção (animal e vegetal), saneamento, aproveitamento de resíduos e irrigação.

## EPIGRAFE

A terra cansada de produzir não reclama maldição; solicita, porém, adubação e assistência.

Joanna de Ângelis / Divaldo Franco

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à orientação da Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares e à Prof<sup>a</sup>. Dra. Simone Damasceno na condição de co-orientadora, pela indispensável orientação e ajuda na execução desse projeto.

Com reconhecimento e gratidão à Fazenda Iguaçu, na pessoa do médico veterinário Mário Sossela Filho pela atenção, permissão do uso desse material estudado e paciência em atender aos discentes do programa de pós-graduação que acompanhavam as coletas.

A todos os docentes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola pela transferência de conhecimento necessária ao cumprimento desse plano. Às funcionárias do programa: Vera e Daniele.

Ao professor Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti pelas análises de biogás que foram realizadas no aparelho de cromatografia gasosa no laboratório da UNIOESTE de Toledo.

Com especial reconhecimento aos funcionários da UNIOESTE, senhores: Antônio, Estefano, Argeu, Ricardo, Márcio, Edison, atuantes na marcenaria, na manutenção, no transporte e nos laboratórios do campus e a todos os vigilantes que pacientemente abriram e fecharam as portas da ala dos laboratórios fora do horário convencional, permitindo a continuidade dos trabalhos.

Ainda aos professores do curso de graduação em Engenharia Agrícola: Dr. Décio Lopes Cardoso, que gentilmente disponibilizou materiais de laboratório importantes para acompanhamento do sistema anaeróbico de biodigestão.

Com especial agradecimento aos discentes do programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, pela ajuda e pelo apoio. Ao Michael S. Alcantara, discente de Engenharia Agrícola.

Embora no final dessa relação, aos meus familiares, pela paciência, pelo estímulo, pela ajuda em todos os momentos, apoio fundamental para execução deste projeto.

## RESUMO

### TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES ORIUNDOS DA BOVINOCULTURA DE LEITE EM BIODIGESTOR TUBULAR

A água residuária resultante dos processos das atividades de produção intensiva de leite com animais em regime de estabulação completa possui elevada concentração de matéria orgânica e necessita de tratamento antes de ser disposta no ambiente. Neste estudo, a água residuária da criação e produção de bovinos leiteiros em regime de estabulação completa foi tratada em reatores anaeróbios tubulares horizontais de fluxo contínuo, em escala laboratorial, de volume útil de 9,6 litros cada, construídos em cloreto de polivinila (PVC). O material foi coletado na Fazenda Iguazu, com coordenadas geográficas latitude 25°02'43,07" sul, longitude 53°46'51,85" oeste e altitude 641 metros, sendo peneirado em malha de 2 milímetros e armazenado a 18 °C abaixo de zero, em embalagens de polietileno tereftalato (PET). O material foi levado à temperatura ambiente antes de ser acrescentado aos reatores a cada dia. Foram utilizadas diferentes cargas, de forma que os tempos de retenção do efluente foram de 8, 10, 15 e 20 dias. Foram empregadas 2 temperaturas: 30 e 35 °C; com 4 repetições. Os dados estatísticos foram avaliados através de delineamento fatorial cruzado 4 x 2 x 4, sendo 4 fatores de tempo de retenção hidráulica (TRH), 2 fatores temperatura e 4 repetições; com as médias calculadas pelo método de Tukey. Foram avaliados a remoção de demanda química de oxigênio (DQO), a partir da metodologia colorimétrica, sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV), com métodos gravimétricos. Os melhores tratamentos ocorreram com 20 dias de TRH e 30 °C com médias de 83,30%, 76,16% e 86,23% de DQO, ST e SV removidos, respectivamente. A produção de biogás foi avaliada em relação à DQO removida e aos ST e SV retirados do sistema, com 1,32 m<sup>3</sup> de biogás·kg<sup>-1</sup> DQO em 15 dias de TRH a 35 °C e 8 dias com 30 °C, 1,05 e 1,01 m<sup>3</sup> de biogás·kg<sup>-1</sup> de ST e SV retirados do sistema, respectivamente.

Palavras chave: biogás, DQO, minimização de impactos, saneamento agropecuário.

## ABSTRACT

### ANAEROBIC TREATMENT OF DAIRY CATTLE EFFLUENTS AT TUBULAR BIODIGESTOR

The wastewater resulting from milk production processes with animals at free stall barns has huge organic matter concentration and requires treatment before being disposed at the environment. At this study, the dairy cattle wastewater from free stall barns was treated in horizontal tubular anaerobic reactors with continuous flow and 9.6 liters volume each, made with polyvinyl chloride (PVC). The material was collected at Iguaçú Farm, with geographic coordinates latitude 25°02'43.07" south, longitude 53°46'51.85" west and 641 meters altitude, sieved at 2 mm mesh and stored at -18 °C, conditioned in polyethylene terephthalate (PET) packs. The material was put in room temperature before being added to the reactor each day. Different loads were used, resulting in retention times equals to were 8, 10, 15 and 20 days. Two temperatures were used: 30 and 35 °C; with 4 replications. Statistical data were evaluated by factorial crossover design 4 x 2 x 4, 4 factors of hydraulic retention time (HRT), 2 temperature factors and 4 replicates, with the average calculated by the Tukey method. They were evaluated the chemical oxygen demand (COD) removal, by colorimetric method, total solids (TS) and volatile solids (VS), by gravimetric methods. The best treatments were met with 20 days HRT and 30 °C, with average 83.30% 76.16% and 86.23% of COD, TS and VS removed. The biogas production was measured relatively to COD, TS and VS removals, resulting in 1.32 m<sup>3</sup> of biogas kg<sup>-1</sup> DQO at 5 days of HRT and 35 °C. At the 8 days HRT and 30 °C, they resulted in 1.05 and 1.01 m<sup>3</sup> of biogas · kg<sup>-1</sup> of TS and VS removed from the system, respectively.

Keywords: biogas, COD, impacts mitigation, agricultural sanitation.

## SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3.1 A PRODUÇÃO LEITEIRA NO BRASIL.....	4
3.2 O LEITE NA REGIÃO OESTE DO PARANÁ.....	5
3.3 CARACTERÍSTICAS DOS DEJETOS EXCRETADOS DE BOVINOS LEITEIROS CONFINADOS.....	6
3.4 MANEJO DO ESTERCO.....	6
3.5 MICROBIOLOGIA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	8
3.5.1 ETAPAS DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM PROCESSOS ANAERÓBIOS.....	8
3.6 FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO ANAERÓBIA E NA FORMAÇÃO DE BIOGÁS.....	11
3.6.1 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES.....	12
3.6.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.....	12
3.6.3 INFLUÊNCIA DO pH E DA ALCALINIDADE.....	13
3.6.4 MATERIAIS TÓXICOS.....	13
3.7 CONCEITO, USO, IMPORTÂNCIA E OBTENÇÃO DO BIOGÁS.....	14
3.8 VANTAGENS DO EMPREGO DE REATORES ANAERÓBIOS NA RECICLAGEM DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DAS INSTALAÇÕES DE BOVINOS LEITEIROS.....	18
3.9 SEPARAÇÃO DAS FASES SÓLIDA E LÍQUIDA DO SUBSTRATO.....	19
3.10 QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS.....	19
3.11 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS E QUANTIFICAÇÃO DO METANO... .....	20
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	21
4.1 COLETA DO MATERIAL.....	21
4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E METODOLOGIAS.....	22
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	24

4.4	REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL DE ÚNICO .....	25
4.5	ANÁLISE DE BIOGÁS.....	28
4.6	FASE DE PARTIDA.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
5.1	DIETA DOS ANIMAIS.....	31
5.2	RELAÇÃO AL/AC E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BRUTO.....	32
5.3	REMOÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS .....	33
5.4	REMOÇÃO DE SÓLIDOS VOLÁTEIS.....	34
5.5	REMOÇÃO DE DQO .....	36
5.6	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO BIOGÁS .....	39
5.7	PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA DE BIOGÁS POR SÓLIDOS TOTAIS REMOVIDOS.. .....	41
5.8	PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA DE BIOGÁS POR SÓLIDOS VOLÁTEIS REMOVIDOS.....	42
5.9	PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA DE METANO.....	43
6	CONCLUSÕES.....	45
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	47
9	ANEXOS .....	54

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1	Estimativa das características dos dejetos excretados (urina e fezes) pelo gado leiteiro..... 6
Tabela 2	Composição do biogás..... 14
Tabela 3	Dias de execução, volume, número de repetições e temperatura de operação dos reatores ..... 24
Tabela 4	Parâmetros da mistura de silagem e concentrado fornecida aos animais da Fazenda Iguaçu, durante o período do experimento ..... 31
Tabela 5	Parâmetros do concentrado fornecido aos animais da Fazenda Iguaçu, durante o período em que foi coletada a água residuária para o projeto..... 32
Tabela 6	Macro e micronutrientes, DQO, ST, SV e relação C:N, existentes no afluente dos digestores..... 32
Tabela 7	Teores médios e percentuais de remoção de Sólidos Totais determinados no afluente e no efluente aos reatores..... 33
Tabela 8	Comparação das médias de remoção de ST pelo teste de Tukey ..... 33
Tabela 9	Teores médios e porcentagem de remoção de SV..... 35
Tabela 10	Comparação de médias de remoção de SV pelo teste de Tukey..... .. 35
Tabela 11	Médias dos valores de DQO afluente e efluente aos reatores anaeróbios e percentual de remoção ..... 37
Tabela 12	Médias da remoção de DQO nos tratamentos, expressas em percentual, comparadas pelo método de Tukey..... 38
Tabela 13	Valores dos picos dos componentes do biogás no gasômetro A, realizados em aparelho de cromatografia gasosa, áreas delimitadas em sua configuração, composição percentual e volume..... 40
Tabela 14	Valores dos picos dos componentes do biogás no gasômetro B, realizados em aparelho de cromatografia gasosa, áreas delimitadas em sua configuração, composição percentual e volume..... 41
Tabela 15	Leituras de Biogás, volume corrigido e volume de CH <sub>4</sub> produzido ..... 55

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1	Efetivo de bovinos e produção de leite do Brasil no período de 1970 a 2006 ...4
Figura 2	Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão..... 11
Figura 3	Local onde foram recolhidos os dejetos. Fazenda Iguazu de coordenadas geográficas latitude 25°02'43,07" sul, longitude 53°46'51,85" oeste e altitude 641 metros. ....21
Figura 4	Imagens do estábulo de baias livres (A), (B) e (C) manejos de dejetos; (D) alimentação dos animais.....22
Figura 5	Reatores feitos com tubos de PVC comprimento x largura 1 m x 0,15 m. ....25
Figura 6	Gasômetros em tubos de PVC d 250 mm no interior de tubos guias de 300 mm de diâmetro interno, sobre estrado de PVC.....26
Figura 7	Detalhe da tubulação de biogás na abertura da caixa de água e termômetros digitais INCOTERM (precisão 0,1 °C) que monitoram a temperatura do ambiente e do biogás no interior dos gasômetros. ....26
Figura 8	Aparelho de Cromatografia gasosa marca Construmaq, para cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR). ....28
Figura 9	Representação gráfica de três amostras de biogás.....29
Figura 10	(A) Teores de Sólidos Totais; (B) Médias da remoção de ST.....34
Figura 11	(A) Teor de sólidos voláteis; (B) Média das remoções de SV.....36
Figura 12	(A) Concentrações de DQO no efluente; (B) Média das remoções de DQO...38
Figura 13	Composição média do biogás do gasômetro A realizada em aparelho de cromatografia gasosa.....39
Figura 14	Análise da composição média do biogás do gasômetro B realizada em aparelho de cromatografia gasosa.....40
Figura 15	Produção volumétrica de biogás em relação aos Sólidos Totais removidos. ...41
Figura 16	Produção volumétrica de biogás em relação aos Sólidos Voláteis removidos. ...42
Figura 17	Produção volumétrica de CH <sub>4</sub> em relação aos Sólidos Totais removidos. ....43
Figura 18	Produção volumétrica de CH <sub>4</sub> em relação aos Sólidos Voláteis removidos. ...43
Figura 19	Relação Alcalinidade total e Acidez total do substrato em estudo. ....62

## LISTA DE ABREVIATURAS

APHA	American Public Health Association
AL	Alcalinidade total
AC	Acidez total
AL/AC	Relação alcalinidade total / acidez total
AGV	Ácidos graxos voláteis
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
CCS	Contagem de células somáticas
CGAR	Cromatografia gasosa de alta resolução
CH <sub>3</sub> COOH	Ácido acético
CH <sub>4</sub>	Gás metano
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Gás propano
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Gás butano
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Gás carbônico
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
DERAL	Departamento de Economia Rural
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ENN	Extrato não nitrogenado
FDA	Fibra digerível em detergente ácido
FDN	Fibra digerível em detergente neutro
GEE	Gases que contribuem para Efeito Estufa
H <sub>2</sub> S	Gás sulfídrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MO	Matéria orgânica
MS	Matéria seca

NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NDT	Nitrogênio digerível total
NH <sub>3</sub>	Gás amônia
NKT	Nitrogênio Kjeldahl total
PB	Proteína bruta
PET	Polietileno tereftalato
pH	Potencial hidrogeniônico
PVC	Policloreto de vinila
SEAB	Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento
SF	Sólidos Fixos
ST	Sólidos totais
SV	Sólidos voláteis
TRH	Tempo de retenção hidráulica

## 1 INTRODUÇÃO

O mundo atual, com uma população próxima a 6,8 bilhões de pessoas (IBGE, 2008), estando o Brasil com 186.770.562 habitantes, necessita de uma produção alimentícia que satisfaça às necessidades de vida. Assim o primeiro setor da economia produz alimentos em níveis cada vez mais elevados.

O leite, alimento de primeira necessidade, está enquadrado nas prioridades de produção alimentar. A bovinocultura leiteira de alta produtividade, na sua generalidade, tem como manejo animais confinados, monitorados permanentemente e que possuem grande especialização. Os aumentos na produção de leite devem-se às constantes pesquisas nos setores de alimentação e suplementação mineral, melhoramento de raças, prevenção de moléstias, conforto e forragem de elevado poder nutritivo aliado a elevada aceitabilidade (palatabilidade).

O confinamento dos animais gera grande quantidade de dejetos (restos de cama, fezes, urina e água) em áreas pequenas, portanto, é necessária uma destinação adequada para esses Gonçalves Junior et al. (2007), contrariamente à criação e produção extensiva, onde os excrementos do gado permanecem, na sua maior parte, nas áreas de pastagem, contribuindo naturalmente para a reposição energética no meio ambiente.

Os materiais gerados na atividade leiteira intensiva quando simplesmente lançados no ambiente sem o devido tratamento podem gerar impactos desfavoráveis ao meio-ambiente, ocasionando contaminação de difícil reparação nas águas superficiais, sub-superficiais e subterrâneos.

A manutenção da cadeia produtiva com adequados destinos aos resíduos e subprodutos é proposição que exige otimização generalizada em todas as atividades. Então há que se desenvolverem processos tecnológicos bem elaborados e bem aplicados; a pesquisa deve voltar-se para o aprimoramento dos métodos que elevem em níveis seguros a destinação dos materiais rejeitados que foram gerados na produção de alimentos.

Os resíduos gerados pelos animais confinados podem ser tratados por via microbiológica, por biodigestor anaeróbio, que é um reator em que as reações químicas têm origem biológica. Na biodigestão anaeróbia os subprodutos obtidos são: o biogás, o lodo (parte sólida que decanta no fundo do tanque) e o efluente (biofertilizante).

O lodo estabilizado e o efluente servem para aplicação no solo, sendo o primeiro, condicionador da estrutura do solo em áreas degradadas e o outro um fornecedor de

nutrientes nas lavouras. O biogás é um combustível que tem gás metano como princípio responsável pela combustão.

Por conseguinte, os processos de reciclagem da água residuária originada dos excrementos de animais, produtores de leite, confinados via anaeróbia foram objeto desse projeto, cuja finalidade foi a de contribuir para uma produção alimentar mais sustentável.

## 2 OBJETIVOS

São objetivos desta pesquisa:

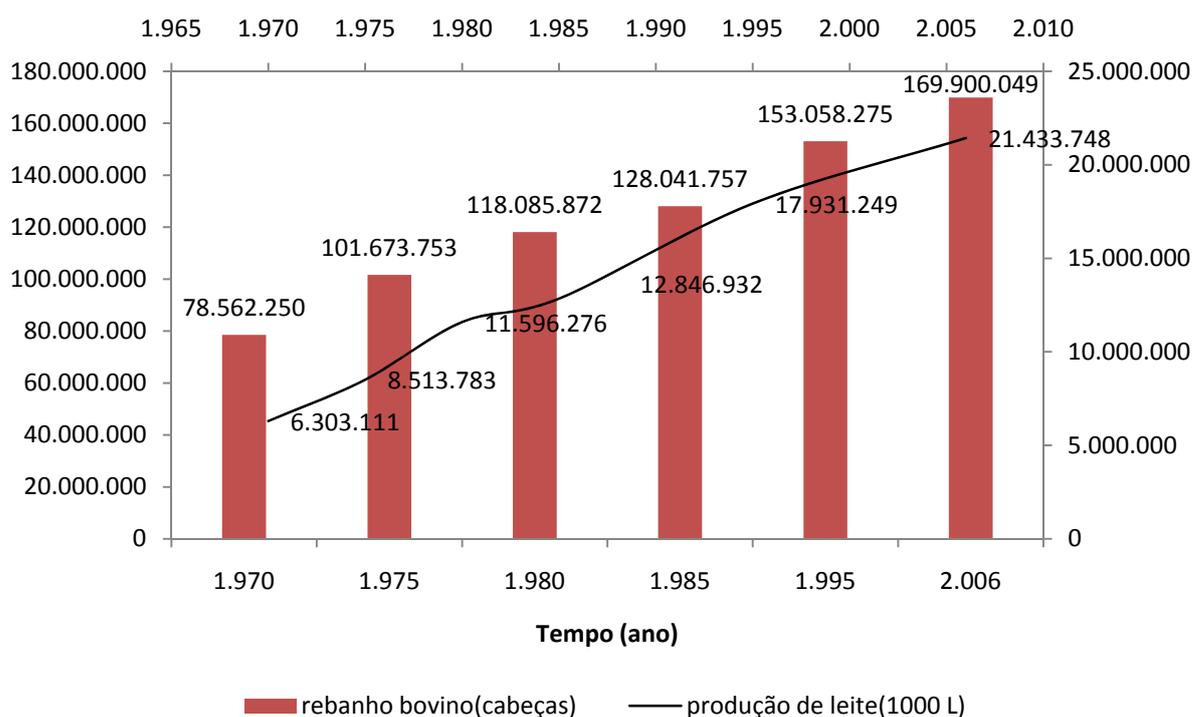
- Avaliar o tratamento do efluente gerado em instalações com animais confinados permanentemente, cuja atividade principal é a produção de leite. Assim, utilizou-se um biodigestor tubular horizontal onde todas as fases de decomposição e remoção da matéria orgânica ocorrem em um único compartimento, utilizando 4 tempos de detenção hidráulica e 2 temperaturas, em escala laboratorial;
- Avaliar em quais tempos de retenção hidráulica e temperatura foram obtidas as maiores reduções de Sólidos Totais, Sólidos Voláteis e Demanda Química de Oxigênio;
- Quantificar o biogás produzido pelo reator anaeróbio em relação aos Sólidos Totais removidos, aos Sólidos Voláteis e à Demanda Química de Oxigênio removidos do substrato e;
- Quantificar o metano existente no biogás nas condições de operação aplicadas neste projeto.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 A PRODUÇÃO LEITEIRA NO BRASIL

O leite é produto da secreção das glândulas mamárias de mamíferos e é composto por 3,5, 2,9, 4,3 e 11,16% de gordura, proteína, lactose e sólidos totais, respectivamente, conforme Timm (2006), porém Machado et al. (2000) verificaram dados percentuais de 3,6, 3,2, 4,5 e 12,4% para os mesmos componentes na mesma ordem.

De acordo com levantamento estatístico agropecuário do IBGE (2008) da agropecuária brasileira, entre os anos de 1970 e 2006, a produção de leite aumentou em 240% e o rebanho de bovinos teve incremento de 116,3% no número de cabeças. Estes valores estão representados na Figura 1.



**Figura 1** Efetivo de bovinos e produção de leite do Brasil no período de 1970 a 2006  
Fonte: IBGE, Censo Agropecuário 1970/2006.

A Figura 1 mostra um aumento maior na produção de leite em relação ao número de cabeças de bovinos, aspecto importante para uma produtividade melhor. Neste período os animais passaram por melhoramentos, através de seleção dos indivíduos mais aptos

para dar mais leite e também para alcançar um nível superior de sanidade. Para isso as pesquisas caminham no sentido de selecionar plantéis de ótimo desempenho.

Em 2006 a população brasileira era de 186.770.562 habitantes enquanto que em 1970 esse número era de 93.134.037, assim o aumento populacional foi de 100,5%. Porém, as pessoas na atualidade alimentam-se mais e com mais qualidade. Isso implica na necessidade de produzir alimentos em maior escala.

Ao serem relacionados os valores da Figura 1 com a população do ano 2006, cada brasileiro consome 113,8 litros de leite ao ano, grandeza que representa 0,32 litros ao dia. Um índice baixo comparado com as necessidades diárias das crianças ou de adultos. Estes números são do leite *in natura* que será transformado em formas padronizadas de leite industrializado, em queijo, iogurte ou outro derivado, (CENSO AGROPECUÁRIO, 2006).

### **3.2 O LEITE NA REGIÃO OESTE DO PARANÁ**

A Região Oeste do Paraná que abrange as microrregiões de Toledo, Cascavel e Marechal Cândido Rondon, em 2001 era responsável por 38,5 % da produção de leite do Estado (SEAB-DERAL). Em 2006 o Paraná produziu 2.703.577.000 litros, dos quais, 2.048.486.000 eram de leite de vaca.

Neste período a produção da Região Oeste do Estado contabilizou 437.295 mil litros gerados em 47 municípios (IBGE, 2008), em que Toledo, Marechal Cândido Rondon e Cascavel contribuíram com produção de 47.872.000, 45.827.000 e 41.996.000 litros de leite respectivamente.

A maioria das propriedades dessa região situa-se na Microbacia Paraná III, localizada junto à barragem da Usina Hidrelétrica de Itaipu Binacional e o destino de todo material presente nos seus corpos hídricos é o reservatório da barragem. A geração de resíduos que esta atividade produtiva proporciona demanda cuidados com a sua destinação.

Os resíduos lançados incorretamente no ambiente levam a desequilíbrio: como eutrofização de corpos d'água, (CAMPOS et al. 2002), problemas estéticos devido à cor e turbidez da água, elevação do nível dos materiais contaminantes de mananciais que são aproveitados para abastecimento humano, aumento na demanda de produtos químicos para tratamento da água.

### 3.3 CARACTERÍSTICAS DOS DEJETOS EXCRETADOS DE BOVINOS LEITEIROS CONFINADOS

Na Tabela 1 Nennich (2005) apresenta as quantidades de materiais excretados por bovinos de leite em conformidade com o status zootécnico, isto é, categoria de bezerras, novilhas, vacas secas ou vacas em lactação e mostra o elevado potencial nutricional dos dejetos de bovinos, passíveis de tratamento e reutilização.

**Tabela 1** Estimativa das características dos dejetos excretados (urina e fezes) pelo gado leiteiro

Grupo de animais	Total de dejetos	Matéria seca total	kg·d <sup>-1</sup>		
			N	P	K
Vacas em lactação*	75,2	9,7	0,491	0,074	0,223
Vacas secas**	38,6	4,5	0,228	NA	NA
Novilhas***	24,5	3,74	0,117	0,020	NA
Bezerras****	12,4	1,37	0,063	0,008	NA

\* vacas com 625 kg e produzindo 40 kg de leite por dia e aporte de 25 kg de MS 4,38 de CP, 0,095 kg de P e 0,325 kg de K por dia;

\*\* vacas secas com 755 kg com aporte de 10,4 kg de MS e 1,38 kg de N por dia;

\*\*\* novilhas com 437 kg aporte de 8,3 kg de MS, 0,93 kg de PB e 0,024 kg de P por dia;

\*\*\*\*bezerras de 153 kg, aporte de 3,4 kg, 0,56 kg de MS, 0,56 de PB e 0,013kg de P por dia.

Fonte: Nennich et al.(2005).

Pode-se observar a elevada quantidade de massa orgânica produzida por esses animais, principalmente pelas vacas em lactação que necessitam de alimentação equilibrada para manterem-se e para produzirem. Isto aumenta consideravelmente a quantidade de dejetos e ao se comparar com outras categorias de animais, representando quase o dobro em dejetos produzidos pelas vacas secas, as quais ocupam o segundo lugar nas categorias de animais leiteiros.

Estudos de Martinez et al. (2009) com relação à poluição do ambiente recomendam a utilização de novos métodos de gestão de resíduos para sustentabilidade das atividades produtivas, a fim de minimizar os impactos decorrentes da disposição no ambiente dos resíduos sem tratamento.

### 3.4 MANEJO DO ESTERCO

Um manejo adequado dos resíduos é uma necessidade sanitária, ecológica e econômica. É sanitária porque os resíduos podem prejudicar a saúde dos animais e do homem, tanto dentro como fora da propriedade. É ecológica porque os resíduos, ricos em

matéria orgânica e nutrientes, podem causar poluição e desequilíbrio no meio ambiente. E por fim, é econômica porque o tratamento dos resíduos envolve recursos de equipamentos, de material e de mão de obra, os quais oneram o sistema produtivo e podem até mesmo inviabilizá-lo (HARDOIM, 2003).

Segundo Campos (2001), Campos (2006) e Campos (2008), o manejo do esterco pode ser conduzido de várias formas, de acordo com a conveniência e o tipo de sistema de produção a ser adotado, tais como: (a) convencional ou manejo de esterco na forma sólida, (b) manejo de esterco líquido, (c) manejo de esterco semi-sólido ou misto, (d) manejo em lagoas de estabilização (aeradas, aeróbias, anaeróbias e facultativas), (e) compostagem, e (f) combinações dos sistemas descritos acima.

Cada um desses processos é dividido em cinco fases principais: (1) coleta, (2) armazenamento, (3) processamento ou tratamento, (4) transporte, e (5) utilização.

Para o tratamento anaeróbio da água residuária da bovinocultura leiteira intensiva são necessários: tanques para coleta, tratamento e homogeneização do esterco líquido proveniente da limpeza das instalações, um tratamento preliminar de separação dos sólidos maiores, a palha não digerida pelo animal (CAMPOS, 2008).

Os dejetos e os resíduos da alimentação são diluídos em água na proporção 1:1 ou menos, de modo que a concentração de ST seja menor que 12% e sejam utilizados sistemas de irrigação com equipamentos especiais. Entretanto, uma diluição de esterco em concentrações de ST inferiores a 5% favorece a fertirrigação (CAMPOS, 2008).

A capacidade dos tanques de armazenagem de estrume é função do sistema de tratamento, do tamanho do rebanho, do sistema de confinamento, da diluição dos dejetos, do tempo de retenção hidráulica, do tipo de solo e culturas a serem irrigadas, do manejo adotado para o sistema de irrigação e da quantidade de chuva que o sistema suporta (CAMPOS, 2008).

A separação da palha é importante para impedir formação de crostas na superfície da massa líquida, propiciando melhor rendimento de biogás. Gonzalez-Fernández et al. (2008) estudaram o método de floculação para separar os sólidos em efluentes de suinocultura. Estudos recentes indicam bom destino da palha na sua reciclagem utilizada como cama de animais em confinamento Martin Jr, (2004).

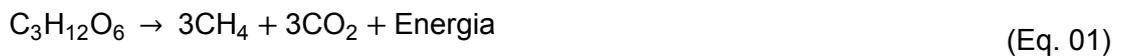
Estudos de Wilkie et al. (2004) confirmam a necessidade de separar os materiais particulados inertes por desaneradores, peneiramento e sedimentação, pelo fato das partículas sólidas serem refratárias à degradação biológica, pelo seu tamanho ou pela constituição química, já que apresentam renitente biodegradação como celuloses e hemicelulosos.

### 3.5 MICROBIOLOGIA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

A conversão da matéria orgânica até sua estabilização, quando o produto final já não sofre ações fermentativas, se dá via processos aeróbios enquanto houver oxigênio dissolvido, seguidos de condições anóxicas e por fim em condições anaeróbias.

Diversos grupos de microrganismos trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas.

A conversão da matéria carbonácea em condições anaeróbias processa-se da forma apresentada na Equação 1 (VON SPERLING, 1996):



#### 3.5.1 ETAPAS DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM PROCESSOS ANAERÓBIOS

A conversão da matéria orgânica desenvolve-se em dois estágios (CHERNICHARO, 2007):

##### **Primeiro estágio: formação de ácidos**

A) Fase de hidrólise: os compostos orgânicos complexos (polímeros) são transformados em materiais dissolvidos mais simples (viáveis como fonte de energia e carbono celular) pelas enzimas exógenas das bactérias fermentativas hidrolíticas, conforme Parawira (2004).

As proteínas degradam-se para formarem aminoácidos; os hidratos de carbono transformam-se em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos); os lipídeos são convertidos em ácidos graxos de cadeia longa ( $\text{C}_{15}$  a  $\text{C}_{17}$ ) e glicerina.

Os gêneros de bactérias com características hidrolíticas na decomposição anaeróbia são:

- *Clostridium*, *Micrococcus* e *Staphylococcus*; produtores de lípases;
- *Bacteróides*, *Butyvirio*, *Clostridium*, *Fusobacterium*, *Selenomonas*, *Streptococcus*, *Proteus*, *Peptococcus* e *Bacillus*; produtores de proteases; e
- *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Acetivirio*, *Eubacterium*; produtores de amilases.

A hidrólise é uma etapa limitante no processo anaeróbio devido aos fatores:

- Tamanho das partículas orgânicas, maior tamanho determinará mais tempo para realização da quebra; e

- Temperatura que deverá estar acima de 20° C, para a devida conversão de lipídeos

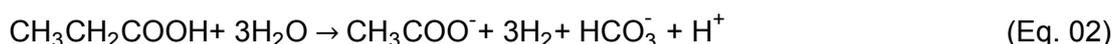
B) Fase acidogênica: os produtos solúveis oriundos da hidrólise são metabolizados no interior da célula, através do metabolismo fermentativo, conversão da matéria orgânica em ácidos orgânicos, pela ação de bactérias fermentativas acidogênicas. Nesta etapa existe apenas a conversão da matéria orgânica.

A fermentação acidogênica é realizada por um grupo diversificado de bactérias, das quais a maioria é facultativa, portanto tornam-se importante em sistemas de tratamento anaeróbio, haja vista o oxigênio dissolvido, eventualmente presente no efluente, poder se tornar uma substância tóxica para os microrganismos estritamente anaeróbios que dão seqüência ao processo de biodigestão.

Os gêneros mais comuns das bactérias presente em reatores anaeróbios são: *Clostridium*, *Bacteroides*, *Ruminococcus*, *butyribacterium*, *Propionibacterium*, *Eubacterium*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Pseudomonas*, *Desulfobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus* e *Escherichia*. Os produtos gerados por essas bactérias são substratos importantes para as Bactérias acetogênicas e para as Archeas metanogênicas.

Após a acidogênese, são excretadas substâncias orgânicas simples como: ácidos graxos voláteis (AGV), álcoois e compostos minerais (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, etc.).

C) Fase acetogênica: as bactérias sintróficas acetogênicas promovem a oxidação de compostos orgânicos intermediários como propinato e butirato em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono como na Equação 2.



Os gêneros das bactérias sintróficas em processos anaeróbios são: *Syntrophobacter* e *Syntrophomonas*.

### **Segundo estágio: formação de metano**

Fase metanogênica: conversão dos ácidos orgânicos a metano, pelas arqueas *metanogênicas*. Estas utilizam um limitado número de substrato, tais como: ácido acético, ácido fórmico, metanol, hidrogênio/dióxido de carbono, metilaminas e CO.

O hidrogênio formado na fase acetogênica promove uma redução no pH da mistura. É necessário que exista uma população de microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos e também bactérias redutoras de sulfato a fim de promover a remoção do hidrogênio originado na acetogênese, que proporcionará o efeito tampão, evitando o abaixamento do pH da mistura (CHERNICHARO, 2007).

Essa etapa limita a velocidade do processo de digestão como um todo, embora a temperaturas abaixo dos 20°C a hidrólise possa se tornar também limitante, conforme afirmação de Kuczman (2007).

As bactérias que produzem metano a partir de hidrogênio crescem mais rapidamente que aquelas que usam ácido acético, de modo que as metanogênicas acetotróficas geralmente limitam a taxa de transformação de material orgânico complexo presente no efluente para biogás. Como o CH<sub>4</sub> transfere-se para a atmosfera diz-se que a matéria orgânica é removida.

Relacionando-se com sua fisiologia as arqueas metanogênicas dividem-se em:

1) Metanogênicas acetoclásticas – usam o acetato como fonte de energia e carbono, produzem gás carbônico e metano; através da redução do ácido acético. O grupo metil do ácido acético é reduzido a metano enquanto o grupo carboxílico é oxidado a gás carbônico, conforme a Equação 3.



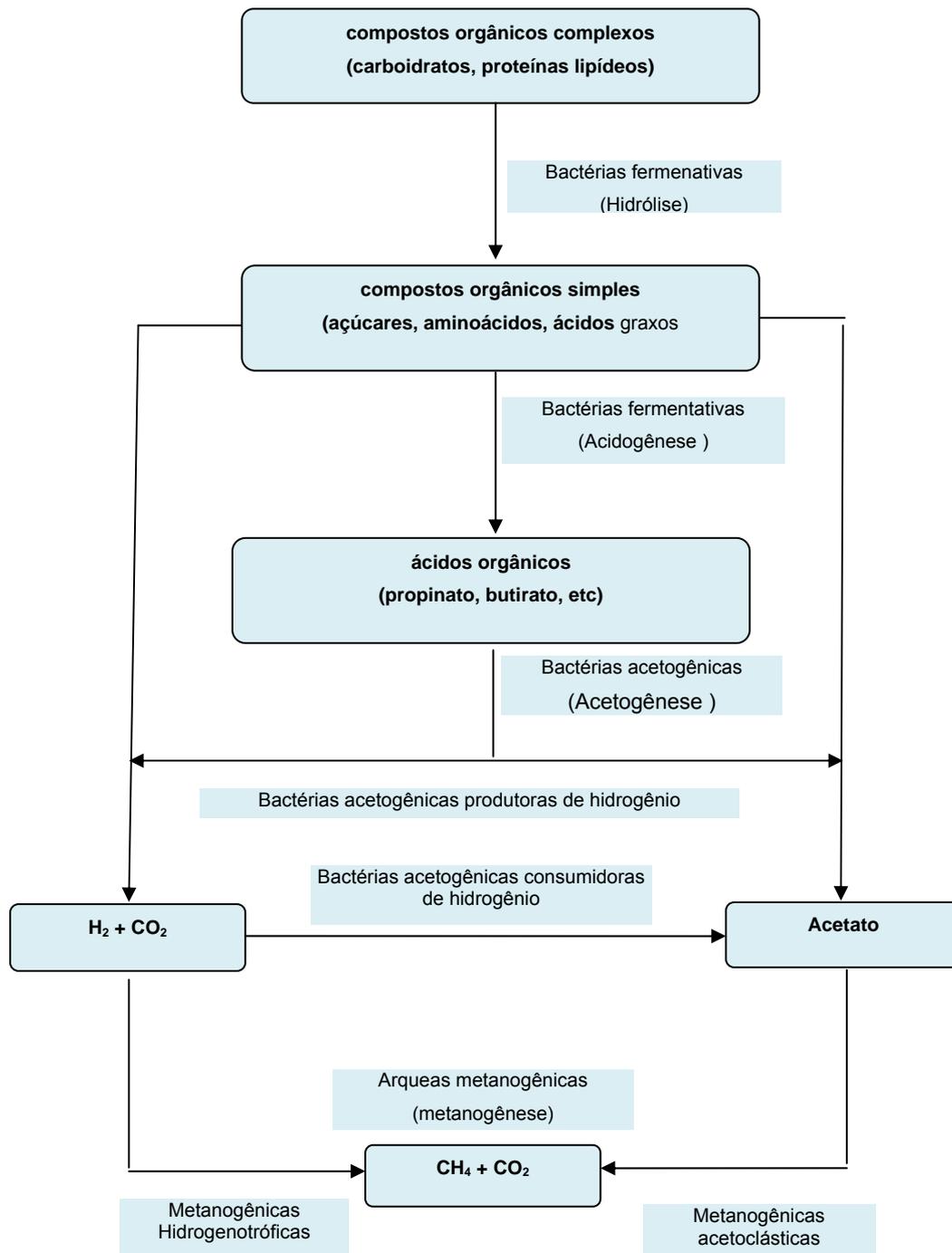
São responsáveis pela produção de 60 a 70% de metano, os gêneros principais são: *Methanosarcina* e *Methanosaeta*.

2) Metanogênicas hidrogenotróficas – utilizam o gás carbônico como fonte de carbono e sãoceptoras de átomos de hidrogênio e este atua como fonte de energia. a Equação 4 esquematiza este processo.



Os gêneros mais encontrados em reatores anaeróbios são: *Methanobacterium*, *Methanospirillum*, *Methanobrevibacter*, *Methanoculleus* e *Methanocorpusculum*. Segundo Kuczman (2007), a produção alterada de biogás indica um mau funcionamento do processo de digestão, isso porque as arqueas formadoras de CH<sub>4</sub> passam por desequilíbrio e não produzem de modo eficiente.

O esquema da Figura 4 resume as etapas na digestão anaeróbia.



**Figura 2** Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão.  
Fonte: Chernicharo, 2007.

### 3.6 FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO ANAERÓBIA E NA FORMAÇÃO DE BIOGÁS

A digestão anaeróbica exige um controle das condições ambientais, uma vez que o processo requer interação das bactérias fermentativas e metanogênicas. O sucesso do processo depende de um equilíbrio delicado do sistema ecológico. Atenção especial deve

ser dispensada às arqueas metanogênicas, consideradas as mais vulneráveis às mudanças das condições ambientais (CHERNICHARO, 2007).

### 3.6.1 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES

Para que os processos biológicos de tratamento atinjam níveis satisfatórios, os nutrientes necessários ao crescimento dos microrganismos devem estar presentes em quantidades suficientes. Esses elementos e compostos estão relacionados em ordem decrescente de importância: nitrogênio, enxofre, fósforo, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B<sub>12</sub>.

Chernicharo, (2007) aponta que os microrganismos anaeróbios requisitam nutrientes baseados na sua composição química e propõe uma relação carbono:nitrogênio:fósforo de 130:5:1. Assim é necessário que a água residuária esteja próxima desta proporção a fim de que a biomassa se comporte como é esperado, isto é, possibilitando um crescimento favorável e transformando matéria orgânica em CH<sub>4</sub>.

a) Em processos anaeróbios de decomposição da matéria orgânica são formados NH<sub>3</sub> e formas orgânicas de nitrogênio, as quais são utilizadas pelos microrganismos (CHERNICHARO, 2007).

b) O fósforo na maioria dos microrganismos pode ser incorporado na forma de ortofosfatos inorgânicos através das enzimas fosfatases.

c) A maioria dos microrganismos utilizam o sulfeto como fonte de enxofre, mas alguns aproveitam a cisteína. O enxofre é necessário na síntese de proteínas, embora ele seja requerido em quantidades pequenas.

d) Os micronutrientes são requisitados em menores quantidades e estão presentes nas micromoléculas das células sendo responsáveis por aproximadamente 4% do peso seco dos microrganismos

### 3.6.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A formação de metano a partir do crescimento microbiano ocorre na faixa de 0 até 97 °C. No presente estudo, o intervalo de temperatura foi processado no nível favorável aos microrganismos mesofílicos, os quais se desenvolvem bem de 30 a 35°C.

Chernicharo (2007) ressalta que o uso de valores mesofílicos de temperatura apresenta-se mais adequado que utilizar faixa de 50 a 55°C (crescimento de organismos termofílicos), devido à instabilidade do processo, à má qualidade do material sobrenadante e necessidade de energia suplementar para manutenção do aquecimento adequado.

A temperatura afeta diretamente a termodinâmica das reações e a dissociação de compostos, como no caso da amônia. A temperatura de trabalho na faixa ótima vai levar a

uma redução considerável no tamanho do reator devido ao aumento da taxa de crescimento dos microrganismos.

### 3.6.3 INFLUÊNCIA DO pH E DA ALCALINIDADE

O pH afeta o processo diretamente na atividade enzimática ou indiretamente na toxicidade de certos compostos. Os microrganismos formadores de CH<sub>4</sub> têm crescimento ótimo no intervalo entre 6,6 e 7,4 de pH, conforme Chernicharo (2007). Em pH inferior a 4,5 os ácidos continuam sendo produzidos pelas bactérias acidogênicas e azedam o conteúdo do reator

A alcalinidade expressa em teores de bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) é de importância fundamental, uma vez que é responsável pela liberação de espécies alcalinas a partir do metabolismo de proteínas, principalmente o amoníaco (NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>OH) (amonificação) e de formas oxidadas de enxofre, de sulfito (S<sup>-2</sup>/HS<sup>-</sup>) e pela hidrólise de sais de ácidos orgânicos fracos, conforme esquematizado nas Equações 5 e 6 (CHERNICHARO, 2007).



Segundo Kuczman (2007) o monitoramento da alcalinidade é importante no processo anaeróbio, pois pequenas diminuições de pH podem eliminar a capacidade de tamponamento do sistema, devido à escala logarítmica do pH.

### 3.6.4 MATERIAIS TÓXICOS

Qualquer composto presente no substrato em concentrações suficientemente elevadas pode ser tóxico. Assim, a toxicidade de materiais pode ser evitada no processo, enquanto se mantiver concentrações toleráveis ao crescimento microbiano por: formação de complexos insolúveis ou precipitação, uso de compostos antagônicos e adaptação dos microrganismos conforme Chernicharo (2007), Chen et al. (2008). Os materiais tóxicos impedem o crescimento e podem causar a morte dos microrganismos envolvidos na digestão.

A toxicidade por sais está associada ao cátion do sal, a ordem crescente de inibição, com base na concentração molar é a seguinte: Na<sup>+</sup> (0,032 N), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (0,25 N), K<sup>+</sup> (0,15 N), Ca<sup>2+</sup> (0,11 N) e Mg<sup>2+</sup> (0,16 N). Porém se a biomassa adaptar-se às condições estas concentrações podem passar a valores mais elevados.

A toxicidade por sulfetos é dependente da DQO do afluente. Quanto maior a DQO maior será a produção de metano e maior a quantidade de sulfetos na forma gasosa,

retirados da fase líquida e, portanto, menores serão os problemas com toxicidade no reator anaeróbio. Assim, assume-se que na relação de DQO por sulfatos maior que 10 não ocorrerão problemas inibitórios.

Cromo, cromatos, níquel, zinco, cobre, arsênio e cianeto são tóxicos inorgânicos que em baixas concentrações são adversos ao tratamento anaeróbio. Quando os sulfetos combinam-se com metais pesados dando e dão compostos insolúveis, os últimos deixam de ter efeito adversos.

### 3.7 CONCEITO, USO, IMPORTÂNCIA E OBTENÇÃO DO BIOGÁS

O biogás é um gás natural resultante da fermentação anaeróbica de dejetos animais, de resíduos vegetais, lixo industrial ou residencial em condições adequadas, sendo excelente combustível para geração de calor em equipamentos residenciais ou agroindustriais e também na geração de eletricidade.

É uma mistura de gases que tem sua concentração determinada pelas características do resíduo das condições de funcionamento da biodigestão. Constituído principalmente por metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). O restante é composto na maior parte por dióxido de carbono e outros gases. Coldebella et al. (2006) ilustra a composição do biogás conforme a Tabela 2.

**Tabela 2** Composição do biogás

Gás	Símbolo	Concentração no biogás(%)
Metano	CH <sub>4</sub>	50-80
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	20-40
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	1-3
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	0,5-3
Gás sulfídrico e outros	H <sub>2</sub> S, CO, NH <sub>3</sub>	1-5

Fonte: COLDEBELLA et al. (2006)

No processo de biodigestão anaeróbia Rico et al. (2007) afirmam que a produtividade de CH<sub>4</sub> depende da origem do estrume, do tempo e condições de armazenagem e da quantidade utilizada de substrato.

A possibilidade de agregar valor ao resíduo da bovinocultura de leite levou Soares et al. (2005) a um estudo da viabilidade econômica para implantação de biodigestores com aproveitamento de biogás. Os autores concluíram que é lucrativa a geração de biogás para um criatório em confinamento completo com contingente acima de 500 animais.

Porém, Soares et al. (2005) limitaram seu estudo apenas na variável econômica, sem considerarem redução de despesas nas variáveis de aproveitamento de biofertilizantes,

nem os custos ambientais pelo princípio do utilizador-pagador, dos recursos naturais, com enfoque da água.

Já Martin Jr (2004) em estudos da viabilidade da biodigestão anaeróbia entre propriedades leiteiras com biodigestores fluxo-pistão e mistura completa, verificou que além dos benefícios alcançados com redução de odores, de gases GEE (gases do efeito estufa), DQO, sólidos totais, sólidos voláteis e ácidos voláteis pode haver um incremento econômico anual de 82 dólares por vaca, no sistema fluxo-pistão.

Martin Jr (2004) contabilizou redução na emissão significativa de gás CH<sub>4</sub> em 3,03 toneladas por vaca ao ano em propriedade com aproveitamento energético do biogás para a geração de eletricidade. Também verificou a redução de 99,99% de coliformes fecais e 99% da *mycobacterium paratuberculosis avium*, onde foi aplicado um tempo de retenção hidráulica de 34 dias.

O biogás pode ser aproveitado como combustível na geração de calor e funcionamento de motores, como meio de gerar eletricidade. Haroim (2003) verificou a sustentabilidade de uma propriedade leiteira com 100 vacas, em regime de estabulação completa, cujo volume era de 76,8 m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup> de metano (volume de 118 m<sup>3</sup>, de biogás para uma proporção de 65 % de CH<sub>4</sub>).

Este sistema pode manter os equipamentos relativos às atividades: de ordenha, resfriamento de leite, triturador de grãos, misturador de ração, desintegrador, bomba de lavagem e bomba de água, com um total de consumo diário de 117,58 KWh. Para essa demanda a necessidade é de 85,3 m<sup>3</sup> de biogás, assim ainda houve reserva de 32,7 m<sup>3</sup> para segurança e outros usos.

Martin Jr (2004) reporta ao potencial da biodigestão anaeróbia com aproveitamento de biogás na geração de energia elétrica como redutor de emissão de GEE ao comparar a substituição da eletricidade gerada por usinas termoelétricas, pela eletrificação à base de biogás oriundo de estrumes de bovinos leiteiros criados em baias livres.

Estudos de Umana et al. (2008) utilizando efluente de bovinos leiteiros peneirados em biodigestores com imobilização da biomassa microbiana, obtiveram um rendimento de CH<sub>4</sub> de 0,18 m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup> de DQO adicionada quando adotou TRH de 5,5 dias. Os materiais de enchimento dos reatores nos quais obtiveram melhor rendimento foram pedaços de pneus com zeolite ao serem comparados apenas com partículas de pneus.

Costa (2005) avaliou a reciclagem dos resíduos de novilhos super-precoce através de compostagem, minhococultura e biodigestão anaeróbia e concluiu que, pela eficiência do processo de biodigestão anaeróbia, operado em biodigestores de batelada, principalmente

com adição de inoculo de biofertilizante ou esterco de bovinos com alimentação convencional, é proporcionar menor tempo de partida no biodigestor.

Costa (2005) ainda verificou serem inconvenientes os processos de compostagem e vermicompostagem, pois necessitariam de adição de materiais para elevar a relação C:N da mistura a sofrer compostagem e o aumento de área para esse fim, pessoal para o revolvimento das leiras; além de umidade elevada da massa a ser decomposta, propiciando formação de chorume, perdas e contaminação do ambiente.

Paula Jr (1994), Beux (2005) e Tessele (2005), comparando os processos aeróbios e anaeróbios de tratamento de efluentes, verificaram haver vantagem em utilizar o segundo sistema por: não necessitar de equipamentos sofisticados, apresentar menor consumo de energia, baixa produção de lodo para a disposição final e valor agregado à atividade pela produção de metano como fonte de energia e combustível.

Ao comparar o balanço mássico de um mesmo efluente entre os processos aeróbios e anaeróbios de decomposição verifica-se o potencial para aproveitamento de biogás como fonte de combustível:



Moraes (2004) afirma que o potencial de aplicabilidade do processo de tratamento anaeróbio pode ser avaliado a partir do conhecimento de poucas características do despejo a ser tratado, portanto, avaliando-se essas características pode-se chegar a uma escolha mais adequada e permitir a estimativa de sólidos biológicos, de requisitos de nutrientes, de produção de metano, etc.

Souza et al. (2008) mostraram que, em reator anaeróbio operado com dejetos da suinocultura, cargas orgânicas maiores resultavam numa produção volumétrica de biogás mais elevada e quando comparada à redução do tempo de retenção hidráulica de 30 para 10 dias, houve um aumento na produção de metano de 48,14 % e de 78,7 % sem e com agitação do substrato, respectivamente.

Da mesma forma Kuczman et al. (2007) verificaram que um aumento na carga de efluente e diminuição do TRH resultam num aumento da produção de biogás.

Em estudo de Feiden et al. (2004) foram verificadas produções de biogás 0,389 e 0,571 m<sup>3</sup> de biogás por kg de ST e SV adicionados, com agitação e 0,320 e 0,470 m<sup>3</sup> de biogás por kg de ST e SV adicionados, sem agitação. O aumento na produção com agitação é perfeitamente compreensível devido ao aumento do contato de substrato e microrganismos.

Neves et al. (2009) estudando a produção de biogás utilizaram: dejetos de bovinos leiteiros, água residuária de alimentos e de efluentes de indústria de peixe de característica oleosa, verificaram que 5% de  $V_{\text{óleo}}/V_{\text{estrupe}}$  levaram ao aumento da produção de biogás, enquanto que 18% de  $V_{\text{óleo}}/V_{\text{estrupe}}$  começou a inibir a decomposição devido ao aumento de ácidos voláteis.

Su et al. (2003) encontrou redução de DQO de 74,32% no tratamento anaeróbio de água residuárias de explorações leiteiras. Verificou-se também uma produtividade de 0,030 m<sup>3</sup> de biogás por cabeça, nas propriedades da Tailândia.

Bhattacharya (2003) estudando a biodegradabilidade de dejetos de explorações leiteiras com e sem diluições em reator batelada com capacidade de 5 litros operando com 60 dias de TRH sob condições psicrófilicas, mesofílicas e termofílicas, obteve 0,742 m<sup>3</sup> de biogás kg por SV removidos e uma biodegradabilidade de 32,5%, em dejetos diluídos e temperatura de 35 °C.

Ao se estudar a viabilidade econômica do tratamento de dejetos da suinocultura Kunz et al. (2008) reportaram à necessidade de se conhecer as características físicas, químicas e biológicas dos esterco de suínos para reduzir o potencial de poluição e converte-los em subprodutos utilizáveis como o adubo orgânico, biogás na geração de eletricidade e calor e créditos de carbono pelas certificações em redução de GEE.

Rico et al. (2007) estudando o tratamento de dejetos de vacas leiteiras confinadas com separação de fases por peneiramento e coagulação floculação, verificaram a produção de volumétrica de CH<sub>4</sub> nas taxas de 0,307, 0,371 e 0,604 L·g<sup>-1</sup> SV adicionados, no esterco, na fração líquida peneirada e na fração líquida após floculação, respectivamente. Os autores utilizaram reatores tipo batelada de 2,5 litros e TRH de 45 dias.

Sung et al. (2003) estudando a decomposição anaeróbia em reatores termofílicos e mesofílicos separadamente, verificaram que 60% da produção de biogás ocorreu na etapa termofílica, sendo aí a maior remoção de sólidos voláteis, enquanto a equivalência na recuperação de metano foi de até 0,61 LCH<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup> SV removidos.

Sung et al. (2003) verificaram ainda que em maiores temperaturas, o material orgânico recalcitrante sofre hidrólise e disponibiliza o substrato para os microrganismos responsáveis pela acidogênese e metanogênese na etapa mesofílica.

Ribeiro et al. (2007) estudando o efeito da dieta de bovinos sobre o impacto ambiental causado pelos dejetos concluíram que o uso de inóforos na dieta retardou o início da produção de biogás e alterou a sua produção total. A monensina impediu o crescimento da bactérias produtoras de acetato, diminuindo a disponibilidade de carbono e hidrogênio para as arqueas metanogênicas.

Ao ser estudada a partida de reatores anaeróbios em temperaturas de 25, 35 e 40 °C, Souza et al. (2005) concluíram que a melhor temperatura para elevar-se o nível da produção de metano é de 35 °C, por não ter necessidade de sistema de aquecimento nos reatores, uma vez que em 35 e 40 °C não apresentaram diferenças significativas de produção de biogás.

ELAC (2005) forneceu a equivalência energética bruta de biogás com 70% de CH<sub>4</sub> em que, 1m<sup>3</sup> de biogás produz 6,5 kWh de eletricidade, o mesmo que: 0,6 litros de óleo Diesel, 1,6 kg de lenha, 0,62 m<sup>3</sup> de gás natural, 0,26 m<sup>3</sup> de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (propano), ou 0,20 m<sup>3</sup> de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (butano).

O biogás pode ser utilizado na rede de gás: pública ou privada de gás, em motores: na co-geração, na energia mecânica, transporte e na combustão direta: aquecimento de água, produção de frio, de vapor, em turbinas, células combustíveis, secagem de grãos.

### **3.8 VANTAGENS DO EMPREGO DE REATORES ANAERÓBIOS NA RECICLAGEM DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DAS INSTALAÇÕES DE BOVINOS LEITEIROS**

Além do aproveitamento do biogás na propriedade rural como combustível e meio para geração de eletricidade o líquido tratado, o uso do efluente do reator anaeróbio na higienização dos estábulos e, principalmente, como biofertilizante empregado na fertirrigação, as principais vantagens deste sistema são:

- a) liberação de máquinas e equipamentos caros, como trator e implementos para outras atividades;
- b) pequenas perdas de nutrientes quando as irrigações são frequentes;
- c) economia de fertilizantes e corretivos convencionais;
- d) conservação e melhoramento da fertilidade do solo;
- e) possibilidade de reciclagem do esterco líquido tratado para limpeza hidráulica dos galpões de confinamento tipo baias livres (*free-stall*) ou coletivas (*loose housing*);
- f) economia de água, energia e mão-de-obra, com expressivo ganho econômico e ambiental.

O biofertilizante aplicado no solo proporciona nutrientes para as plantas e reduz efeitos nocivos de lançamentos de material orgânico no ambiente. Matos (2005), diz que a disposição do efluente em capineiras de sistema radicular abundante e profundo, é ambientalmente útil, porque retiram grandes quantidades de macro e micronutrientes do solo diminuindo os riscos de contaminação de corpos de água.

Porém a taxa de aplicação das águas residuárias deve estar baseada na dose de nutrientes recomendada para as culturas agrícolas, a fim de não prejudicar a lavoura e evitar

contaminação de corpos de água, como exemplo na possibilidade de nitrificação de compostos amoniacais.

### 3.9 SEPARAÇÃO DAS FASES SÓLIDA E LÍQUIDA DO SUBSTRATO

Segundo estudo de Karapaju (2008), a separação de sólidos como palha, pedaços de milho e outros materiais orgânicos, em peneiras de 2 até 0,25 mm, resultou em elevação da produção de CH<sub>4</sub> e NH<sub>3</sub> na biodigestão de efluentes de bovinos de leite confinados vindos diretamente para o reator.

Ele verificou que em materiais armazenados em cisternas em temperaturas de 5 a 10 °C, num período de 6 a 7 meses, a parte líquida produziu significativamente menos que o material sólido. Certamente, a matéria orgânica sendo mais densa depositou-se no fundo do tanque e o sobrenadante ficou com baixas concentrações orgânicas.

Em estudos realizados por González-Fernández et al. (2008a), nos quais estudo-se a separação dos sólidos e líquidos do dejetos provenientes da suinocultura, verificou-se que a segregação das fases por peneiramento resultou num aumento de 82% na produção de CH<sub>4</sub> e apenas 9% de incremento na separação por floculação, para o líquido submetido à biodigestão anaeróbia.

Rico et al. (2007) González-Fernández et al. (2008b) e Karapaju (2008) concordam que a separação de fases otimiza o desempenho dos microrganismos e reduz o tamanho do reator, assim podem ser adicionadas cargas maiores com boa eficiência.

### 3.10 QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS

Xavier et al. (2004) e Costa (2005) utilizaram método de medição de biogás através de gasômetros imersos em água e óleo. Enquanto o gasômetro enchia-se de biogás, uma força de empuxo deslocava-o para cima. A diferença de nível era anotada e seu produto pela seção transversal interna do gasômetro resultava no volume de biogás produzido.

Costa (2005), utilizou o fator de compressibilidade Z, para a correção do volume de biogás em pressão 1 atm e temperatura de 20° C e considerou o biogás com comportamento próximo ao dos gases ideais.

Entretanto Aquino et al. (2007) utilizaram a correção do volume de biogás mensurado para as CNTP (condições normais de temperatura e pressão). Os valores do volumes corrigidos foram calculados através da Equação 9, originada da lei geral dos gases:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \quad (\text{Eq. 09})$$

Em que:

$V_0$  - volume de biogás corrigido,  $m^3$ ;

$P_0$  - pressão corrigida do biogás, 1,0133 kPa;

$T_0$  - temperatura corrigida do biogás, 293,15 K;

$V_1$  - volume de biogás no gasômetro,  $m^3$ ;

$P_1$  - pressão do biogás no instante da leitura, mm de  $H_2O$ ; e

$T_1$  - temperatura do biogás no instante da leitura, K

### **3.11 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS E QUANTIFICAÇÃO DO METANO**

Amaral et al. (2004) estudando a biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a 3 tempos de retenção hidráulica e 2 tipos de reatores, Indiano e Chinês, avaliaram os componentes do biogás através de cromatografia e verificaram concentrações de  $CH_4$  de 53,66% em biodigestor Indiano e 60,04% em biodigestor Chinês, com tempo de retenção hidráulica de 20 dias.

Souza et al. (2008) em investigação sobre o efeito do tempo de retenção hidráulica, da temperatura e agitação do substrato, na produção volumétrica de metano a partir de dejetos de suínos em fase de terminação. Avaliando a composição do biogás, encontraram valores mais elevados para cargas maiores e em temperaturas maiores, uma produção de 1,4 litros de  $CH_4$  por litro de biodigestor ao dia, com 10 dias de TRH e temperatura de 40 °C e com agitação do substrato.

Estudos de Vartak et al. (1997) avaliaram a produtividade de biogás e  $CH_4$  em reatores de fluxo ascendente com meio suporte de poliéster, calcário, a mistura de ambos e o controle verificaram que os melhores resultados foram do controle com redução de DQO de 93% com TRH de 33 dias e temperatura de 37 °C.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

O tratamento do efluente da bovinocultura leiteira foi desenvolvido através de processos biológicos, isto é, através da ação de organismos vivos que utilizaram o material orgânico como substrato realizando a sua decomposição em substâncias mais simples como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$ .

Foram realizadas as seguintes etapas: coleta, transporte, armazenagem, aplicação do substrato no reator anaeróbio, análises físico-químicas do material antes e após tratamento e os cálculos estatísticos.

### 4.1 COLETA DO MATERIAL

O material do experimento foi coletado na propriedade rural Fazenda Iguaçu município de Céu Azul, com coordenadas geográficas: latitude  $25^{\circ}02'43,07''$  sul, longitude  $53^{\circ}46'51,85''$  oeste e altitude de 641 metros, conforme mostrado na Figura 3. Com plantel de bovinos de 400 cabeças de vacas holandesas, ordenhadas três vezes ao dia e média de produção de  $9.760 \text{ kg leite}\cdot\text{cabeça}^{-1}$ .



**Figura 3** Local onde foram recolhidos os dejetos. Fazenda Iguaçu de coordenadas geográficas latitude  $25^{\circ}02'43,07''$  sul, longitude  $53^{\circ}46'51,85''$  oeste e altitude 641 metros.

Os resíduos foram coletados, em galões plásticos de cinco litros, na calha de transporte situada numa das extremidades do estábulo com inclinação de 1%, para onde eram raspadas fezes, urina e restos de cama das vacas holandesas, conforme mostrado na Figura 4.



**Figura 4** Imagens do estábulo de baias livres (A), (B) e (C) manejos de dejetos; (D) alimentação dos animais.

Os resíduos foram transportados para a UNIOESTE, peneirados em peneira de malha de 2 milímetros e armazenados à temperatura de 18 °C abaixo de zero, a fim de inibirem-se alterações por decomposição química ou biológica.

#### 4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E METODOLOGIAS

O material em estudo foi analisado pelos parâmetros: demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV). As análises foram realizadas através das metodologias: colorimétrica constante em (APHA, 1998), para determinação de DQO e gravimétrica para análise de sólidos totais e sólidos voláteis, (APHA, 1998). As análises de alcalinidade e acidez foram feitas pelo emprego do método titulométrico conforme Silva (1977).

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) não cabe neste estudo por ter método de análise em período de 5 dias. Aqui os tempos aplicados foram de 8, 10, 15 e 20 dias de tempos de detenção hidráulica.

##### A) SÓLIDOS TOTAIS E SÓLIDOS VOLÁTEIS

Um volume de 200 mL para o efluente bruto e para o tratado foi separado para análises: sendo 100 mL para sólidos totais. O material foi levado para estufa, à temperatura

de 96 °C, até peso constante (aproximadamente 24 horas), resfriado em dessecador, pesado em balança analítica com sensibilidade de 0,0001 g.

Posteriormente, para cálculos de sólidos voláteis e sólidos fixos, as amostras foram calcinadas em mufla a 550 °C, em período de 2 horas. Em seguida, com o mesmo tipo de resfriamento, as amostras foram pesadas. As Equações 10 e 11 demonstram os valores de ST e SV das amostras da água residuária.

$$ST = \frac{(P_2 - P_1) * 1000}{V_a} \quad (\text{Eq. 10})$$

Para:

ST – sólidos totais, g·L<sup>-1</sup>;

V<sub>a</sub> – volume da amostra, mL;

P<sub>2</sub> – massa da cápsula mais os sólidos totais, g;

P<sub>1</sub> – massa da cápsula, g.

$$SV = \frac{(P_2 - P_3) * 1000}{V_a} \quad (\text{Eq. 11})$$

Para:

SV – sólidos voláteis, g·L<sup>-1</sup>;

P<sub>3</sub> – massa da cápsula mais os sólidos calcinados, g;

## **B) DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO, ALCALINIDADE TOTAL E ACIDEZ TOTAL**

Destas amostras foram feitas as diluições: o material bruto foi diluído em proporções volumétricas de 1:100 e o material tratado com 1:20. E foram preparados para análise de DQO e alcalinidade total (AL) e acidez total (AC).

Para DQO foi utilizada 2,5 mL de amostra adicionada aos reagentes em solução de: dicromato de potássio com sulfato de mercúrio 1,5 mL e ácido sulfúrico com sulfato de prata 3,5 mL, em tubo de ensaio tampado, homogeneizado e levado em bloco digestor (C.O.D. Reactor – modelo 120/60) por 2 horas em temperatura de 150 °C.

Em seguida foram resfriados e levados ao espectrofotômetro (HACH – modelo DR/2010) para leitura de absorbância em 600 nm de comprimento de onda. Os valores de absorbância lidos foram convertidos em DQO pela função determinada anteriormente com os reagentes acima descritos e com solução de hidrogenoftalato de potássio (KHP). HOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, em várias concentrações padrões e conhecidas.

Nas análises de AL, foram utilizados 40 mL da diluição anterior em erlemmeyer, anotados o pH e titulados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,01 N) padronizado até 5,75 para alcalinidade

parcial e até pH 4,3 para alcalinidade total, em seguida essa solução foi acidificada para pH inferior a 3 com auxílio de phmetro Tecnal 3MP.

Para a AC esse material foi levado ao bico de Bunsen para fervura por 2 minutos, resfriado e titulado com NaOH (0,02 N) padronizado, numa primeira etapa sem medição de volume de NaOH até pH 4,0 e em seguida até pH 7,0, com verificação de volume gasto de solução titulante.

O monitoramento através de AL e AC serviu como referência para verificar se o sistema permanecia equilibrado em relação a pH e se havia a possibilidade de assim se manter devido à capacidade de tamponamento, para evitar colapso no crescimento dos microrganismos envolvidos na biodigestão, abaixamento de pH devido às características do substrato ou pela excessiva formação de ácidos voláteis.

### 4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada através de delineamento Fatorial Cruzado 4 x 2 x 4 com teste de comparação das médias pelo método de Tukey, conforme Banzatto (2006). Foi utilizado como ferramenta de cálculo o programa computacional Minitab versão 15.0.

#### Tratamentos aplicados

A tabela 3 apresenta a maneira de aplicação dos tratamentos nos reatores anaeróbios tubulares.

**Tabela 3** Dias de execução, volume, número de repetições e temperatura de operação dos reatores

TRH (d)	Volume (L)	Temperatura (°C)	Repetição
8	0,480	30	4
		35	4
10	0,640	30	4
		35	4
15	0,920	30	4
		35	4
20	1,200	30	4
		35	4
Total de parcelas			36

Os tratamentos executados neste projeto iniciaram com TRH de 20 dias e temperatura de 35 °C, com a redução dos TRHs até 8 dias de TRH; em seguida com os mesmos tempos à temperatura de 30 °C. Os volumes de substrato compatíveis a esses tratamentos foram de 0,480, 0,640, 0,920 e 1,200 litros para TRHs de 8, 10, 15 e 20 dias respectivamente.

Ressalta-se ainda que, neste projeto, as variáveis em questão não são aleatórias, isto é, variáveis Tempos de Retenção Hidráulica e Temperaturas são aplicadas de maneira planejada e escolhida, com seqüência de TRHs em determinadas temperaturas. Sendo assim, estudos estatísticos são realizados com teste de comparações de médias das variáveis respostas, sem análises de variâncias.

#### 4.4 REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL DE ÚNICO

Foram utilizados dois biodigestores anaeróbios os quais eram compostos por tubos de PVC com seção transversal circular de diâmetro interno de 150 mm, com extremidades fechadas por dois tampões próprios para canalizações de esgoto. Em um lado a entrada do material bruto tinha abertura na parte inferior e saída na extremidade oposta com abertura no centro da seção, conforme Figura 5.



**Figura 5** Reatores feitos com tubos de PVC comprimento x largura 1 m x 0,15 m.

A alimentação dos reatores foi manual, realizada lentamente, simulando o momento no qual a massa a ser tratada seria bombeada para o biodigestor após as operações de limpeza no estábulo. A descarga foi realizada por sifonamento, com auxílio de uma pêra de sucção, na mesma quantidade volumétrica da alimentação, com verificação para não reduzir o nível do substrato no reator.

Os reatores foram postos em banho maria para controle de temperatura em 30° e 35° Celsius, através de aquecedor com termostato. No corpo do reator foram instaladas cinco aberturas, com tubos de alumínio de 10 mm de diâmetro para monitoramento do nível do material em estudo e para conduzir o biogás, através de tubulação de plástico siliconado, aos gasômetros.

Os gasômetros de PVC de 20 litros de volume estão apresentados na Figura 6, os quais foram colocados dentro de outro tubo de PVC de 300 mm de diâmetro, usado como guia. Foram instalados sobre estrado de PVC, que teve como função permitir a passagem dos tubos condutores de biogás e as sondas dos termômetros.



**Figura 6** Gasômetros em tubos de PVC d 250 mm no interior de tubos guias de 300 mm de diâmetro interno, sobre estrado de PVC.

Os gasômetros foram confeccionados em tubos de PVC de 250 mm de diâmetro interno, mergulhados em água, numa caixa de água de capacidade de 250 litros, com superfície em óleo de 2 cm de espessura, cuja função era de impedir a dissolução do CO<sub>2</sub> presente na mistura gasosa na água.

O conjunto foi instalado no interior de reservatório de água de capacidade de 250 litros, seguindo técnica de Costa (2005). A Figura 7 apresenta o detalhe dos condutores de gás no reservatório de água e óleo. No interior das campânulas foram instalados termômetros digitais Incoterm.



**Figura 7** Detalhe da tubulação de biogás na abertura da caixa de água e termômetros digitais INCOTERM (precisão 0,1 °C) que monitoram a temperatura do ambiente e do biogás no interior dos gasômetros.

O volume de biogás produzido diariamente foi medido através do deslocamento do cilindro interior e a diferença entre alturas foi multiplicada pela seção transversal de 0,049 m<sup>2</sup>

resultando no volume diário. As leituras foram realizadas em horários pré-determinados com posteriores esvaziamento dos gasômetros, por válvulas de gás.

Os cálculos do volume estudado foram resultantes da transformação do volume de leitura levado às condições normais de temperatura e pressão, 0 °C e 1,0133·10<sup>2</sup> kPa pela Equação 09.

Ao serem consideradas a pressão atmosférica local devido à altitude em 658 m e à pressão exercida pelo peso do gasômetro, tem-se como resultado na pressão absoluta que o volume de biogás sofre no interior do tubo de PVC, calculada pela relação de Reichardt (1990), conforme as Equações 12 e 13.

$$P_{atm} = (101,3 \cdot e^{\frac{H}{8,4}}) \quad (\text{Eq. 12})$$

Para:

$P_{atm}$  – pressão atmosférica local, kPa;

$H$  – altitude em km.

$$P_{gasôm} = P_{atm} + P_{camp} \quad (\text{Eq. 13})$$

Para:

$P_{gasôm}$  – pressão do biogás, em mca;

$P_{atm}$  – pressão atmosférica local, em mca;

$P_{camp}$  – pressão exercida pelo peso da campânula, em mca.

A pressão exercida pelo peso da campânula é de 594,3 Pa e a pressão atmosférica local de 93.667,89 Pa. Assim, volume de biogás produzido, sem considerar a umidade, foi corrigido para as CNTP (condições normais de temperatura e pressão), conforme Aquino et al. (2007) com a aplicação da Equação 09, que foi simplificada para a Equação 14.

$$V_0 = 254,1102 \cdot \frac{V_1}{T_1} \quad (\text{Eq. 14})$$

Para:

$V_0$  – volume de biogás às CNTP, em m<sup>3</sup>;

$V_1$  – volume de biogás nas condições ambientes, em m<sup>3</sup>; e

$T_1$  – temperatura do gás, em K.

Esse volume foi utilizado para verificar a produção de biogás em relação à DQO e SV consumidos.

#### 4.5 ANÁLISE DE BIOGÁS

O biogás foi coletado em embalagens plásticas, comumente utilizadas como bóias do tipo braçadeiras. Logo após a leitura dos volumes diários de produção de biogás as bóias foram instaladas na válvula posicionada no topo da campânula; em seguida foi feita a abertura das mesmas ao mesmo tempo em que se pressionava a válvula existente na bóia.

O gás deslocou-se para a braçadeira por diferença de pressão, inflando-a totalmente; em seguida as válvulas do gasômetro e a da bóia foram fechadas. Depois da coleta o material foi conduzido ao Laboratório de Análise Instrumental da UNIOESTE, Campus de Toledo.

As amostras foram injetadas com seringa de hipodérmica de 100 microlitros, em aparelho de Cromatografia Gasosa da marca Construmaq, fabricado em São Carlos, SP, de coluna empacotada de 1 metro marca HAYESEP-D E GÁS e H<sub>2</sub> como gás de arraste, conforme Figura 8. O equipamento foi previamente preparado até estabilização. A injeção de biogás foi de 10 microlitros.



**Figura 8** Aparelho de Cromatografia gasosa marca Construmaq, para cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR).

O cromatógrafo tem como característica a apresentação de pico do ar, isto é, a mistura de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, como primeiro espigão, em segundo lugar vem o valor do CH<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> ao final. Os pontos de apresentação desses picos variam conforme o tempo transcorrido entre o acionamento do aparelho e a injeção da amostra gasosa.

A amostra foi injetada no vaporizador num fluxo de gás de arraste de H<sub>2</sub> (fase móvel), assim, a mistura desses gases passa por uma coluna empacotada (fase estacionária). Neste momento, os componentes da mistura encontram-se segregados, saem da coluna e passam por um detector de condutividade térmica que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído.

O registro desse sinal em função do tempo é o cromatograma. As substâncias que aparecem são representadas por picos com área proporcional à sua massa. Dessa maneira é possível fazer uma análise quantitativa dos componentes de uma mistura gasosa. Para o equipamento utilizado neste experimento, o cálculo da quantidade do componente foi realizada manualmente pela área do triângulo determinada pelo pico originado da leitura do detector.

O princípio da cromatografia gasosa na verificação da quantidade de massa de uma substância baseia-se na segregação dos componentes de uma amostra por um gás de arraste (fase móvel) numa fase estacionária a coluna empacotada é aquecida até a vaporização da amostra para sensibilizar o detector de condutividade térmica.

Os valores do volume de  $\text{CH}_4$  produzido foram calculados empiricamente pelo volume de biogás produzido multiplicado pela percentagem de metano calculada pela análise cromatográfica, conforme Equação 16.

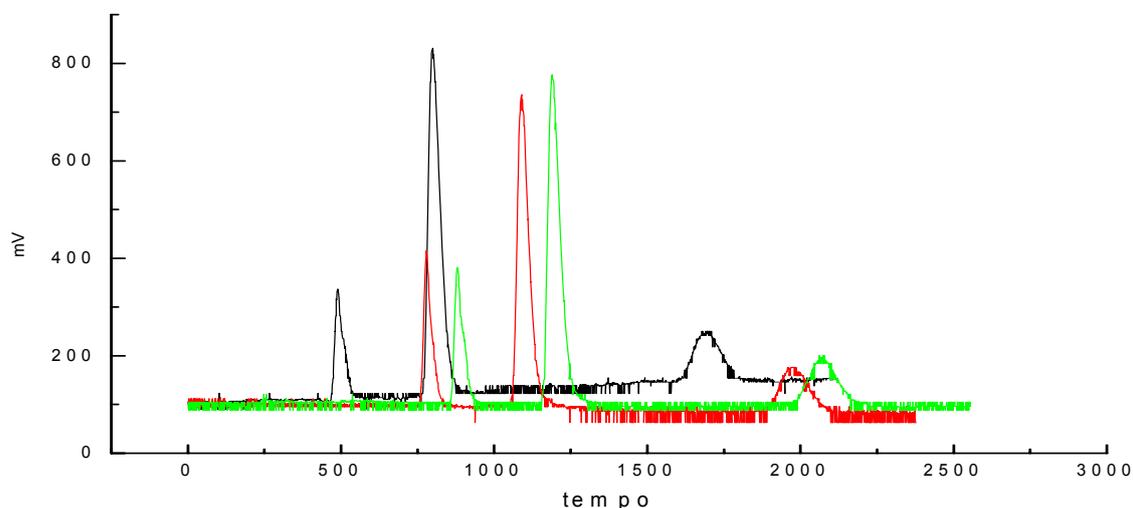
$$V_{\text{CH}_4} = V_{\text{biogás}} \cdot C_{\text{CH}_4} \quad (\text{Eq. 16})$$

Para:

$V_{\text{CH}_4}$  – volume de  $\text{CH}_4$  produzido pelo processo anaeróbio,  $\text{m}^3$ ;

$V_{\text{biogás}}$  – Volume de biogás produzido pelo processo anaeróbio,  $\text{m}^3$ ; e

$C_{\text{CH}_4}$  – Concentração de metano, em %



**Figura 9** Representação gráfica de três amostras de biogás.

Figura 9 representa a análise dos compostos do biogás produzido que o aparelho de cromatografia gasosa delineou em gráfico de linha. As amostras de biogás foram retiradas e analisadas no fim de cada tratamento.

A área abaixo da curva determinada pelo cromatógrafo nos picos fornece as concentrações das substâncias presentes na amostra gasosa que se calcula pela integração

das funções que determinaram os valores desse pico, ou pela área do triângulo determinado pela inclinação da curva daquele pico.

No eixo das abscissas encontra-se o tempo de retenção definido como o tempo transcorrido entre a injeção da amostra e o máximo do pico cromatográfico, medido em segundos. No eixo das ordenadas está representado o valor de variação de voltagem que um circuito de ponte de Wheatstone converteu a variação de resistência elétrica do detector de condutividade térmica em variação de resistência elétrica. Um registrador coleta a informação e gera o cromatograma.

As oscilações na linha base, quando passa apenas o gás de arraste, são os chamados ruídos e podem ser por problemas eletrônicos, impurezas nos gases e no detector.

#### **4.6 FASE DE PARTIDA**

O reator foi abastecido com o material filtrado inicialmente com introdução de um terço do volume útil e adições diárias de 2 litros de substrato até completar 9,6 litros. E após a partida a carga diária média foi de 8.560 miligramas de material orgânico.

Com substrato bovino, a fase de partida nos reatores foi de dez dias. Quando a produção volumétrica de biogás tornou-se estável, sem grandes variações, distintamente de Souza et al. (2005) que definiu tempo de partida superior a 20 dias.

Neste experimento o tempo de partida inferior é explicado pela característica de substrato bovino, pois, durante digestão no rúmen, ocorre elevado crescimento de *Árcheas* metanogênicas e os microrganismos envolvidos na biodigestão anaeróbia estão presentes com atividade elevada na decomposição de partículas pelas hidrólises, pelas acidogeneses, acetogeneses e metanogeneses.

A partida do processo de biodigestão se deu à temperatura de 35 °C, conforme Souza et al. (2005) recomendam em estudo ao utilizarem dejetos de suínos como substrato.

O equilíbrio de produção ocorre no instante que em adições constantes de carga levam a volumes constantes de geração de biogás em mesmas condições de operação, neste ponto o crescimento dos microrganismos ocorre em máxima taxa.

Foi considerada como equilibrada a produção em torno de 6 litros de biogás ao dia, para um fornecimento de 0,480 litro de material bruto, com média de teor de sólidos 45 gramas por litro, decorridos dez dias, mantendo-se esse nível de produção.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DIETA DOS ANIMAIS

A alimentação das vacas que permanecem tempo integral no estábulo está relacionada na Tabela 4. Outros animais que receberam alimentação diferente encontravam-se em piquetes ou mesmo em locais cobertos, tais como, barracões com piso de terra batida, porém sem sistema de captação de dejetos.

**Tabela 4** Parâmetros da mistura de silagem e concentrado fornecida aos animais da Fazenda Iguazu, durante o período do experimento

Parâmetro	Matéria natural	Matéria seca	Parâmetro	Matéria natural	Matéria seca
	%			%	
Umidade	53,14	0	FB	9,29	19,82
MS	46,86	100	FDA	11,29	24,09
PB	7,21	15,38	FDN	20,24	43,20
EE	2,16	4,61	ENN	25,31	54,02
Res. Mineral	2,89	6,16	NDT	32,71	69,81

Data: 13/11/2008. Laboratório de Nutrição Animal do Departamento de Zootecnia, UFPR.

Os valores de composição da Tabela 4 relacionam os teores de nutrientes do concentrado e da mistura de concentrado e volumoso fornecidos aos animais. A mistura tem concentração que favorece a generalidade de matrizes, novilhas, vacas de leite, vacas secas e em pré-parto. As necessidades de cada fase desse regime de produção determinam maior ou menor proporção de volumosos administrados.

Cabe destacar que o volumoso administrado no período do experimento foi silagem de milho com planta inteira em estágio de maturação de grão pastoso a farináceo, em que a espiga apresentasse teores de matéria seca com variações de 45 a 50 por cento, para melhor formação de material compactado e redução de chorume (BELESE et al., 2003).

O líquido escoado na compactação gera perda de nutrientes. Neste contexto, vale informar que maiores teores de matéria seca na silagem levam a maior consumo (de nutrientes) devido a teores menores de ácido voláteis e, portanto, maior produtividade no leite (CRUZ et al., 2009).

As vacas em lactação recebiam complementação alimentar rica em proteína bruta, cálcio, fósforo e elevada matéria seca, conforme está apresentado na Tabela 5

**Tabela 5** Parâmetros do concentrado fornecido aos animais da Fazenda Iguazu, durante o período em que foi coletada a água residuária para o projeto

Parâmetro	%	Parâmetro	%
Umidade 105 °C	10,80	ENN	51,77
Proteína Bruta	19,13	NDT	72,70
Extrato Etéreo	3,53	Cálcio	1,15
Resíduo Mineral	6,22	Fósforo	0,55
Fibra Bruta	8,55		

Data: 13/11/2008.

Laboratório de Nutrição Animal do Departamento de Zootecnia, UFPR.

## 5.2 RELAÇÃO AL/AC E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BRUTO

A relação AL/AC manteve-se indicando um equilíbrio no substrato. Os valores permaneceram entre 3 e 54 indicando boas condições do sustrato. A figura 19 dos anexos apresenta esses dados.

A caracterização do material afluyente ao reator está representada na Tabela 6 com os valores de, C:N e dos macro-nutrientes: nitrogênio, fósforo, potássio e micro-nutrientes: enxofre, cálcio, magnésio, cobre, zinco, manganês, ferro e pH. Os elevados valores de SV mostram grande potencial de produção de biogás e indica que o material é passível de decomposição via microbiológica (COSTA, 2005).

**Tabela 6** Macro e micronutrientes, DQO, ST, SV e relação C:N, existentes no afluyente dos digestores

Parâmetro	mg·L <sup>-1</sup>	Parâmetro	mg·L <sup>-1</sup>	Parâmetro	mg·L <sup>-1</sup>
DQO	18.050	K	2.720	Cu	7,04
ST	42.472	Ca	1.560	Zn	10,96
SV	30.445	Mg	750	Fe	34,40
SF	12.030	S	150	Mn	33,20
N	2.040	C	12.660	B	1,14
P	420	C:N	6,21	pH	7,5

### 5.3 REMOÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS

Os teores médios de ST estão apresentados na Tabela 7, para os tratamentos aplicados, quais sejam 8, 10, 15 e 20 dias de tempo de retenção hidráulica e às temperaturas de 30 e 35 °C.

**Tabela 7** Teores médios e percentuais de remoção de Sólidos Totais determinados no afluente e no efluente aos reatores

TRH	ST							
	Afluente				Efluente			
	g·L <sup>-1</sup>		g·L <sup>-1</sup>		g·L <sup>-1</sup>		%	
	35 °C	30 °C	35 °C	30 °C	35 °C	30 °C	35 °C	30 °C
8	45,350	61,519	34,427	43,826	10,923	17,693	24,086	28,760
10	45,350	61,519	22,5998	29,8095	22,7503	31,7095	50,168	51,544
15	42,472	61,519	14,4383	22,3395	28,0338	39,1795	66,005	63,687
20	42,472	61,519	12,9788	14,6645	29,4933	46,8545	69,443	76,163

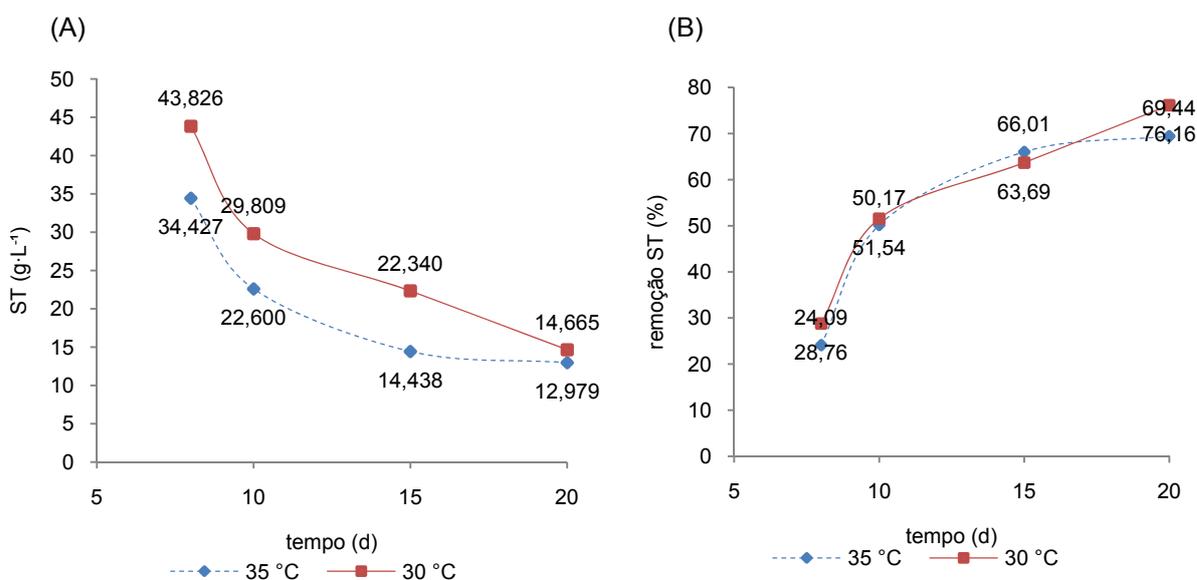
A remoção em 20 dias de TRH e temperatura de 30 °C representa em termos de cargas de ST 22,3392 g·d<sup>-1</sup> num reator de 9,6 litros de volume. É representada por 2,327 kg de ST·m<sup>-3</sup> de reator se considerar a carga a montante de 29,53 kg de ST·m<sup>-3</sup> no afluente.

A Tabela 8 apresenta resultados estatísticos das comparações de médias das remoções de sólidos totais. Os valores com mesmos símbolos não apresentaram diferenças significativas com confiança de 0,95 de significância.

**Tabela 8** Comparação das médias de remoção de ST pelo teste de Tukey

TRH (d)	ST (%)			
	30 °C	Resultado	35°C	Resultado
8	28,763	a1	24,086	a1
10	51,544	a2	50,168	a2
15	63,688	a2 a3	66,005	a3
20	76,163	a3	69,443	a3

Os ensaios realizados com menores TRH resultaram em teores de sólidos totais mais elevados e o aumento desse período de retenção do substrato resultou em diminuição dos sólidos totais na saída do reator. Os referidos valores podem ser observados na Figura 10.



**Figura 10** (A) Teores de Sólidos Totais; (B) Médias da remoção de ST.

As maiores reduções de ST deram-se nos tempos de 20 dias à temperatura de 30 °C de 76,16%, conforme mostra a Figura 10. Os ensaios à temperatura de 35 °C não apresentaram remoções de sólidos totais equivalentes, devido ao fato de terem ocorrido nos meses de temperaturas amenas, com o substrato levado do armazenamento ainda congelado à temperatura ambiente.

As temperaturas locais variaram entre 17,2 até 33 °C na leitura. Assim, em diversos momentos de alimentação o substrato permaneceu com temperatura média inferior à massa no interior do reator. Com a redução da temperatura, os microrganismos diminuíram sua atividade, cosequentemente reduziram as decomposições, até o momento de o afluyente atingir o equilíbrio térmico (AMORIN et al., 2004; CHERNICHARO, 2007).

#### 5.4 REMOÇÃO DE SÓLIDOS VOLÁTEIS

Os teores médios de sólidos voláteis, em porcentagem e em gramas por litro, na entrada e na saída dos reatores estão apresentados na Tabela 9, para os tratamentos aplicados, quais sejam 8, 10, 15 e 20 dias de tempo de retenção hidráulica e às temperaturas de 30 e 35 °C.

**Tabela 9** Teores médios e porcentagem de remoção de SV

TRH	SV							
	Afluente		Efluente		Remoção			
	g·L <sup>-1</sup>		g·L <sup>-1</sup>		g·L <sup>-1</sup>		%	
	35 °C	30 °C	35 °C	30 °C	35 °C	30 °C	35 °C	30 °C
8	30,445	47,693	21,6548	33,262	8,790	14,431	28,872	30,26
10	30,445	47,693	13,387	20,205	17,058	27,489	56,029	57,64
15	32,935	47,693	6,298	13,712	26,637	33,981	80,877	71,24
20	32,935	47,693	5,551	6,569	27,384	41,124	83,146	86,23

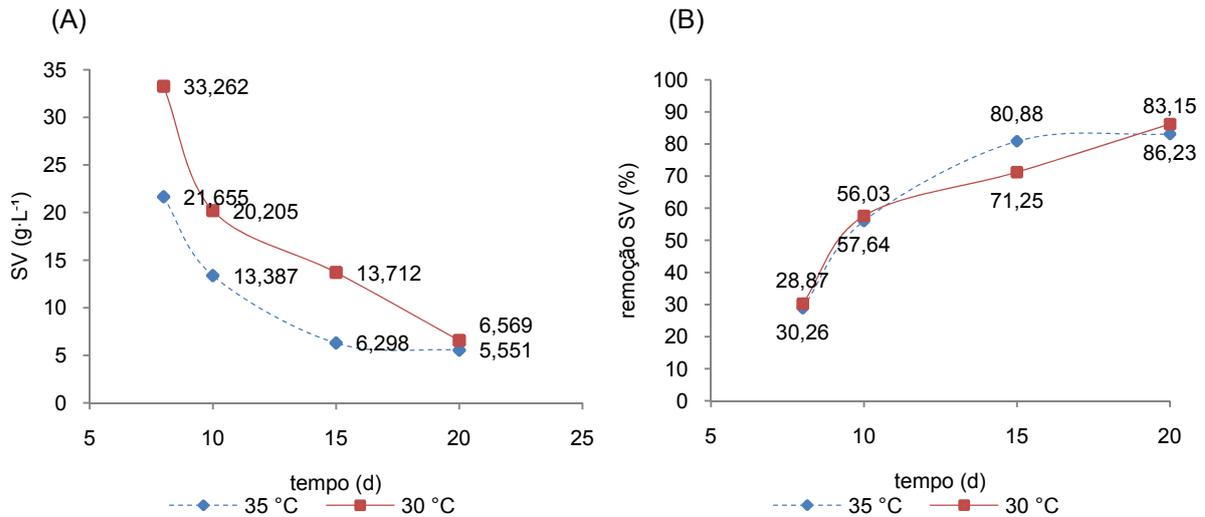
As melhores remoções de SV ocorreram em 20 dias de TRH e temperaturas e 30 °C. Logo os resultados representam uma carga de 19,739 g de ST·d<sup>-1</sup> e, em termos de reator, 2,056 kg·m<sup>-3</sup> de volume útil. Este valor removeu SV de uma carga de 23,85 kg de SV·m<sup>-3</sup> de afluente.

A estatística das médias de remoção de SV encontra-se na Tabela 10 onde os valores com símbolos iguais não apresentaram diferenças significativas ao nível de 0,95 de confiança, com melhor remoção de 86,225% com TRH de 20 dias e temperatura de 30 °C.

**Tabela 10** Comparação de médias de remoção de SV pelo teste de Tukey

TRH (d)	SV			
	30 °C	Resultado	35 °C	Resultado
8	30,258	a1	28,872	a1
10	57,635	a2	56,029	a2
15	71,250	a2	80,877	a3
20	86,225	a3	83,146	a3

Os ensaios de menores TRH resultaram em teores de sólidos voláteis mais elevados e o aumento desse período de retenção do substrato resultou em diminuição dos sólidos totais na saída do reator. Estes valores podem ser observados na Figura 11 (A).



**Figura 11** (A) Teor de sólidos voláteis; (B) Média das remoções de SV.

As maiores reduções de SV deram-se nos tempos de 20 dias à temperatura de 30 °C, Figura 11 (B). A causa dos resultados com temperatura de 35 °C serem de remoção de sólidos totais inferiores deve-se ao fato de os ensaios terem ocorrido nos meses de temperaturas amenas, com o substrato levado do armazenamento ainda congelado à temperatura ambiente.

As temperaturas locais variaram entre 17,2 até 33 °C no instante da leitura, portanto, em diversos momentos de alimentação o substrato permanecia com temperatura média bem inferior à massa no interior do reator. Assim, com a redução da temperatura os microrganismos diminuíram seu crescimento, levando a menores conversões da matéria orgânica, até o momento do afluente atingir o equilíbrio térmico.

A explicação é a mesma dada para o caso dos ST, uma vez que a análise de SV vem em seqüência à análise de ST em uma mesma amostra como foi indicado em Material e Métodos deste estudo.

## 5.5 REMOÇÃO DE DQO

As médias dos valores de DQO verificadas nos ensaios deste experimento estão apresentadas na Tabela 11. Os valores referem-se aos afluentes e efluentes do sistema de tratamento em cada TRH e a respectiva temperatura aplicada ao tratamento.

**Tabela 11** Médias dos valores de DQO afluente e efluente aos reatores anaeróbios e percentual de remoção

TRH	DQO							
	Afluente		Efluente		Remoção			
	g·L <sup>-1</sup>		g·L <sup>-1</sup>		g·L <sup>-1</sup>		%	
	35 °C	30 °C	35 °C	30 °C	35 °C	30 °C	35 °C	30 °C
8	30,288	60,623	14,029	32,736	16,259	27,890	53,68	46,00
10	30,288	60,623	13,152	23,161	17,136	37,465	56,58	61,80
15	21,362	60,623	8,506	19,349	12,856	41,277	60,18	68,08
20	21,362	60,623	4,234	10,124	17,128	50,502	80,18	83,30

As melhores remoções de DQO também foram nos TRH de 20 dias com 80,18 e 83,30% nas temperaturas de 35 e 30 °C respectivamente. Nestes ensaios a carga diária de DQO foi de 10,68 e 30,31 kg de DQO·m<sup>-3</sup> de água residuária bruta, às temperaturas de 30 e 35 °C, respectivamente.

Apesar de esses resultados acompanharem o perfil da remoção de sólidos que devem ter similaridade, porque a DQO está presente nas partículas sólidas solúveis ou suspensas, convém mencionarem-se as dificuldades de realizar os ensaios de DQO, neste estudo DQO total, sem filtração.

As partículas presentes no afluente e no efluente ao reator apresentavam-se insolúveis e de difícil pipetagem. Elas tinham alta densidade e necessitavam de diluições com auxílio de provetas. Esse procedimento diminui a precisão das medidas e podem levar a resultados de baixa precisão. Porém ao serem contornadas tais dificuldades os ensaios chegaram a valores similares aos esperados.

Martin Junior (2004) também reportou as dificuldades em análises de DQOs devido aos variados tamanhos das partículas em suspensão (fibras não digeridas) das amostras mesmos após diluições.

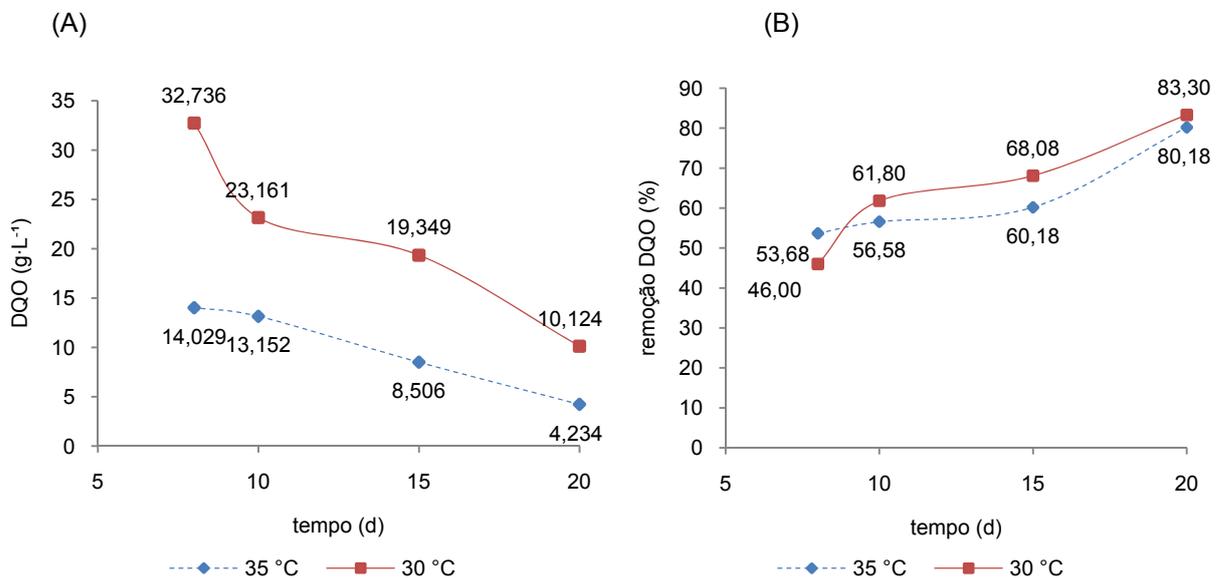
A Tabela 12 apresenta as médias das remoções de DQO, comparadas pelo teste de Tukey, expressas em porcentagem para os fatores tempos de retenção hidráulica em cada um dos níveis de temperatura.

**Tabela 12** Médias da remoção de DQO nos tratamentos, expressas em percentual, comparadas pelo método de Tukey

TRH (d)	DQO (%)			
	30 °C	Resultado	35°C	Resultado
8	46,003	a1	53,682	a1
10	61,796	a2	56,575	a2
15	68,084	a3	60,180	a2
20	83,301	a4	80,184	a3

Com relação às temperaturas de 30 °C os resultados para todos os tempos de detenção hidráulica mostram que as médias diferiram significativamente entre si e a melhor remoção foi de 83,30% com 20 dias. Em 35 °C a melhor remoção foi de 80,18% de DQO diferindo das demais, utilizando o teste de comparação de médias de Tukey com nível de 0,95 de confiança.

A Figura 12 (A) representa os teores de DQO encontrados no efluente e pode-se observar as menores concentrações nos TRH de 20 dias no experimento, sendo 4,234 g·L<sup>-1</sup>, para 30 °C. Esses valores confirmam os resultados de Amaral et al. (2004).



**Figura 12** (A) Concentrações de DQO no efluente; (B) Média das remoções de DQO.

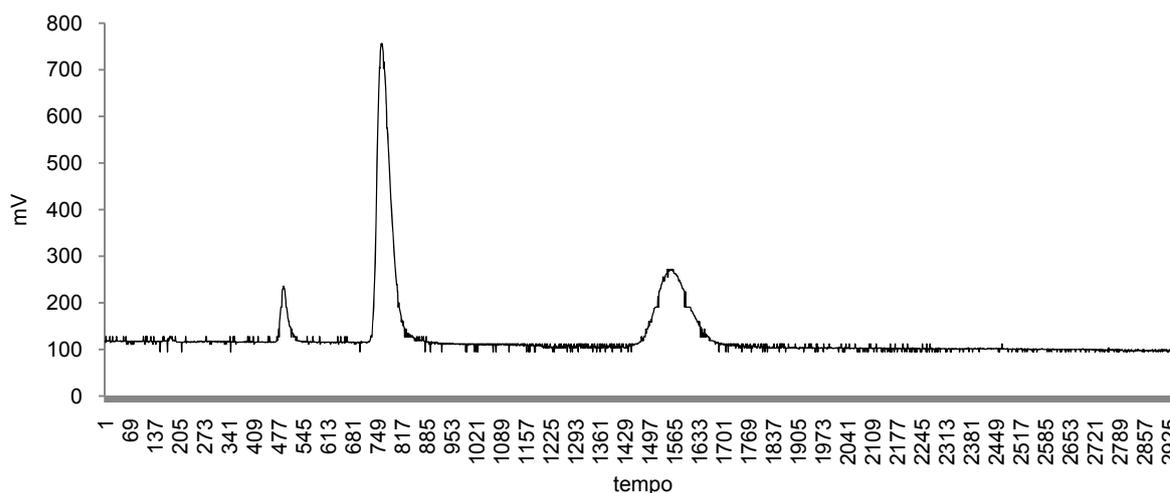
Os tratamentos que apresentaram as melhores reduções de DQO foram aqueles com TRH de 20 dias, nas temperaturas aplicadas de 30 e 35 °C, seguidos dos TRH de 15 dias com temperatura de 30 °C, conforme a Figura 12(B) apresenta.

Estes valores confirmam a necessidade de períodos adequados para o crescimento das *Árcheas* metanogênicas que precisam de 15 dias, pois tempos de retenção inferiores levariam de arrasto no efluente os microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica até  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ .

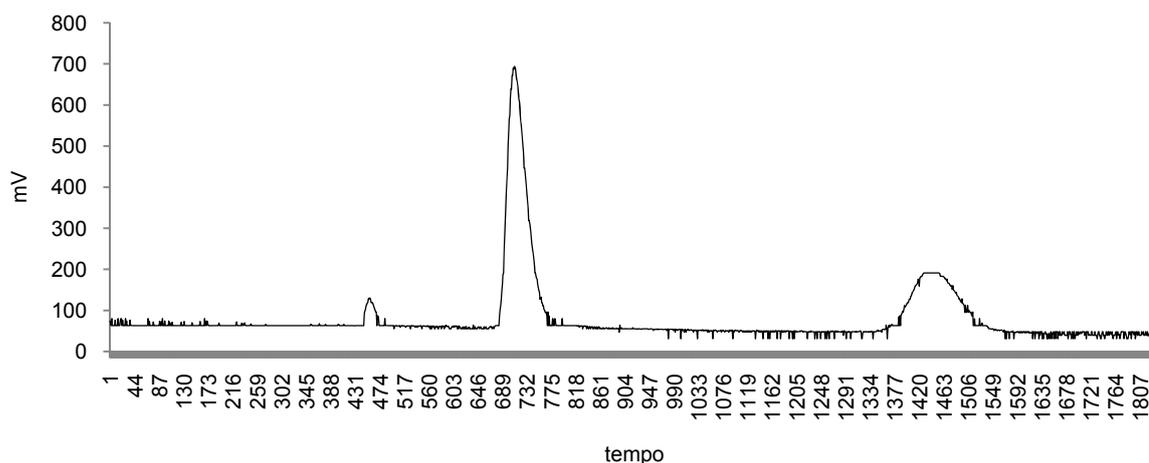
Apesar das cargas elevadas nos tempos de 8 e 10 dias os reatores não apresentaram diminuição do pH. O material afluente apresentou poder tampão suficiente para evitar que acidificasse conforme as análises de alcalinidade e acidez realizadas no decorrer do experimento.

## 5.6 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO BIOGÁS

As análises de biogás produzidos nos ensaios foram levadas ao Laboratório de Análises Instrumentais da UNIOESTE no Campus de Toledo, por aparelho de cromatografia gasosa Construmaq, de coluna empacotada de 1 metro e gás de arraste  $\text{H}_2$ . Os valores encontrados estão apresentados nas Figuras 13 e 14.



**Figura 13** Composição média do biogás do gasômetro A realizada em aparelho de cromatografia gasosa.



**Figura 14** Análise da composição média do biogás do gasômetro B realizada em aparelho de cromatografia gasosa.

A Tabela 13 apresenta os pontos referentes aos picos de cada substância e o valor do volume de biogás na amostra do gasômetro A. Esses pontos correspondem à mistura de ar,  $N_2$  e  $O_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ , na sequência de pontos 488, 759 e 1542.

**Tabela 13** Valores dos picos dos componentes do biogás no gasômetro A, realizados em aparelho de cromatografia gasosa, áreas delimitadas em sua configuração, composição percentual e volume

Gasômetro A	Ponto	Pico	Área	%	Volume ( $\mu$ L)
$CH_4$	759	752	33.423,50	67,42	6,74
$CO_2$	1542	261	13.419,00	27,07	2,71
( $N_2 + O_2$ )	488	228	2.730,00	5,51	0,55
Total			49.572,50	100,00	10,00

O ponto 488 fornece o valor do pico referente ao ar presente na amostra. Esse ar tem participação de 5,51% na mistura injetada no cromatógrafo. O pico de  $CH_4$  de 752 determinou concentração de 67,42% e volume de 6,74 microlitros. O ponto 1542 apresentou pico de 228 e refere-se ao  $CO_2$  da mistura de gases.

As variadas concentrações de ar que foram presentes devem-se às aberturas de monitoramento que aconteceram no reator para verificação periódica do nível do substrato, entrada de ar na coleta do gasômetro e também na retirada da amostra na seringa.

A Tabela 14 apresenta os valores representativos ao gasômetro B. O ponto 452 fornece o valor do pico referente ao ar presente na amostra. O ar com participação de 14,83% na mistura injetada no cromatógrafo é devido aos motivos explicados anteriormente.

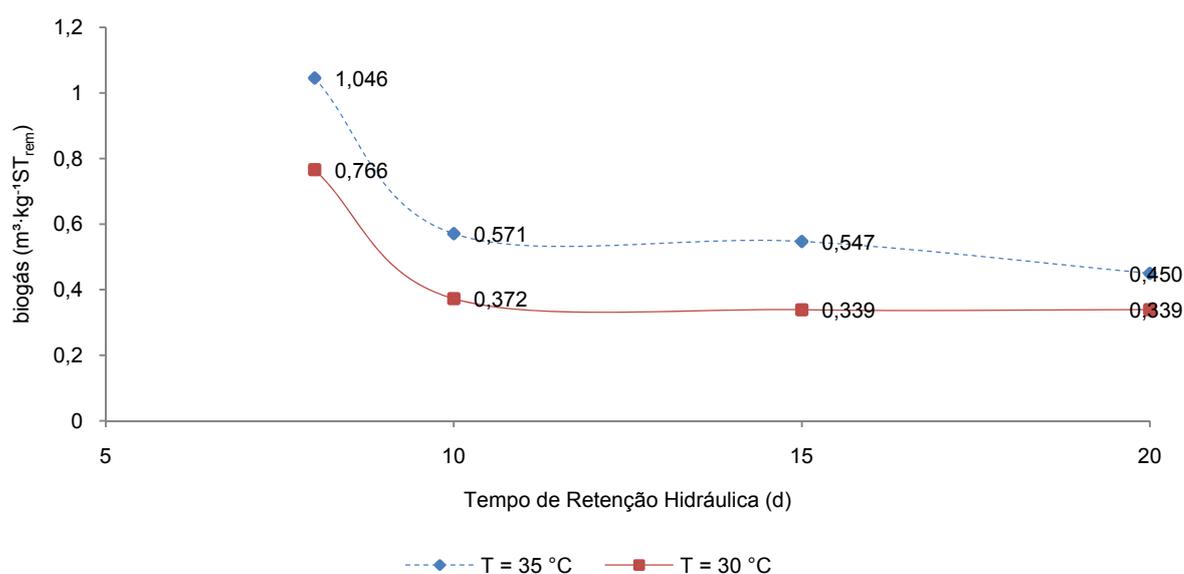
**Tabela 14** Valores dos picos dos componentes do biogás no gasômetro B, realizados em aparelho de cromatografia gasosa, áreas delimitadas em sua configuração, composição percentual e volume

Gasômetro B	Ponto	Pico	Área	%	Volume ( $\mu\text{L}$ )
$\text{CH}_4$	708	690	33.127,50	66,46	6,65
$\text{CO}_2$	1441	181	9.324,00	18,71	1,87
( $\text{N}_2$ e $\text{O}_2$ )	452	118	7.391,00	14,83	1,48
Total			49.842,50	100,00	10,00

O pico de  $\text{CH}_4$  do ponto 708 com a área do triângulo determinou a concentração de 66,46% e volume correspondente de 6,65 microlitros. As concentrações de  $\text{CH}_4$ , expressas em percentual, proporcionam a verificação do volume de metano produzido no experimento.

## 5.7 PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA DE BIOGÁS POR SÓLIDOS TOTAIS REMOVIDOS

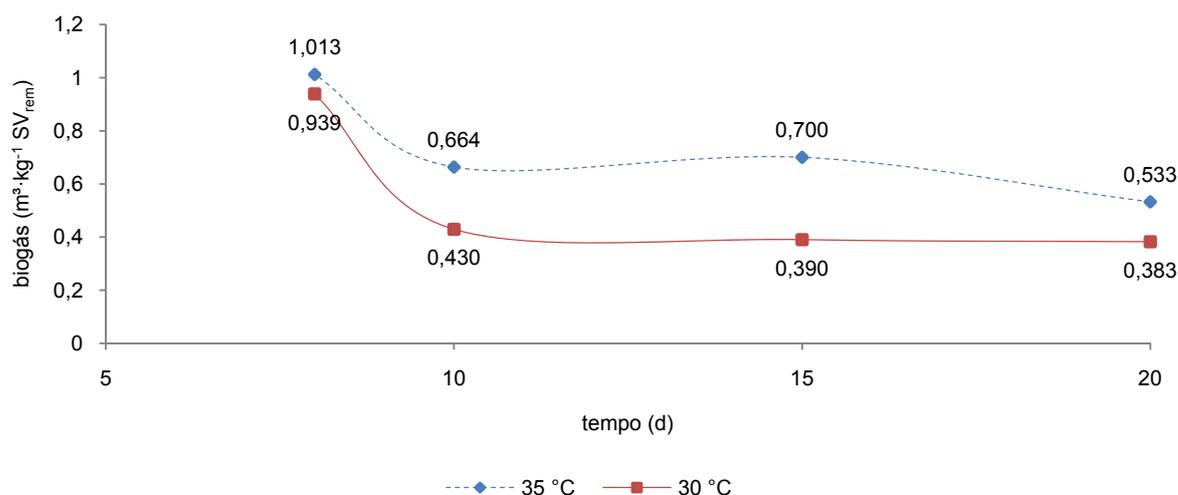
De acordo com a Figura 15, a máxima produção foi de  $1,05 \text{ m}^3$  de  $\text{CH}_4$  por kg de ST removidos, que confirma os resultados de Castro (1998) e Amorin et al. (2004) onde o aumento da carga resulta em aumento da produção de biogás e do teor de  $\text{CH}_4$  contido na mistura gasosa.



**Figura 15** Produção volumétrica de biogás em relação aos Sólidos Totais removidos.

## 5.8 PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA DE BIOGÁS POR SÓLIDOS VOLÁTEIS REMOVIDOS

A Figura 16 apresenta a produção de biogás em relação aos sólidos voláteis removidos do substrato. A máxima produção de 1,01 m<sup>3</sup> de biogás por kg de SV removidos, acompanha os resultados de Castro (1999) e Amorin et al. (2004) onde o aumento da carga resulta em aumento da produção de biogás e do teor de CH<sub>4</sub> contido na mistura gasosa em tratamento com reatores anaeróbios.



**Figura 16** Produção volumétrica de biogás em relação aos Sólidos Voláteis removidos.

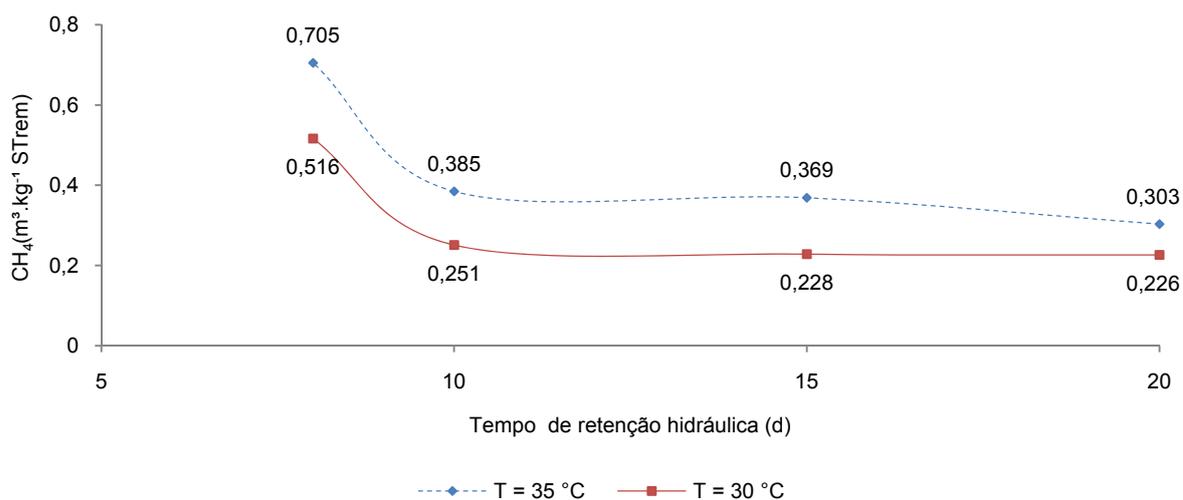
Nestes ensaios o aumento na carga orgânica, através da redução de TRH aumentou a produção volumétrica de biogás em relação aos ST e SV removidos do sistema. Estes valores estão em conformidade com Souza et al. (2005) os quais verificaram que o aumento da carga orgânica elevou a produção volumétrica de biogás em relação aos ST.

As maiores produções de biogás foram de 1,013 e 0,700 m<sup>3</sup> de biogás por kg de SV removidos em TRH de 8 e 15 dias, à temperatura de 35 °C. Em 20 dias de TRH à temperatura de 35 °C a produção foi de 0,533 m<sup>3</sup> de biogás por kg de SV removidos. Esses resultados superam os de Amaral et al. (2004) com 0,487 m<sup>3</sup> de biogás por kg de SV removidos em biodigestor Indiano contínuo com dejetos de bovinos em TRH de 20 dias.

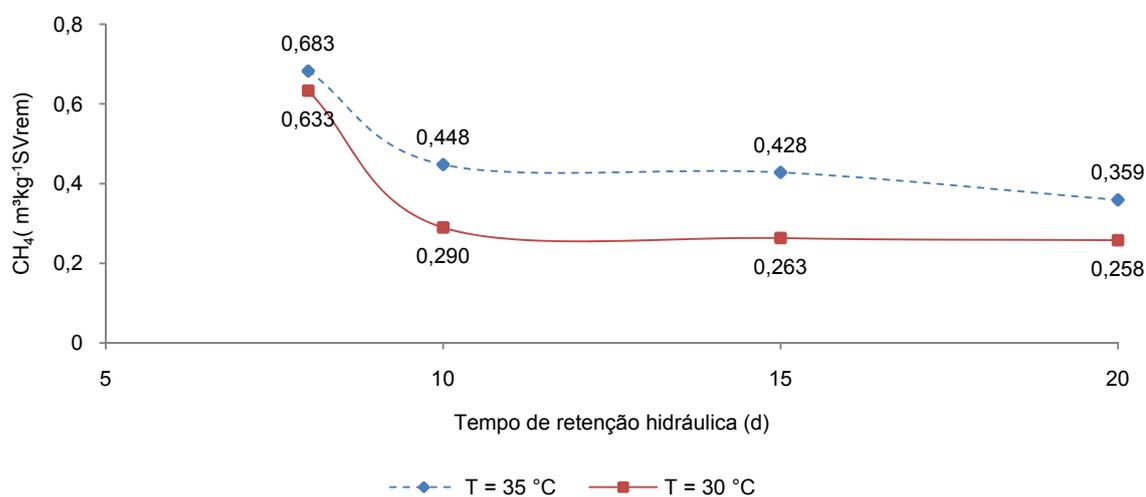
Os valores encontrados podem indicar um tipo de sobre carga no experimento ou simplesmente variações de massa nas cápsulas que foram a temperaturas de 105 °C na estufa. Para contornar problemas como este, sugiro a utilização de um reator para cada tratamento devendo cada tratamento, portanto, ter histórico idêntico.

## 5.9 PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA DE METANO

As amostras de biogás coletadas no término de cada tratamento foram analisadas resultados estão apresentados nas Figuras 17 e 18, para o último tratamento e foram analisadas em 06 de Fevereiro de 2009. As leituras de biogás, sua correção nas CNTP e metano, no período do experimento constam na Tabela 14 dos anexos.



**Figura 17** Produção volumétrica de  $\text{CH}_4$  em relação aos Sólidos Totais removidos.



**Figura 18** Produção volumétrica de  $\text{CH}_4$  em relação aos Sólidos Voláteis removidos.

As produções de  $\text{CH}_4$  acompanham o perfil daquelas de biogás acima e estão representadas com os valores máximos de 0,705 e 0,683  $\text{m}^3$  de  $\text{CH}_4$  por kg de ST e SV removidos em 8 dias de TRH.

Estes resultados foram inferiores aos de Souza et al. (2008) que registrou valores de 1,400  $\text{m}^3$  de  $\text{CH}_4$  por  $\text{m}^3$  de reator, em 10 dias de TRH. Sabendo-se que o volume útil dos

reatores neste experimento eram de 9,600 litros e as maiores produções aos 8 dias de TRH, tem-se uma produção de 1,140 m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> m<sup>3</sup> de reator.

A finalidade do tratamento vai definir o dimensionamento do reator em função da carga de afluente produzida pelas atividades nos processos de produção de leite. Se o objetivo é o de produzir metano, definem-se reatores menores com elevada produção de gás; se o intuito é melhorar a qualidade do efluente; então são necessários biodigestores maiores que permaneçam com o substrato por maiores períodos.

## 6 CONCLUSÕES

O tratamento anaeróbio de água residuária originada em instalações de bovinos leiteiros criados em regime de estabulação permanente e em baias livres mostrou-se eficiente em reatores anaeróbios tubulares de fluxo contínuo.

- 1 Na produção volumétrica de biogás em relação aos sólidos removidos os melhores resultados foram de 1,046 e 1,013 m<sup>3</sup> de biogás por kg de Sólidos Totais e Sólidos Voláteis removidos, com o tempo de retenção hidráulica de oito dias e temperatura do substrato de 35 °C.
- 2 O rendimento de CH<sub>4</sub> no biogás foi de 67,42% em tratamento com carga afluente de 54,42 g de ST·d<sup>-1</sup> e 36,53 g de SV·d<sup>-1</sup> foi de 0,705 e 0,683 m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> por kg de ST e SV removidos no tratamento com temperatura de 35 °C e tempo de retenção hidráulica de oito dias.
- 3 Com relação à redução de Sólidos Totais e Voláteis presentes na água residuária, os melhores resultados foram aqueles com a aplicação de vinte dias de tempo de detenção do substrato em temperaturas de 30 °C, de um montante de 22,34 kg de ST·m<sup>-3</sup> de água residuária e 19,74 kg de SV·m<sup>-3</sup> de efluente bruto. Já sob a forma de percentagem houve a remoção de 76,16 e 86,23% de remoção de sólidos totais e sólidos voláteis respectivamente.
- 4 As melhores remoções de Demanda Química de Oxigênio aos vinte dias de TRH foram 83,30 e 80,18% de DQO removida e temperaturas de 30 e 35 °C, respectivamente.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para estudos posteriores com substratos oriundos da bovinocultura leiteira intensiva sugerem-se:

- 1 Análises de DQO solúvel e DQO particulada, as quais levarão a resultados mais completos das amostras dos afluentes e efluentes ao sistema de tratamento;
- 2 Utilização de um conjunto mínimo de oito reatores idênticos para os tratamentos ocorrerem em biodigestores com mesmo histórico e nas mesmas condições ambientais;
- 3 Armazenamento de todo o material afluente a ser utilizado numa única partida, passando por homogeneização, para padronização das cargas aplicadas; e
- 4 Utilização de um sistema de mistura do substrato para melhorar a decomposição anaeróbia, quebrar crostas e comparar com sistema sem agitação da biomassa e substrato.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA. **Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 20ª edição. 1998. 1325 p.

AMARAL, C. M.C.; AMARAL, L. A.; LUCAS JUNIOR, J.; NASCIMENTO, A. A.; FERREIRA, D. S.; MACHADO, M. R. F. Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, RS, v.34, n.6, p.1897-1902, nov-dez, 2004.

AMORIN, A. C.; JUCAS JUNIOR, J.; RESENDE, K. T. Biodigestão anaeróbia de dejetos de caprinos obtidos nas diferentes estações do ano. **Revista de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Jaboticabal, SP, v.24, n.1, p.16-24, jan-abr 2004.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A.; FORESTI, E.; SANTOS, M. L.F. ; MONTEGGIA, L. O. metodologias para Determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em Lodos Anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, RG, v. 12, N. 2, p. 192-201, abr-jun 2007.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação Agrícola**. 4ª edição. Jaboticabal: FUNEP, 2006. 237 p.

BHATTACHARYA, K.; MISHRA, N. Biodegradability of Dairy Cattle Manure under Dry Anaerobic Fermentation Process, **IE (I) Journal.AG**. v. 84, p. 9-11 June 2003.

BELESE, J. R. F.; ZEOULA, L. M.; CECATO, U.; DIAN, P. H. M.; MARTINS, E. N.; FALCÃO, A. J. S. Avaliação de Cinco Híbridos de Milho (*Zea mays*, L.) em Diferentes Estádios de Maturação Concentrações dos Componentes Estruturais e Correlações. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v.32, n.3, 538-545, 2003.

BEUX, S. **Avaliação do Tratamento de Efluente de abatedouro em Biodigestores Anaeróbios de Duas Fases**. 2005. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2005.

CAMPOS, A. T. Tratamento e Manejo de Dejetos de Bovinos. In. **Sustentabilidade da Atividade Leiteira, Instrução Técnica o Produtor de Leite**. EMBRAPA Gado de Leite, Juiz de Fora, MG, 2f, Outubro, 2001.

CAMPOS, A. T. Tratamento e Manejo de Dejetos de Bovinos. In. **Sustentabilidade da Atividade Leiteira, Instrução Técnica o Produtor de Leite**. EMBRAPA Gado de Leite, Juiz de Fora, MG, 2f, Março, 2006.

CAMPOS, A. T. Entrevista - Tratamento de dejetos de bovinos de leite. **EMBRAPA Gado de Leite**. Juiz de Fora, MG, 17 de Março de 2008. <http://www.cnpqi.embrapa.br>. Acessado em: 20 de abril de 2008.

CAMPOS, A. T.; FERREIRA, W. A.; PACCOLA, A. A.; LUCAS JÚNIOR, J.; ULBANERE, R. C.; CARDOSO, R. M.; CAMPOS, A. T. Tratamento Biológico Aeróbio e Reciclagem de Dejetos de Bovinos em Sistema Intensivo de produção de Leite. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, MG, v.26, n.2, 426-438, Mar-Abr, 2002.

CASTRO, L. R.; CORTEZ, L. A. B. Influência da temperatura no desempenho de biodigestores com esterco bovino. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, v. 2, n. 1, p. 97-102, 1998.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99 p. 4044–4064, 2008.

CHERNICHARO, C. A. DE L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores anaeróbios**. 2ª edição. Editora UFMG. Belo Horizonte, MG. 2007, p. 379.

COLDEBELLA, A.; SOUZA, S. N. M.; SOUZA, J.; KOHELER, A.C. Viabilidade da co-geração de energia elétrica com biogás da bovinocultura de leite. **Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural – AGRENER GD 2006**. Campinas, 2006.

COSTA, M. S. S. DE M. **Caracterização dos dejetos de novilhos superprecoces: reciclagem energética e de nutrientes**. 2005. 126 f. Tese de Doutorado em Agronomia (Energia na Agricultura) UNESP, Botucatu, 2005.

CRUZ, J. C. FILHO, I. A. P.; NETO, M. M. G.; ALBERNAZ, W. M.; FERREIRA, J. J. Qualidade da silagem de milho em função do teor de matéria seca na ocasião da colheita. **Circular Técnica, 112**. Embrapa Milho e Sorgo. Belo Horizonte, MG, p. 65, 2009.

ELAC ALMADA. **Energias Renováveis Aproveitamento de Recursos Endógenos**. Departamento de Estratégia e Gestão Ambiental Sustentável, Almada, PT, jul 2005.

FEIDEN, A.; REICHEL, J.; SCHWAB, J.; SCHWAB, V. Avaliação da eficiência de um biodigestor tubular na produção de biogás a partir de águas residuárias de suinocultura. In: **V Encontro de Energia no Meio Rural e Geração Distribuída - AGRENER GD 2004**, Campinas. Anais do V Encontro de Energia no Meio Rural e Geração Distribuída - AGRENER GD 2004. Campinas: UNICAMP, 2004. v. 1. p. 1-7

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; POZZA, P.C.; NACKE, H.; LAZZERI, D. B.; SELZLEIN, C.; CASTILHA, L.D. Homogeneização e níveis de metais em dejetos provenientes da bovinocultura de leite. **Revista Acta Science Technology**. Maringá, PR, v. 29, n. 2, p. 213-217, 2007.

GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, C.; NIETO-DIEZ, P. P.; LEÓN-COFRECES, C.; GARCÍA-ENCINA, P. A. Solids and nutrients removals from the liquid fraction of swine slurry through screening and flocculation treatment and influence of these processes on anaerobic biodegradability. **Bioresource Technology**, v. 99, 6233-6239 September 2008. [doi:10.1016/j.biortech.2007.12.022](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.022).

GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, C.; LEÓN-COFRECES, C.; GARCÍA-ENCINA P. A. Different pretreatments for increasing the anaerobic biodegradability in swine manure. **Bioresource Technology**, v. 99, 8710-8714, December 2008. [doi:10.1016/j.biortech.2008.04.020](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.020)

HARDOIM, P. C.; GONÇALVES, A. D. M. A. Avaliação do potencial do emprego do biogás nos equipamentos utilizados em sistemas de produção de leite. Universidade Federal de Lavras. Lavras – MG. **Anais: III Encontro Energia no Meio Rural**, 2003.

IBGE. **Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão** Banco de Dados. Estados<sup>@</sup>. Disponível em <http://www.ibge.gov.br>. Acessado em 28 de Janeiro de 2008.

KAPARAJU, P. L. N.; RINTALA, J.A. Effects of solid–liquid separation on recovering Residual methane and nitrogen from digested dairy cow manure. **Bioresource Technology** 99. 120–127. 2008.

KUCZMAN, O. **Tratamento anaeróbio de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase**. 2007. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - UNIOESTE. Cascavel, 2007.

KUCZMAN, O.; TORRES, D. G. B.; DAMASCENO, S.; TAVARES, M. H. F. e ALCANTARA, M. S. Tratamento Anaeróbio de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase. **RAT. Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v. 3, p. 2, 2007.

KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology** [doi:10.1016/j.biortech.2008.10.039](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.10.039), 2008

MACHADO, P. F.; PEREIRA, A. R.; SARRÍES, G. A. Composição do Leite de Tanques de Rebanhos Brasileiros Distribuídos Segundo sua Contagem de Células Somáticas. **Revista Brasileira de Zootecnia**. Viçosa, MG, v. 29, n. 6, p. 1883-1886, Nov-Dez, 2000.

MARTIN JUNIOR, J.H. A Comparison of Dairy Cattle Manure Management with and without Anaerobic Digestion and Biogás Utilization. **Eastern Research Group**, Boston, p. 59, 2004.

MARTINEZ, J.; DABERT, P.; BARRINGTON, S.; BURTON, C. Livestock waste treatment systems for environmental quality, food safety, and sustainability. **Bioresource Technology** [doi:10.1016/j.biortech.2009.02.038](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.038) 2009.

MATOS, A. T. **Curso de Tratamento de Resíduos Agroindustriais**. Departamento de Engenharia Agrícola e Ambiental. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, p. 34, 2005.

MINITAB. **Minitab for Windows. Versão 15.0 PA**, USA: State College: Statistical Software, 2003.

MORAES, L. M.; PAULA JUNIOR, D. R. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de resíduos da bovinocultura e da suinocultura. **Revista de Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 24, n.2, p.445-454, Maio-Agosto. 2004.

PAULA JÚNIOR, D. R. Processos anaeróbios de tratamento: fundamento e aplicações. In: **Seminário de Hidrólise Enzimática de Biomassa**, 4, 1994, Maringá, PR, Anais..., Universidade de Maringá, Maringá. p. 127-40. 1995.

PARAWIRA, W. **Anaerobic Treatment of Agricultural Residues and Wastewater Application of High-Rate Reactors**. 2004, 53 f. Doctoral Dissertation Department of Biotechnology, Lund University, Sweden, 2004.

NENNICH, T. D.; HARRISON, J. H.; VANWIERINGEN, L. M.; MEYER, D.; HEINRICHS, A. J.; WEISS, W. P.; ST-PIERRE, N. R.; KINCAID, R. L.; DAVIDSON, D. L.; BLOCK E. Prediction of Manure and Nutrient Excretion from Dairy Cattle. **Journal Dairy Science**. 3721–3733, 2005.

NEVES, L.; OLIVEIRA, R.; ALVES, M.M. Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1957–1962, 2009.

SEAB Disponível em:  
<http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/aspectos/aspectosdapecuaria141003.pdf> Acessado em 28 de Janeiro de 2008.

REICHARDT, K. . **A Água Em Sistemas Agrícolas**. São Paulo: MANOLE, 1990. 188 p.

RIBEIRO, G. M.; SAMPAIO, A. A. M.; FERNANDES, A. R. M.; HENRIQUE, W.; SUGOHARA, A.; AMORIN, A. C. Efeito da fonte protéica e do processamento físico do concentrado sobre a terminação de bovinos jovens confinados e o impacto ambiental dos dejetos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v.36, n.6, p.2082-2091, 2007.

RICO, J. L.; GARCIA, H.; RICO, C.; TEJERO, I. Characterisation of solid and liquid fractions of dairy manure with regard to their component distribution and methane production. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 971-979, 2007.

SILVA, R. C. de A. **A Pecuária Paranaense em Foco**. SEAB-DERAL. Curitiba, 2003,

SILVA, M. O. S. A. **Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos**. São Paulo: CETESB, 1977. 226p.

SOARES, M.; CASTANHEIRA, E.; COSTA, M.L.; RIBEIRO, C.; PEREIRA, DIAS. **A Digestão no tratamento de efluente de origem bovina: viabilidade em explorações da Beira Litoral e Entre Douro e Minho**. Escola Superior Agrária de Coimbra, Coimbra, Portugal. 2005.

SOUZA, C. F.; LUCAS JÚNIOR, J.; FERREIRA, W. P. M. Biodigestão Anaeróbia de Dejetos de Suínos Sob Efeito de Três Temperaturas e Dois Níveis de Agitação do Substrato – Considerações Sobre a Partida. **Revista de Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.25, n.2, p.530-539, Maio-Ago. 2005.

SOUZA, C. F.; CAMPOS, J. A.; SANTOS, C. R.; BRESSAN, W. S.; MOGAMIS, C. A. Produção Volumétrica de Metano – Dejetos de Suínos. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 1, p. 219-224, jan./fev., 2008.

SU, J. J.; LIU, B. Y.; CHAN, Y. C. Emission of greenhouse gas from livestock waste and wastewater treatment in Taiwan. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 95, p. 253–263, 2003.

SUNG, S.; SANTHA, HARISSHAN. Performance of temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) system treating dairy cattle wastes. **Water Research**. v. 37, p. 1628–1636, 2003.

TESSELE, F. Tratamento otimizado e reúso de águas residuárias visando a sustentabilidade do ambiente. **Instituto de Pesquisas Hidráulicas** - Universidade federal do Rio grande do Sul. RS. 2005.

TIMM, C. D.; OLIVEIRA, D. S. Composição do Leite com Instabilidade da Caseína. **Ciência Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 26(2): p. 259-263, Abr.-Jun. 2006

UMANA, O.; NIKOLAEVA, S.; SANCHES, E.; BORJA, R.; RAPOSO, F. Treatment of screened dairy manure by upflow anaerobic fixed bed reactors packed with waste tyre rubber and a combination of waste tyre rubber and zeolite: Effect of the hydraulic retention time. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7412–7417, 2008.

VARTAK, D. R.; ENGLER, C. R.; RICKE, S. C. Attached-film media performance in psychrophilic anaerobic treatment of dairy cattle wastewater. **D. R. Bioresource Technology**, v. 62, p. 79-84, 1997.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Princípios básicos do tratamento de esgotos**. 6ª impressão. 1ª edição. Belo Horizonte: UFMG, 1996. 211 p.

WARD, A. J.; HOBBS, P.J.; HOLLIMAN, P. J.; JONES, D. L. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, v. 99 p. 7928–7940, 2008.

WILKIE, A. C.; CASTRO, H. F.; CUBINSKI, K. R.; OWENS, J. M.; YAN, S. C. Fixed-film Anaerobic Digestion of Flushed Dairy Manure after Primary Treatment: Wastewater Production and Characterisation. **Biosystems Engineering**, v. 89, n.4, p. 457–471, 2004.

XAVIER, C. A. N.; LUCAS JUNIOR, J.; SANTOS, T. M. B. Produção total de biogás por dejetos de bovinos leiteiros com uso de inoculo em diferentes épocas do ano. **X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação**. Universidade do Vale do Paraíba, 2006.

**9 ANEXOS**

**Tabela 15** Leituras de Biogás, volume corrigido e volume de CH<sub>4</sub> produzido

Data	Va	Temperatura (°C)			Biogás medido (L)		Biogás corrigido (L)		Média (L)	CH <sub>4</sub> (L)	CH <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> )
		Amb.	TA	TB	gA	gB	gA	gB			
12/09/2008	1,000	19,5	22	23,2							
12/09/2008	0,500	20,8	22	21,1	6,309	6,309	5,829	5,821	5,825	3,927	3,93E-03
13/09/2008	-	19	20,7	19,9							
13/09/2008	0,480	19,1	20	19,2	6,839	7,016	6,352	6,534	6,443	4,344	4,34E-03
14/09/2008	-	15,9	17,8	17							
14/09/2008	0,480	22,9	21,4	20,9	6,945	6,468	6,473	6,043	6,258	4,219	4,22E-03
15/09/2008	-	16,3	17,7	16,9							
15/09/2008	0,480	23	21,5	21,1	6,751	5,514	6,296	5,154	5,725	3,860	3,86E-03
16/09/2008	-	17,4	18,2	17,5							
16/09/2008	0,480	22,3	18,2	17,5	6,538	5,425	6,120	5,090	5,605	3,779	3,78E-03
17/09/2008	-	18,6	19,2	18,7							
17/09/2008	0,480	25,6	23,5	23,1	5,779	5,248	5,358	4,876	5,117	3,450	3,45E-03
18/09/2008	-	19,2	19,9	19,3							
18/09/2008	0,480	25,1	23,3	22,9	6,044	4,860	5,601	4,515	5,058	3,410	3,41E-03
19/09/2008	-	18,1	19,4	18,9							
19/09/2008	0,480	23,2	21,7	22,1	5,549	5,248	5,158	4,880	5,019	3,384	3,38E-03
20/09/2008	-	19,2	19,1	19,8							
20/09/2008	0,480	19,1	18,9	19,5	4,277	4,630	3,992	4,312	4,152	2,799	2,80E-03
21/09/2008	-	16,9	17,3	18							
21/09/2008	0,480	20	18,8	19,5	5,514	4,983	5,163	4,656	4,910	3,310	3,31E-03
22/09/2008	-	14,3	15,1	15,6							
22/09/2008	0,480	21,2	19,6	19,2	5,690	5,160	5,362	4,860	5,111	3,446	3,45E-03
23/09/2008	-	15,9	16,5	15,9							
23/09/2008	0,480	23,6	21,1	20,7	6,839	6,044	6,401	5,665	6,033	4,068	4,07E-03
24/09/2008	-	17,8	18	17,4							
24/09/2008	0,480	24,8	22,7	22,1	6,839	5,514	6,383	5,150	5,767	3,888	3,89E-03
25/09/2008	-	19,6	19,4	19							
25/09/2008	0,480	23,3	22,4	21,7	7,016	5,690	6,512	5,293	5,902	3,979	3,98E-03
26/09/2008	-	19,9	20,4	19,8							
26/09/2008	0,480	27,2	25	24,3	5,779	5,072	5,337	4,693	5,015	3,381	3,38E-03
27/09/2008	-	20,5	20,8	20,5							
27/09/2008	0,480	25,3	24,5	23,8	7,281	5,938	6,723	5,490	6,106	4,117	4,12E-03
28/09/2008	-	19,6	20,7	20,1							
28/09/2008	0,480	25,9	24,8	24,2	6,715	6,044	6,193	5,583	5,888	3,970	3,97E-03
29/09/2008	-	20,4	21	20,5							
29/09/2008	0,480	19,2	20,3	19,7	7,245	6,185	6,723	5,750	6,236	4,204	4,20E-03
30/09/2008	-	18,7	18,7	19,3							
30/09/2008	0,480	24	22,5	21,9	3,923	3,888	3,650	3,615	3,632	2,449	2,45E-03
01:10/2008	-	20,8	20,7	20,1							
01/10/2008	0,480	22,9	22,2	21,5	6,362	5,602	5,894	5,201	5,547	3,740	3,74E-03
02/10/2008	-	20,4	20	20,5							
02/10/2008	0,480	25,6	24,1	23,4	6,927	6,503	6,409	6,016	6,213	4,189	4,19E-03

Tabela 15 Continuação

03/10/2008	-	20	20,8	20,4							
03/10/2008	0,480	22,4	23,7	22,9	7,104	5,514	6,561	5,103	5,832	3,932	3,93E-03
04/10/2008	-	21,4	21,6	21							
04/10/2008	0,480	20,4	20,9	20,3	8,058	6,821	7,463	6,330	6,896	4,649	4,65E-03
05/10/2008	-	19,3	20	19,3							
05/10/2008	0,480	21,2	20,9	20,2	7,669	6,026	7,125	5,611	6,368	4,293	4,29E-03
06/10/2008	-	17,9	18,9	18,2							
06/10/2008	0,480	22,7	21,6	21,1	6,538	5,496	6,084	5,125	5,604	3,779	3,78E-03
07/10/2008	-	18,4	19,1	18,3							
07/10/2008	0,480	26,7	24,8	23,7	6,468	6,468	5,991	6,010	6,001	4,046	4,05E-03
08/10/2008	-	19,9	19,2	18,1							
08/10/2008	0,640	22,1	21,8	21,2	7,298	6,927	6,774	6,446	6,610	4,457	4,46E-03
09/10/2008	-	17,2	19	18,1							
09/10/2008	0,640	24,3	22,8	22,4	7,122	6,662	6,601	6,186	6,394	4,311	4,31E-03
10/10/2008	-	19	19,7	19,1							
10/10/2008		28	24,9	24,4							
10/10/2008	0,640	25,2	24,3	23,6	9,861	9,843	9,104	9,105	9,104	6,138	6,14E-03
11/10/2008	-	20,9	28	28,7							
11/10/2008	0,640	24,1	24,1	24,3							
11/10/2008		23,3	23,4	22,2	9,065	8,977	8,258	8,171	8,214	5,538	5,54E-03
12/10/2008	-	19,4	20,6	20							
12/10/2008		28,2	25,9	24,8							
12/10/2008		26,7	25,5	24,9	8,977	8,889	8,279	8,217	8,248	5,561	5,56E-03
13/10/2008	0,640	23,5	23,6	22,7							
13/10/2008		31	27,4	27,7							
13/10/2008		28	27,1	26,4	15,498	13,801	14,139	12,613	13,376	9,018	9,02E-03
14/10/2008	0,640	24,5	25,2	24,4							
14/10/2008		28	27,4	26,9							
14/10/2008		27,7	27,2	26,5							
14/10/2008		25,5	26	25,1	11,822	11,752	10,765	10,727	10,746	7,245	7,24E-03
15/10/2008	0,640	24	25	24,5							
15/10/2008		31,2	28,3	28,3							
15/10/2008	-	33,3	25,6	26,6	8,147	9,242	7,413	8,403	7,908	5,331	5,33E-03
16/10/2008	0,640	25	25,6	24,7							
16/10/2008	-	26	26	25,2							
16/10/2008		224	24,3	23,8	11,946	11,575	10,918	10,604	10,761	7,255	7,26E-03
17/10/2008	0,640	23	24	23,2							
17/10/2008	-	25	25	25							
17/10/2008		23	22,9	22	10,833	10,568	9,940	9,713	9,826	6,625	6,62E-03
18/10/2008	0,640	21,3	21,8	22,4							
18/10/2008	-	23,3	23,2	22,5	9,649	9,401	8,898	8,673	8,786	5,923	5,92E-03
19/10/2008	0,640	20	21,6	20,8							
19/10/2008	-	27,5	25	25,3	7,387	9,101	6,802	8,387	7,595	5,120	5,12E-03
20/10/2008	0,640	21,3	22	21,1							
20/10/2008	-	27,5	25,9	25,2	7,722	8,253	7,107	7,609	7,358	4,961	4,96E-03

Tabela 15 Continuação

21/10/2008	0,640	22,4	21,1	22,6							
21/10/2008	-	27,5	26	26							
21/10/2008		25,7	25,6	24,8	15,869	15,251	14,586	13,994	14,290	9,634	9,63E-03
22/10/2008	0,640	22,2	23,5	22,7							
22/10/2008	-	24	24,2	23,4	5,694	5,514	5,232	5,079	5,155	3,476	3,48E-03
23/10/2008	0,640	28,3	28,3	25,4	9,670	12,617	8,748	11,526	10,137	6,834	6,83E-03
24/10/2008	0,650										
24/10/2008					0,000	0,000	0,000	0,000			
25/10/2008	0,650										
25/10/2008					0,000	0,000	0,000	0,000			
26/10/2008	0,650	28,6	27,9	27,2							
26/10/2008		24	27,8	26,5	9,572	10,308	8,672	9,365	9,018	6,080	6,08E-03
27/10/2008	0,700	23,8	25,8	24,3							
27/10/2008		28	26,9	26,1	11,045	11,879	10,063	10,866	10,465	7,055	7,06E-03
28/10/2008											
28/10/2008					0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00E+00
29/10/2008											
29/10/2008					0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00E+00
30/10/2008											
30/10/2008					0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00E+00
31/10/2008											
31/10/2008					0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00E+00
01/11/2008											
01/11/2008					0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00E+00
02/11/2008											
02/11/2008					0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00E+00
03/11/2008											
03/11/2008					0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00E+00
04/11/2008											
04/11/2008		29,6	28	27,1	4,712	4,271	4,267	3,879	4,073	2,746	2,75E-03
05/11/2008	0,960	24,9	25	24,3							
05/11/2008		22,5	23,1	22,4	25,722	25,231	23,590	23,190	23,390	15,769	1,58E-02
06/11/2008	0,960	20,6	21,3	20,7							
06/11/2008		21,3	21,6	20,9	26,851	20,568	24,857	19,082	21,970	14,812	1,48E-02
07/11/2008	0,960	20,1	20,6	20							
07/11/2008		24,8	25	24,1	23,169	18,261	21,366	16,888	19,127	12,895	1,29E-02
08/11/2008	0,960	22,6	21,8	22,6							
08/11/2008		28,1	27,1	26,4	16,248	14,186	14,904	13,010	13,957	9,410	9,41E-03
09/11/2008	0,960	25	25	24,2							
09/11/2008		25,7	25,2	24,4	11,781	10,505	10,772	9,631	10,202	6,878	6,88E-03
10/11/2008	0,960	22,5	23,1	22,3							
10/11/2008		25,2	26,4	25,9	12,861	11,585	11,774	10,626	11,200	7,551	7,55E-03
11/11/2008	0,960										
11/11/2008		22,2	22,8	22	6,234	5,792	5,745	5,352	5,548	3,741	3,74E-03

**Tabela 15** Continuação

12/11/2008	0,960											
12/11/2008					0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00E+00
13/11/2008	0,960	19,8	20,4	19,8								
13/11/2008		25,7	24,3	23,7	16,052	16,984	14,841	15,740	15,290	10,309		1,03E-02
14/11/2008	0,960	21,4	21,5	20,8								
14/11/2008		28,6	26,9	26,4	10,897	12,665	10,003	11,637	10,820	7,295		7,29E-03
15/11/2008	0,960	23,4	23,5	22,8								
15/11/2008		30,2	28,6	28,1	14,726	16,297	13,435	14,881	14,158	9,545		9,55E-03
16/11/2008	0,960	24	24,4	23,7								
16/11/2008		27,5	26,9	26,1	12,615	14,530	11,530	13,305	12,418	8,372		8,37E-03
17/11/2008	0,960	21,2	22,6	21,9								
17/11/2008		27,3	26,2	25,8	9,130	13,254	8,357	12,155	10,256	6,915		6,91E-03
18/11/2008	-	22,3	23	22,5								
18/11/2008	0,960				5,203	6,087	4,792	5,615	5,203	3,508		3,51E-03
19/11/2008		21,7	22,7	22,1								
19/11/2008	0,960	26,7	25,3	24,9	11,585	14,677	10,628	13,487	12,058	8,129		8,13E-03
20/11/2008		20,9	21,9	21,4								
20/11/2008	0,960	24,6	23,9	23,2	12,615	15,266	11,628	14,098	12,863	8,672		8,67E-03
21/11/2008		20,6	21,2	20,6								
21/11/2008	0,960	24,5	23	23,8	13,008	13,205	12,023	12,221	12,122	8,173		8,17E-03
22/11/2008		20,6	20,4	21,1								
22/11/2008	0,960	26,5	25	24,5	9,130	9,032	8,417	8,311	8,364	5,639		5,64E-03
23/11/2008		21,4	21,8	21,3								
23/11/2008	1,200	28,3	26,8	26,2	9,523	10,603	8,732	9,732	9,232	6,224		6,22E-03
24/11/2008		22,7	23,2	22,4								
24/11/2008	1,200	28,8	27,5	27,3	14,039	16,248	12,826	14,884	13,855	9,341		9,34E-03
25/11/2008	-	22,6	23,6	22,6								
25/11/2008	1,200	30,5	29	28,3	14,530	17,132	13,249	15,666	14,458	9,747		9,75E-03
27/11/2008	-	24	36	24,9								
26/11/2008	1,200	24,3	25,1	24,3	16,346	19,340	14,700	17,717	16,209	10,928		1,09E-02
27/11/2008	-	29,3	28,1	27,7								
27/11/2008	1,200				5,743	6,480	5,199	5,874	5,536	3,733		3,73E-03
28/11/2008	-	24	24,8	24								
28/11/2008	1,200	28,9	27,9	27,4	14,481	16,101	13,196	14,702	13,949	9,404		9,40E-03
29/11/2008	-	23,6	24,5	23,9								
29/11/2008	1,200	28,9	28	27,4	15,708	17,475	14,326	15,973	15,149	10,214		1,02E-02
30/11/2008	-	24,6	25,2	24,5								
30/11/2008	1,200	30	28,6	28,1	13,155	13,205	11,963	12,033	11,998	8,089		8,09E-03
01/12/2008	-	26	26,4	25,7								
01/12/2008	1,200	31,2	30,1	29,5	14,972	16,395	13,558	14,879	14,218	9,586		9,59E-03
02/12/2008	-	24	25,3	24,4								
02/12/2008	1,200	26	25,9	25,3	13,499	15,364	12,324	14,063	13,194	8,895		8,90E-03
03/12/2008	-	20,4	21,7	21								
03/12/2008	0,480	25	24	23,6	13,745	16,493	12,676	15,245	13,961	9,412		9,41E-03



**Tabela 15** Continuação

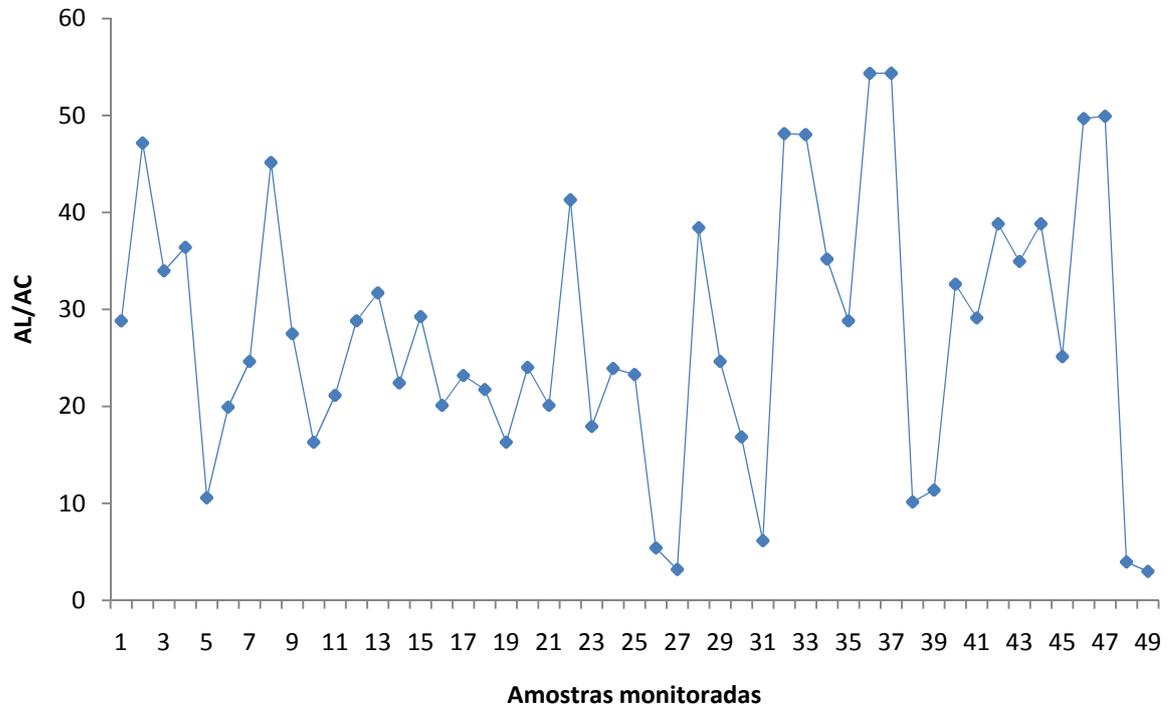
27/12/2008	0,640	29,2	27,7	28,4							
27/12/2008	-				7,314	6,970	6,630	6,304	6,467	4,360	4,36E-03
28/12/2008	0,640	30	28,3	28,9							
28/12/2008	-				7,412	8,688	6,706	7,845	7,275	4,905	4,90E-03
29/12/2008	0,640	30,80	29,3	29,9							
29/12/2008	-				8,688	8,688	7,834	7,819	7,826	5,277	5,28E-03
30/12/2008	0,640	31,2	29,4	30,1							
30/12/2008	-				8,688	8,394	7,832	7,549	7,690	5,185	5,18E-03
31/12/2008	0,640	33,2	30,6	31,3							
31/12/2008	-				9,081	8,394	8,153	7,519	7,836	5,283	5,28E-03
01/01/2009	0,640	27,8	26,6	27,3							
01/01/2009	-				10,161	9,278	9,245	8,421	8,833	5,955	5,96E-03
02/01/2009	0,640	24,6	24,2	24,8							
02/01/2009	-				10,652	9,425	9,769	8,627	9,198	6,201	6,20E-03
03/01/2009	0,640	24,9	23,8	24,4							
03/01/2009	-				10,063	9,670	9,242	8,863	9,052	6,103	6,10E-03
04/01/2009	0,640	22,8	21,9	22,5							
04/01/2009	-				10,161	9,916	9,392	9,146	9,269	6,249	6,25E-03
05/01/2009	0,640	24	22,4	23,1							
05/01/2009	-				10,897	9,425	10,055	8,676	9,366	6,314	6,31E-03
06/01/2009	0,640	20	19,6	20,2							
06/01/2009	-	26,4	24,5	25	11,437	9,523	10,585	8,800	9,693	6,535	6,53E-03
07/01/2009	0,640	28	26,1	26,6							
07/01/2009	-				9,130	8,836	8,321	8,039	8,180	5,515	5,51E-03
08/01/2009	0,640	30,5	28,5	28,9							
08/01/2009	-				10,652	10,112	9,630	9,130	9,380	6,324	6,32E-03
09/01/2009	0,640	29,9	28,6	29,2							
09/01/2009	-				11,634	10,652	10,514	9,608	10,061	6,783	6,78E-03
10/01/2009	0,640	26,5	25,8	26,5							
10/01/2009	-				11,143	10,161	10,165	9,248	9,706	6,544	6,54E-03
11/01/2009	0,640	28,2	26,8	27,3							
11/01/2009	-				11,143	10,161	10,131	9,223	9,677	6,524	6,52E-03
12/01/2009	0,640	30,1	28,4	29,2							
12/01/2009	-				13,352	12,370	12,075	11,157	11,616	7,832	7,83E-03
13/01/2009	0,640	23,7	23,5	24,3							
13/01/2009	-				11,241	9,916	10,334	9,091	9,713	6,548	6,55E-03
14/01/2009	0,640	28,2	26,9	27,5							
14/01/2009	-				10,063	8,688	9,146	7,881	8,514	5,740	5,74E-03
15/01/2009	0,640	7,4	26,2	26,8	9,179	9,425	8,363	8,569	8,466	5,708	5,71E-03
15/01/2009	-										
16/01/2009	0,640	24,8	24	24,7	9,670	8,983	8,875	8,225	8,550	5,764	5,76E-03
16/01/2009	-										
17/01/2009	0,640	27,7	28	28,1							
17/01/2009	-				10,799	10,407	9,779	9,421	9,600	6,472	6,47E-03

**Tabela 15** Continuação

18/01/2009	0,640	25,1	24,1	24,9							
18/01/2009	-				11,879	10,112	10,899	9,252	10,076	6,793	6,79E-03
19/01/2009	0,640	25,3	24,1	24,7							
19/01/2009	-				11,143	9,081	10,223	8,315	9,269	6,249	6,25E-03
20/01/2009	0,640	27,9	26,2	26,7							
20/01/2009	-				9,916	9,425	9,033	8,572	8,803	5,935	5,93E-03
21/01/2009	0,960										
21/01/2009	-				0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00E+00
22/01/2009	0,960	28,8	26,8	27,1							
22/01/2009	-				12,125	12,026	11,024	10,923	10,974	7,398	7,40E-03
23/01/2009	0,960	27,7	26,1	26,8							
23/01/2009	-				14,383	13,401	13,107	12,184	12,646	8,526	8,53E-03
24/01/2009	0,960	29,7	27,4	27,8							
24/01/2009	-				11,437	10,259	10,378	9,297	9,837	6,632	6,63E-03
25/01/2009	0,960	29,8	28,5	28,1							
25/01/2009	-				13,401	11,143	12,115	10,087	11,101	7,484	7,48E-03
26/01/2009	0,960	29,3	27,9	28,4							
26/01/2009	-				14,579	12,370	13,207	11,187	12,197	8,223	8,22E-03
27/01/2009	0,960	29,7	28,1	28,6							
27/01/2009	-				12,615	11,143	11,420	10,071	10,745	7,245	7,24E-03
28/01/2009	0,960	27,2	26,2	26,8							
28/01/2009	-				13,843	13,106	12,611	11,916	12,264	8,268	8,27E-03
29/01/2009	0,960	28,2	26,7	27,3							
29/01/2009	-				13,106	12,861	11,920	11,674	11,797	7,953	7,95E-03
30/01/2009	0,960	30,2	28,3	28,7							
30/01/2009	-				12,125	11,928	10,969	10,777	10,873	7,330	7,33E-03
31/01/2009	0,960	28,2	26,7	27,3							
31/01/2009	-				13,106	12,861	11,920	11,674	11,797	7,953	7,95E-03
01/02/2009	1,200	32	29,6	30,1							
01/02/2009	-				13,843	12,861	12,469	11,566	12,018	8,102	8,10E-03
02/02/2009	1,200	28,4	27,6	28,2							
02/02/2009	-				11,143	10,652	10,104	9,640	9,872	6,656	6,66E-03
03/02/2009	1,200	23	23,6	24,5							
03/02/2009	-				5,252	5,252	4,827	4,812	4,820	3,249	3,25E-03
04/02/2009	1,200	25	24,4	24,9							
04/02/2009	-				11,094	10,161	10,168	9,297	9,733	6,562	6,56E-03
05/02/2009	1,200	30	25,4	26							
05/02/2009	-				12,419	11,437	11,344	10,427	10,886	7,339	7,34E-03
06/02/2009	1,200	24,9	24,8	25,5	13,352	10,947	12,221	9,996	11,108	7,489	7,49E-03
06/02/2009	-										
07/02/2009	1,200	25,7	24,9	25,6	16,297	15,070	14,912	13,757	14,334	9,664	9,66E-03
07/02/2009	-										
08/02/2009	1,200	29	27,7	27,9							
08/02/2009	-				18,506	17,524	16,775	15,875	16,325	11,006	1,10E-02
09/02/2009	1,200	29,6	28,6	28,9							
09/02/2009	-				13,106	12,861	11,845	11,612	11,728	7,907	7,91E-03

**Tabela 15** Continuação

10/02/2009	1,200	24,9	24,7	25,5							
10/02/2009	-				12,615	12,615	11,551	11,520	11,535	7,777	7,78E-03
11/02/2009	1,200	26,8	25,8	26,3							
11/02/2009	-				17,279	17,033	15,762	15,513	15,637	10,543	1,05E-02

**Figura 19** Relação Alcalinidade total e Acidez total do substrato em estudo.